

## ANÁLISE DE PRODUTOS QUÍMICOS E DE ENERGIA

# ESPECIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS CLORADOS EM REFORMADO USANDO O GC/Q-TOF AGILENT 7200

Soluções para seus negócios analíticos  
Programas de aplicações e mercados

### Autores

*Frank David, Bart Tienpont  
e Pat Sandra*

Instituto de pesquisas para  
cromatografia, Kortrijk, Bélgica

*Fabien Chainet, Michel Thomas  
e Eric Lemaire*

IFP Energies Nouvelles, Solaize, França

*Sofia Nieto*

Agilent Technologies, Santa Clara, EUA

### RESUMO

A presença de cloro em produtos de petróleo pode causar danos ao equipamento e aos processos de refinação. Além da determinação de cloro total, técnicas de hifenização são necessárias para identificar e quantificar as diferentes espécies cloradas. A especificação de hidrocarbonetos clorados em reformado foi realizada usando o espectrômetro de massas de alta resolução GC/Q-TOF Agilent 7200. Foram obtidas seletividade e sensibilidade excelentes com cromatogramas de íons extraídos em massa exata, permitindo a detecção e a quantificação de hidrocarbonetos clorados na matriz extremamente complexa de reformado. Estes compostos foram determinados em concentrações abaixo de 2 pg on-column, correspondendo a 0,5 ppm (mg/kg) na matriz de reformado.

### INTRODUÇÃO

A presença de cloro na indústria de petróleo é consideravelmente importante devido à possibilidade de formação de cloreto de hidrogênio em fluxos líquidos ou gasosos [1]. Esse gás contendo cloro pode desativar catalisadores downstream e causar reações indesejadas. O cloro é um veneno recuperado em catalisadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a hidrogenação seletiva [2]. A presença de HCl em uma matriz de hidrocarboneto causa a formação de hidrocarbonetos clorados e também pode promover a polimerização de olefinas para produzir óleos "verdes", contendo principalmente hidrocarbonetos C6-C18 [3]. Mesmo se a concentração for relativamente baixa, o HCl ainda poderá interferir no processo operacional que usa hidrogênio e também pode causar problemas de corrosão em equipamentos como canos, válvulas e compressores.

Além disso, o HCl é considerado um material perigoso e deve ser eliminado antes de ser liberado no ambiente [1]. Recentemente, uma análise sobre a determinação de cloro total foi publicada por Doyle et al. [4]. O cloro pode ser medido usando fluorescência de raios X (XRF) com um limite de quantificação (LOQ) de 4 mg/kg em produtos de petróleo e derivados [5], por ICP-OES [4] e também por ICP/MS [6]. Atualmente, os métodos de microcoulometria são as técnicas mais usadas para determinar o cloro total, usando métodos de teste padrão ASTM D4929 [7] ou NF EN 14077, com um LOQ de cerca de 1 mg/kg (ppm).



No entanto, esses métodos determinam a concentração de cloro total em vez de identificar compostos organoclorados específicos. Na indústria de petróleo, a especiação de cloro é necessária, uma vez que esses compostos devem ser identificados e quantificados para desenvolver sistemas para capturar essas moléculas. Não temos conhecimento de métodos de especiação de cloro em produtos de petróleo disponíveis na literatura.

Geralmente, compostos orgânicos clorados são analisados por cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida (LC) associadas à espectrometria de massas ou detectores específicos, como o detector de captura de elétrons (ECD), o detector de emissão atômica (AED) e a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP/MS). O GC-ECD não oferece especificidade e a resposta do detector ECD é altamente dependente da molécula orgânica [8, 9]. O clorobenzeno, por exemplo, oferece uma resposta muito baixa no ECD. O GC-AED também pode ser usado, mas a detecção de cloro não é muito sensível e a coeluição de hidrocarbonetos em níveis muito altos (3 a 4 ordens de magnitude maior do que os compostos clorados) excede a seletividade do detector [10]. Apesar das interferências espectrais em  $m/z$  35 e do baixo potencial de ionização para cloro, o GC-ICP/MS pode ser realizado, como demonstrado por Peters et al. [11], para a detecção de três compostos (diclorometano, tricloroetano, tricloroetileno) em pentano com LODs de aproximadamente 2 mg/L. No entanto, as configurações do GC-ICP/MS não são disponibilizadas amplamente.

Devido à complexidade das amostras de reformado, que contêm cerca de 250 tipos de hidrocarbonetos, e à concentração de cloro em nível baixo de ppm (ou sub-ppm), técnicas seletivas e sensíveis devem ser utilizadas. A análise específica do composto pode ser realizada usando GC bidimensional (heart-cutting) [12] ou GC-MS/MS no modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM) [13]. No entanto, essas técnicas somente podem ser aplicadas a compostos alvo selecionados que são disponibilizados como padrões e para os quais o tempo de retenção e os espectros de massa (transições de MRM) podem ser determinados. Na especiação de organoclorados, a disponibilidade de um método de screening (não alvo) que permite a detecção e a quantificação de hidrocarbonetos clorados (alcanos e aromáticos) em amostras de gasolina, nafta e reformado em níveis baixos de ppm ofereceriam possibilidades interessantes à indústria petroquímica.

Nesta nota de aplicação é descrita a utilização do espectrômetro de massas de alta resolução GC/Q-TOF Agilent 7200 para a análise de hidrocarbonetos clorados. A extração de íons em massas exatas é usada para detectar e quantificar os compostos alvo.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

**Amostras:** Uma amostra de reformado do IFP Energies Nouvelles (Solaize, França) foi usada na matriz de teste. As propriedades básicas do reformado estão listadas na Tabela 1. Uma solução de estoque de 10 hidrocarbonetos clorados foi preparada em heptano em uma concentração de 100 mg/kg (ppm). Os compostos de referência estão listados na Tabela 2. Uma solução estoque diluída também foi preparada em heptano a 10 ppm. Soluções de matriz fortificadas em concentrações entre 0,5 e 20 ppm (por composto clorado) foram preparadas ao adicionar a matriz de teste do reformado à solução de estoque.

### **Instrumento GC/Q-TOF:**

As análises foram realizadas em um GC Agilent 7890B equipado com um injetor split/splitless. A injeção foi realizada usando um ALS Agilent 7693. O GC foi acoplado a um espectrômetro de massas Q-TOF Agilent 7200.

### **Condições analíticas:**

0,2  $\mu$ L de amostra foi injetada no modo split (1/50) a 250°C. A separação foi realizada em uma coluna HP-PONA de 100 m x 0,25 mm de DI x 0,5  $\mu$ m (19091Z-530). O gás de arraste usado foi o hélio em fluxo constante de 1,5 mL/min. O forno foi programado de 35°C (5 min) a 4°C/min a 250°C (10 min). A linha de transferência foi definida a 280°C.

O Q-TOF 7200 foi operado no modo MS usando a ionização por impacto de elétrons (EI). A temperatura da fonte era 230°C. A taxa de varredura foi de 5 Hz no modo de HR (alta resolução) e a faixa de massas de 50 a 300 amu. Não foi usada referência interna de massa, mas o instrumento foi calibrado antes de cada corrida usando o comando de palavra-chave (MassCal) na sequência.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cromatograma de íons totais obtido para a análise do estoque de calibração diluído (10 ppm) é mostrado na Figura 1. Levando em consideração o volume da injeção (0,2 µL) e a razão de split (1/50), a quantidade injetada corresponde a 40 pg por composto on-column. Sete compostos foram detectados com facilidade. No entanto, os compostos 2, 3 e 4 foram mascarados pelo pico de solvente do heptano. Para os compostos detectados, os espectros de massa exata foram obtidos e pesquisados em relação à biblioteca NIST padrão. Os cloroalcanos, do cloropentano ao clorononano, tiveram o íon em  $m/z$  91,031 em comum.

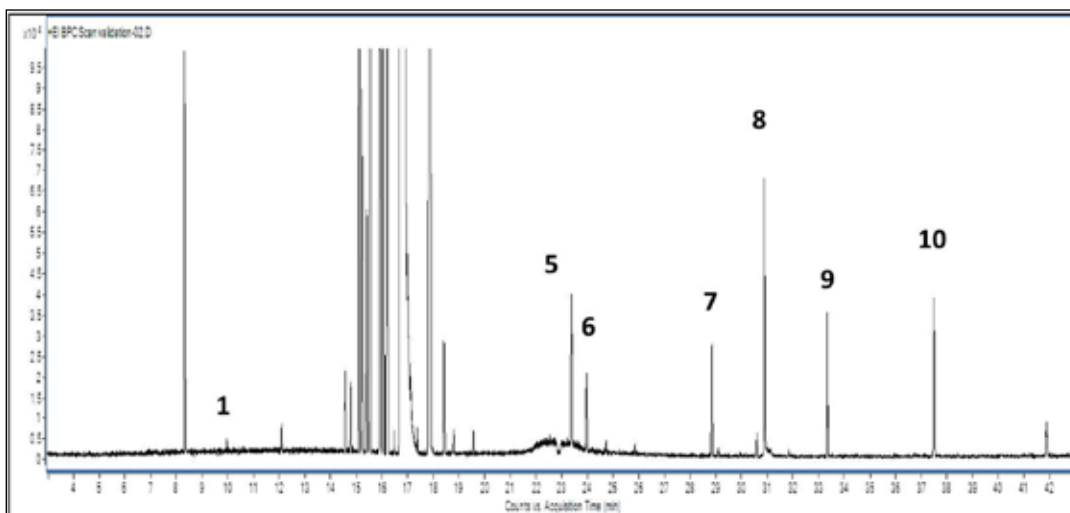


Fig 1: cromatograma de pico base da análise de uma solução teste contendo hidrocarbonetos clorados em heptano (concentração de 10 ng/µL, 40 pg on-column).

Usando a opção de gerador de fórmula, esse íon fragmento foi corretamente identificado como  $[C_4H_8Cl]^+$ , conforme ilustrado pelo espectro de massas de alta resolução de cloroheptano (composto 7) na Figura 2. Em  $m/z$  93,028 o pico do isótopo de cloro é detectado. Para esses íons, foi descoberto que o erro de massa é inferior a 4 ppm.

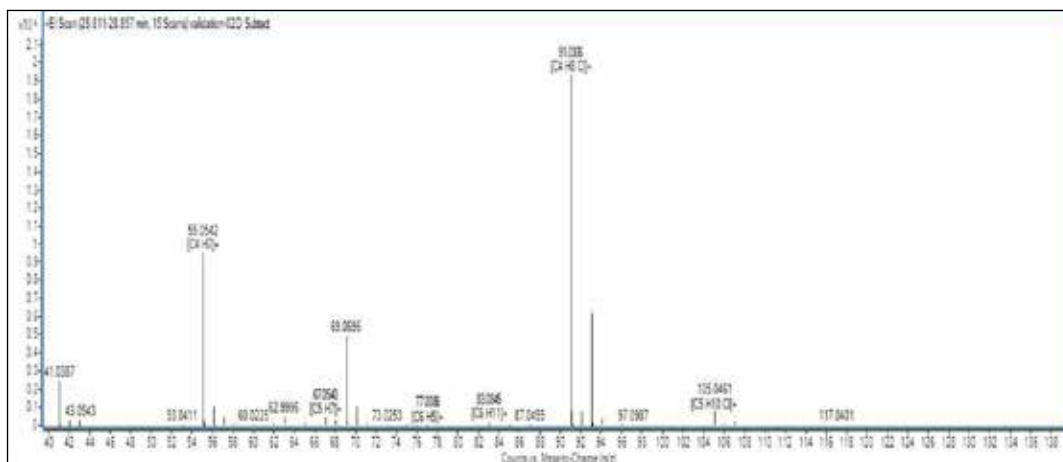


Fig 2: espectro de massa exata de alta resolução do pico 7 (1-cloroheptano)

Usando cromatogramas de íons extraídos em massa exata, pode-se obter seletividade muito alta. Isso é ilustrado na Figura 3. Na Figura 3A, os cromatogramas de íons totais são comparados para uma amostra de reformado (superior) e a mesma amostra de reformado é adicionada em nível 1 ppm com cloroalcanos (inferior). Esses perfis mostram a alta complexidade da amostra de reformado, que contém principalmente hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, xilenos, C3-, C4-, C5-benzenos) e parafinas. Se os cromatogramas de íons forem extraídos usando uma janela de +/- 0,5 amu, como é feito em instrumentos de baixa resolução, como instrumentos de quadrupolo simples ou triplo, os compostos cloroalcanos não podem ser detectados de forma seletiva nas amostras adicionadas.



Isso está ilustrado na Figura 3B, mostrando o EIC em  $m/z$  91,0309  $\pm$  0,5 amu. Nenhuma diferença é observada entre a amostra (superior) e a amostra adicionada (inferior). Os picos principais detectados nesses EICs são os hidrocarbonetos aromáticos que oferecem o íon tropílio bem conhecido em  $m/z$  91 em seus espectros de massa. Esse fragmento corresponde a  $[C_7H_7]^+$  e a massa exata é de 91,0542. Os primeiros 4 picos correspondem ao tolueno (19,5 min), etilbenzeno, m- e p-xileno e o-xileno (24 a 26 min). Todos esses compostos têm o íon tropílio como o íon mais abundante em seus espectros de massas e a MS de baixa resolução não é capaz de diferenciar o íon tropílio do íon  $[C_4H_8Cl]^+$ . Se os íons forem extraídos em uma exatidão de massa de  $\pm$  20 ppm, os compostos alvo podem ser detectados de forma seletiva, como ilustrado na Figura 3C. Na amostra não adicionada, nenhum cloroalcano foi detectado (cromatograma superior), enquanto os compostos 6, 7, 9 e 10 foram detectados na amostra adicionada.

Os sinais de EIC em massa exata para um padrão (10 ppm de compostos em heptano, correspondendo a 40 pg on-column) e para uma amostra de matriz fortificada (10 ppm de compostos na matriz) são comparados na Figura 4. As áreas do pico são bem semelhantes, indicando que não ocorre quenching ou supressão de íons na matriz. Apenas diferenças sutis são observadas no tempo de retenção e na largura do pico, causadas pelos efeitos da matriz na cromatografia (efeitos de solvente).

Usando esse método, todos os compostos clorados foram detectados em níveis baixos de ppm ou até mesmo sub-ppm na matriz (níveis baixos de ppb na coluna). Para tirar maior proveito da seletividade, todos os íons escolhidos para a extração por EIC continham cloro (consulte a Tabela 2). Embora em alguns casos os íons com cloro tenham abundância relativamente baixa em um espectro de composto, foi possível detectar os compostos com eficiência na matriz muito complexa. Isso é ilustrado na Figura 5 para o clorobenzeno usando o íon em 112,007 e na Figura 6 para o cloreto de benzilo usando o íon em  $m/z$  126,023. Os cromatogramas de íons foram extraídos em uma janela de  $\pm$  20 ppm  $m/z$ . Os espectros de massas de alta resolução são mostrados nessas figuras e a exatidão de massa foi calculada usando a opção de geração de fórmula. O clorobenzeno apresentou um erro de massa de -3.03 ppm e o cloreto de benzilo de -3.17 ppm. É importante ressaltar que esses erros de massa foram obtidos na matriz complexa do reformado.

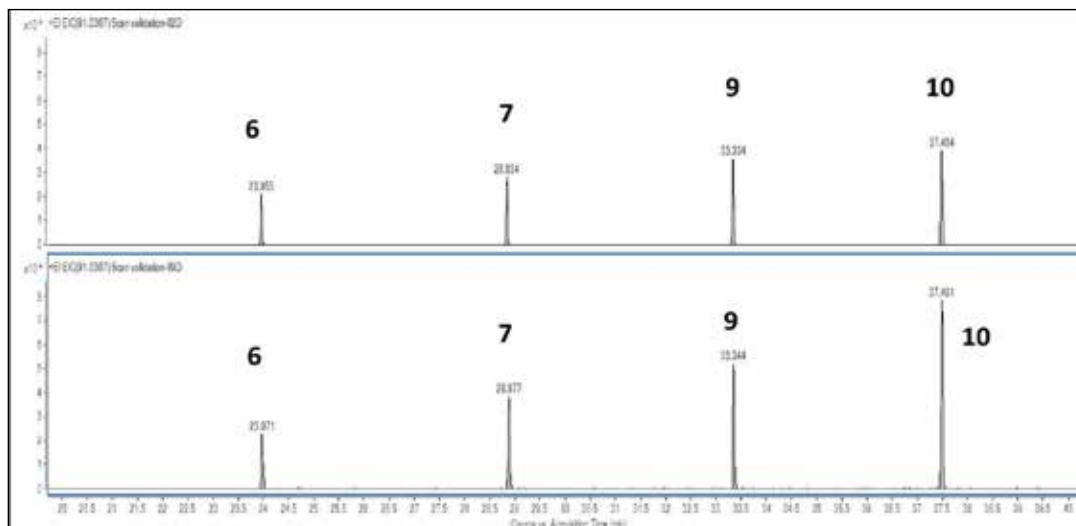


Fig. 4: comparação de EIC obtido para uma solução padrão de 10 ppm (superior) e amostra de reformado adicionada em nível 10 ppm com hidrocarbonetos clorados (inferior). O EIC foi realizado em resolução de massa alta (91,0309  $\pm$  20 ppm)

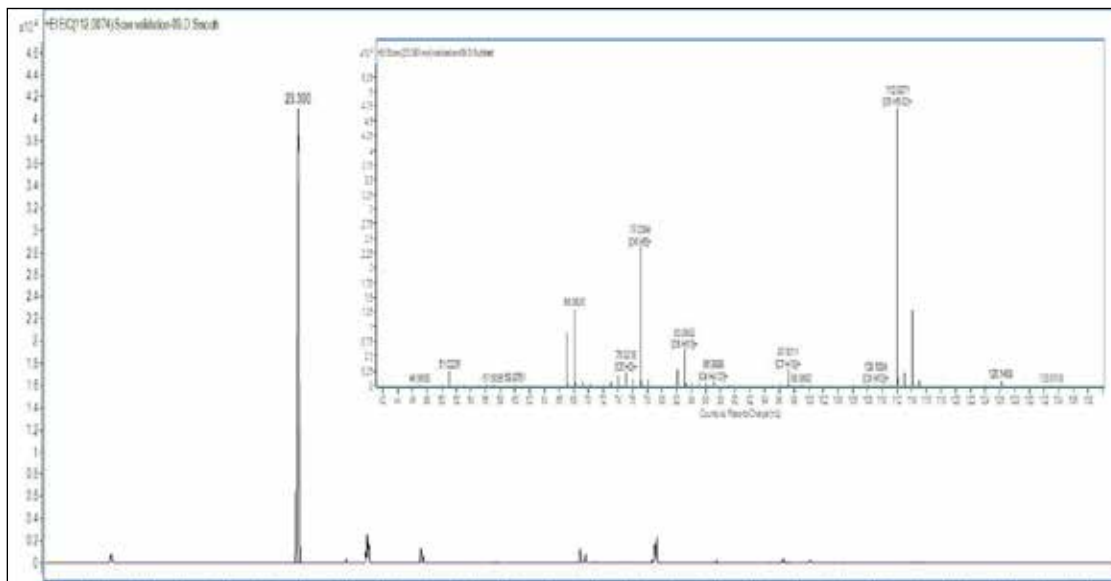


Fig. 5: detecção de clorobenzeno no reformado (adicionado a 10 ppm) - o EIC em espectro de massas 112,0074 +/- 20 ppm é dado na inserção

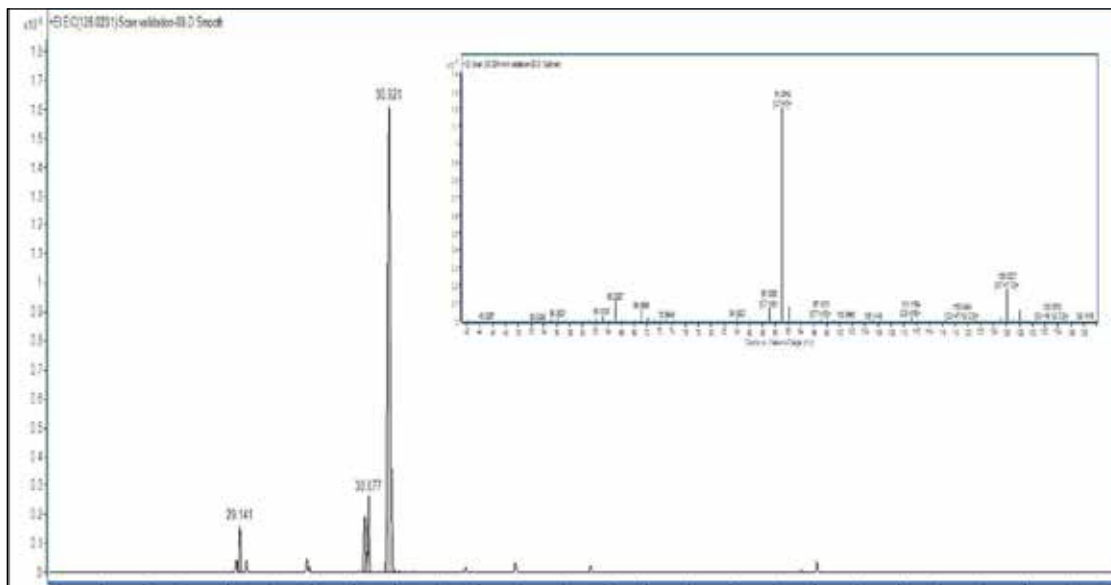


Fig. 6: detecção de cloreto de benzilo no reformado (adicionado a 10 ppm) - o EIC em espectro de massas 126,0231 +/- 20 ppm é dado na inserção

PROPRIEDADES	MÉTODOS	VALORES
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	NF EN ISO 12185	0,8316
Faixa de ebulição (°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
Parafinas (%wt)		5,0
Isoparafinas (%wt)		14,7
Naftalenos (%wt)		1,1
Aromáticos (%wt)		78,4
Olefinas (%wt)		0,8
Cloro (mg/kg)	NF EN 14077	< 2

Tabela 1

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

Tabela 2

## CONCLUSÃO

Hidrocarbonetos clorados sub-ppm podem ser analisados em amostras de reformado usando a análise por MS de alta resolução GC/Q-TOF. A alta seletividade oferecida pela extração de íons de massa exata permite que os compostos alvo sejam detectados e quantificados nessa matriz extremamente complexa. A sensibilidade é melhor que 2 pg on-column, correspondendo a 0,5 ppm (mg/kg) na matriz de reformado.

## REFERÊNCIAS

- [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.



### Soluções para seus negócios analíticos

Programas de aplicações e mercados

[www.solutions-to-win.com](http://www.solutions-to-win.com)

The Measure of Confidence



**Agilent Technologies**

Os produtos Agilent são exclusivos para pesquisas. Não devem ser usados em procedimentos de diagnóstico. As informações, descrições e especificações presentes nesta publicação estão sujeitas a mudanças sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2015  
Publicado nos EUA, 26 de março de 2015  
5991-5684PTBR