

Análisis de compuestos que contienen azufre en diésel y fuelóleo residual con GC multidimensional con corte de fracciones principales

Mediante el uso del sistema GC Agilent 8890

Autor

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, EE. UU.

Resumen

Se utilizó un sistema GC Agilent 8890 combinado con la detección fotométrica de llama (FPD) y la detección de ionización de llama (FID) para analizar la distribución de hidrocarburos y compuestos que contienen azufre en el diésel y en el fuelóleo residual (RFO). Se realizó un GC multidimensional con corte de fracciones principales mediante un conmutador Deans de tecnología de flujo capilar Agilent para pasar de una columna primaria no polar a una columna secundaria de polaridad media con el fin de ayudar en la separación de compuestos que contienen azufre, principalmente dibenzotiofenos alquilados. La columna de polaridad media ayuda a reducir el efecto de supresión de los analitos cuando se detecta con el FPD. Una curva de calibración de 4,6-dimetildibenzotiofeno demostró linealidad en dos órdenes de magnitud de 1 a 100 ppm con el FPD Plus. Se usó un módulo de control electrónico de la neumática (EPC) llamado dispositivo de conmutación de la neumática (PSD) para controlar los flujos para el conmutador Deans. El PSD también proporcionó al sistema un retroflujo mejorado.

Introducción

Desde hace varias décadas, las normativas medioambientales de todo el mundo han reducido constantemente el contenido permitido de azufre en los hidrocarburos combustibles utilizados en aplicaciones de carreteras, agrícolas, locomoción y marítimas. Es probable que esto siga disminuyendo en el futuro^{1,2}. Producir cantidades adecuadas de estos combustibles bajos en azufre de manera económica supone un continuo desafío para la industria de procesamiento de hidrocarburos. Comprender la distribución de los compuestos que contienen azufre en las materias primas de los hidrocarburos es fundamental para obtener un rendimiento óptimo en el craqueo catalítico. También es importante con los productos refinados para asegurar la uniformidad, un rendimiento óptimo y la conformidad en entorno regulado. La cromatografía de gases (GC) combinada con FPD es una herramienta muy utilizada para la especiación de azufre en muestras de hidrocarburos complejos. El detector fotométrico de llama rediseñado (el FPD Plus) de Agilent tiene una línea de transferencia desactivada y zonas térmicas independientes para garantizar la transferencia de compuestos activos y con alto punto de ebullición desde la columna hasta la región de emisión de la llama³.

El GC multidimensional (MDGC) utiliza varias columnas conectadas en serie para aumentar el poder de resolución y la selectividad del sistema. El conmutador Deans se utiliza para cortar una región de interés, conocida como corte de fracción, desde la columna primaria a la columna secundaria. La columna secundaria tiene una fase estacionaria diferente que idealmente separará los componentes no resueltos de la primera dimensión. En esta nota de aplicación, la columna primaria fue una Agilent J&W DB-1ms ultrainerte no polarizada (100 % dimetilpolisiloxano) y la columna dos, una Agilent J&W DB-17ht de polaridad moderada (50 % fenilmetilpolisiloxano).

Para reducir la posibilidad de supresión en el FPD Plus, la columna J&W DB-17ht, de polaridad media, ayuda a separar los compuestos que contienen azufre. El conmutador Deans también es compatible con el retroflujo para extraer los compuestos con alto punto de ebullición del sistema al final de un análisis sin períodos de acondicionamiento térmico excesivos. El PSD se utilizó como fuente de presión auxiliar para la conmutación Deans y el retroflujo.

Esta nota de aplicación utilizó el sistema GC 8890 con un conmutador Deans con tecnología de flujo capilar Agilent (CFT) acoplado a FID y a FPD Plus. El sistema fue probado con un destilado medio y un destilado pesado, diésel y RFO, respectivamente.

Experimento

La Figura 1 muestra un esquema del sistema GC 8890 utilizado. El conmutador Deans se configuró para que el efluente de la columna 1 pasara a través del restrictor (hacia el FID) cuando la válvula de accionamiento estaba apagada. El flujo se conmutó a la columna 2 (al FPD Plus) cuando se activó la válvula. Se utilizó la calculadora de conmutadores Deans Agilent para calcular la longitud adecuada del restrictor. Se utilizó un inyector multimodo (MMI) que funcionaba en modo de temperatura programada, tanto en modo split como splitless. Todos los análisis utilizaron helio como gas portador en modo de flujo constante. Consulte la Tabla 1 para conocer otros parámetros del instrumento utilizados. En la Tabla 2 se indican los ajustes del retroflujo.

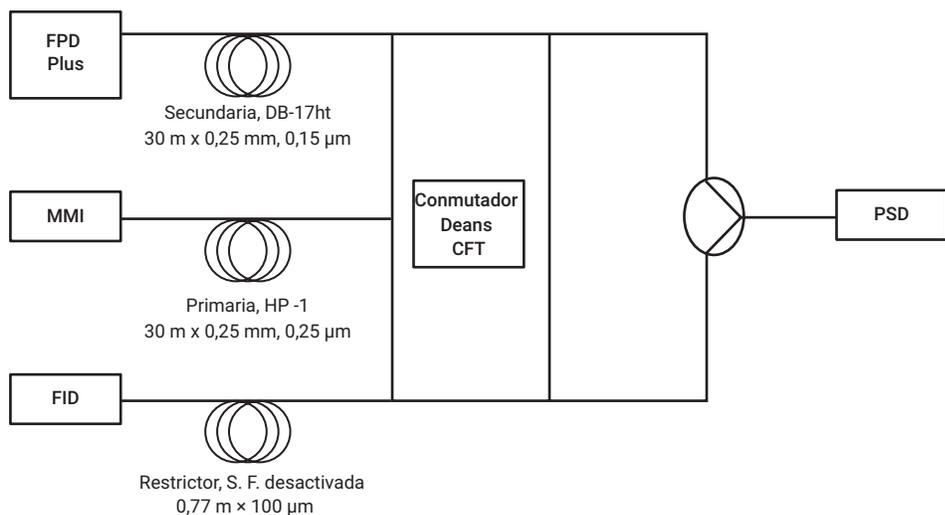


Figura 1. Esquema del sistema GC 8890 configurado con un conmutador Deans para FID y FPD Plus.

Se realizó una separación de destilación simulada para analizar la distribución de la cadena de carbono en el RFO. Se utilizó una columna DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm). Este experimento no utilizó el aparato del conmutador Deans. En la Tabla 3 se indican los parámetros utilizados para el método de destilación simulada.

Muestras

El destilado medio analizado fue azufre NIST SRM 2724 (425 µg/g) en fuelóleo diésel. Se inyectó un microlitro puro con una relación de split de 100:1. El destilado pesado era azufre NBS 1622c al 2 % en RFO. Esto se diluyó a 1:40 en tolueno y después se inyectó 1 µl sin en modo splitless. Se realizaron diluciones en serie de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en tolueno a 1, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm. Estas tenían un volumen de inyección de 1 µl a una relación de split de 25:1. El patrón de polietileno (Polywax 500) se diluyó al 0,1 % en tolueno y se inyectó 1 µl en modo splitless. En la Tabla 4 se muestran los consumibles utilizados.

Tabla 1. Parámetros del instrumento.

| Parámetro | Valor |
|------------------------------------|--|
| Cromatógrafo de gas | GC Serie 8890 |
| Muestreador automático de líquidos | Inyector automático de líquidos Agilent Serie 7693A (inyección de 1 µl) |
| Tipo de inyector | MMI |
| Programa de MMI | 100 °C (0,02 minutos), 900 °C/min hasta 450 °C |
| Programa del horno | 50 °C (1 minutos), 10 °C/min hasta 350 °C (1,5 minutos) |
| Columna 1 | DB-1ms UI (30 m × 250 µm, 0,25 µm), 2 ml/min (He) |
| Columna 2 | DB-17ht (30 m × 250 µm, 0,15 µm), 3 ml/min (He) |
| Restrictor | 0,77 m × 100 µm de sílice fundida desactivada, 3 ml/min (He) (controlado mediante la columna 2) |
| Fuente de presión auxiliar | PSD |
| Flujo de purga del PSD | 3 ml/min (por defecto) |
| FPD+ | Filtro de azufre (394 nm) Línea de transferencia: 350 °C Bloque de emisión: 150 °C Aire: 60 ml/min Hidrógeno: 60 ml/min Nitrógeno 60 ml/min |
| Ventana de conmutador Deans | 18 a 24 minutos para el diésel 20,1 a 20,4 minutos para el 4,6-DMDBT |

Tabla 2. Parámetros de retroflujo.

| Parámetro | Valor |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| Horno (tiempo posterior al análisis) | 360 °C (5 minutos) |
| Temperatura del inyector | 450 °C |
| Flujo de purga del inyector | 100 ml/min |
| PSD | 70 psi (4,5 ml/min columna 2/3) |
| Inyector | 2 psi (-4,5 ml/min columna 1) |

Tabla 3. Parámetros de destilación simulada.

| Parámetro | Valor |
|-----------------------|---|
| Columna | J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm) |
| Flujo de gas portador | 5 ml/min de helio (flujo constante) |
| Inyector (MMI) | 100 °C (0,02 minutos), 900 °C/min hasta 450 °C |
| Programa del horno | 40 °C (sin retención), 10 °C/min a 430 °C (5 minutos) |
| FID | 450 °C Aire: 450 ml/min Hidrógeno: 40 ml/min Nitrógeno 30 ml/min |

Tabla 4. Consumibles utilizados.

| Parámetro | Valor |
|-----------|---|
| Jeringa | 5 µl cónico (Línea Azul) (ref. G4513-80206) |
| Liner | Ultrainerte, split, lana (ref. 5190-2295) |
| Férrulas | Férrulas metálicas flexibles (ref. G3188-27501) |
| Columna 1 | DB-1ms UI (ref. 122-0132UI) |
| Columna 2 | DB-17ht (ref. 122-1831) |
| Software | Sistema OpenLAB Agilent 2,3 |

Resultados y comentarios

La primera muestra analizada fue el azufre NIST 2724 en la muestra de fuelóleo diésel. El azufre total está certificado en el 0,0425 % (425 ppm). La Figura 2A muestra la separación completa del diésel sin corte de fracciones principales en ninguna región detectada con el FID. Esta muestra se eluyó por completo dentro del programa de temperatura y no precisó retroflujos. La Figura 2B muestra la separación del diésel con el corte de fracción del conmutador Deans de 18 a 24 minutos. Esto contrasta con el funcionamiento tradicional de un conmutador Deans, en el que se corta un solo compuesto (o una pequeña ventana) de una matriz compleja para resolver los interferentes cercanos. En este caso, se muestreó una gran región de la separación que reveló una amplia familia de compuestos. La Figura 2C muestra la región con corte de fracciones principales de la Figura 2B separada en la columna secundaria, DB-17ht, detectada con el FPD Plus. Existe una distribución de dibenzotiofenos alquilados en esta región. Esta familia de compuestos, especialmente aquellos con sustituciones en las posiciones 4 o 6 (o ambas), son estéricamente obstaculizados durante el proceso de hidrodesulfurización y siguen presentes en concentraciones más altas⁴. Por lo tanto, para garantizar que los niveles de azufre después del tratamiento sean lo suficientemente bajos como para cumplir con los requisitos reglamentarios, es conveniente monitorizar estos compuestos de reacción lenta. La Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (US EPA) no permite que el diésel de carretera contenga más de 15 ppm de azufre total².

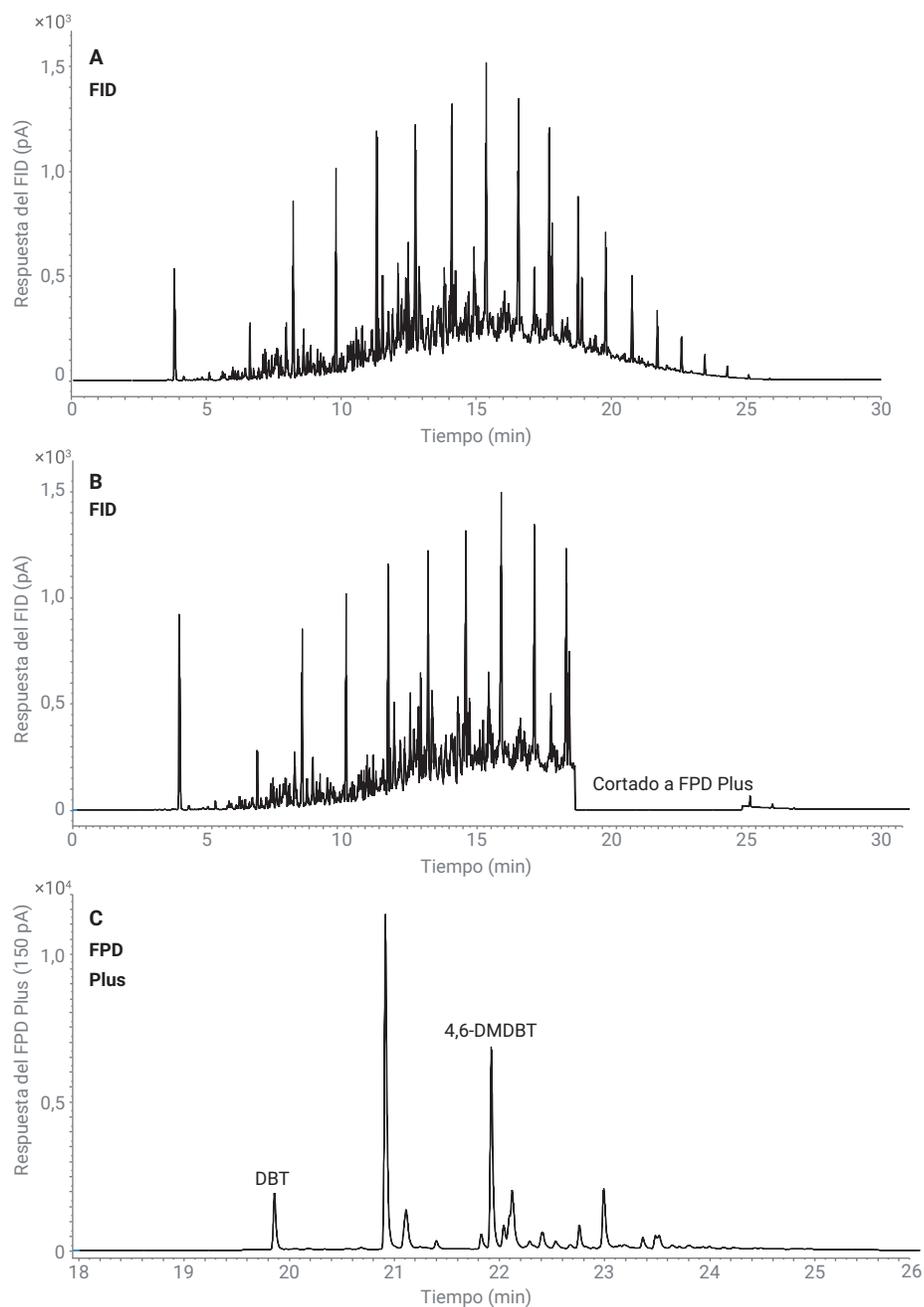


Figura 2. A) Separación de NIST 2724 (azufre en combustible diésel) detectado con FID. B) Separación de NIST 2724 con región de 18 a 24 minutos de corte al FPD Plus. C) Región de (B) separada en la columna secundaria, J&W DB-17ht y detectada con el FPD Plus.

La siguiente muestra analizada fue el RFO NBS 1622c con azufre total presente en casi el 2 %. Estos RFO, también conocidos como combustible de caldera o fuelóleo número 6, pueden tener un contenido de azufre extremadamente alto, en función de la fuente del petróleo crudo de la que se derivan. Las restricciones globales sobre el contenido de azufre pronto tendrán repercusiones importantes. La normativa vigente para uso marítimo, donde se utiliza la mayoría de estos combustibles, permite un contenido máximo de azufre del 3,5 %. En 2020, esta restricción se reducirá al 0,5 % (5.000 ppm) y se requerirá el 0,1 % (1.000 ppm) dentro de las Áreas de Control de Emisiones de Azufre (SECA). La producción de estos aceites combustibles ultra bajos en azufre (ULSFO) no es trivial. Sin embargo, muchos buques oceánicos pueden utilizar depuradores de azufre para continuar utilizando fuelóleos con alto contenido de azufre al tiempo que se mantienen dentro de los límites de emisión de azufre¹.

La Figura 3A muestra la separación de RFO NBS 1622c separado en la columna DB-1ms ultrainerte y detectado con el FID. La muestra se diluyó a 1:40 en tolueno y se inyectó en modo splitless. Debido a la naturaleza del conmutador Deans, que tiene una fuente de presión auxiliar después de la salida de la columna primaria, permite el uso de retroflujo. El retroflujo comenzó a los 32 minutos (cerca de C₃₆). En la Tabla 2 se indican los parámetros del retroflujo. El PSD es un dispositivo excelente para proporcionar retroflujo. Presenta un flujo de purga fijo (por defecto, de 3 ml/min), de modo que, para los análisis con retroflujo de alta presión, el flujo de purga no se vuelva excesivo. La mayoría de las implementaciones de retroflujo utilizan un restrictor estático (como una unión en T acoplada a un tubo capilar de longitud fija). Estos sistemas pueden presentar flujos de purga muy altos (>500 ml/min) cuando se realiza un retroflujo a altas presiones.

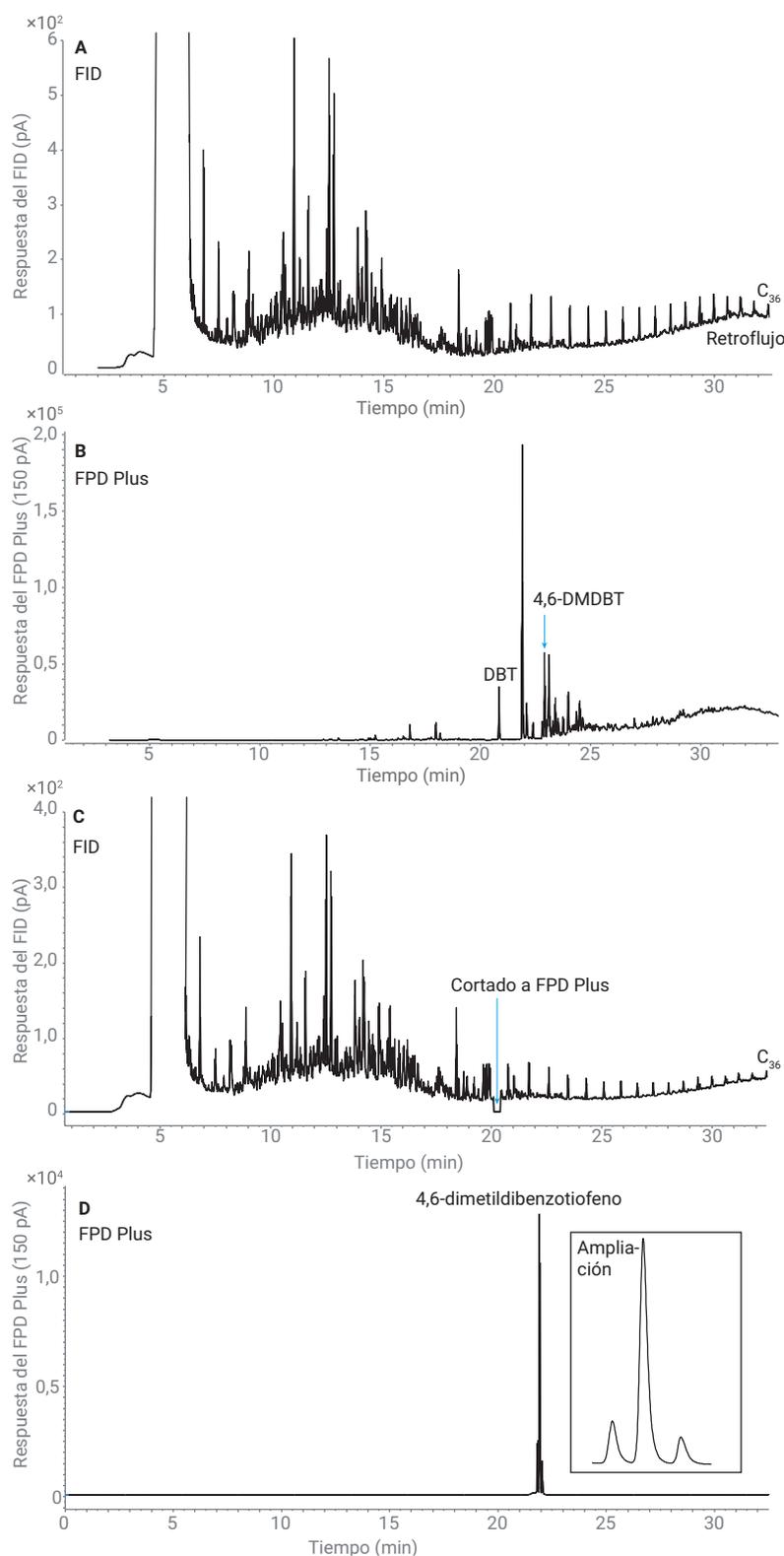


Figura 3. A) Separación de NBS 1622c (azufre en RFO) detectado con FID. Los compuestos eluyentes pesados (>C₃₆) se sometieron a retroflujo a los 32 minutos. B) Separación de NBS 1622c detectada mediante FPD Plus. El conmutador Deans envió toda la muestra a la columna secundaria para ver la totalidad de los compuestos que contienen azufre. C) Separación de NBS 1622c con un corte de fracción estrecho de 20,1 a 20,4 minutos. D) Corte de (C) de 4,6-DMDBT.

Mientras que en la Figura 3A, toda la muestra fue enviada al FID, la Figura 3B muestra la separación del conmutador Deans configurado de tal manera que la totalidad de la muestra fue enviada a la columna secundaria del FPD Plus. Este es un uso poco habitual para una configuración de conmutador Deans, pero permite una gran flexibilidad en el estudio de especies desconocidas mediante el uso de diferentes detectores. Este método muestra la distribución de los compuestos de azufre en toda la muestra, y no solo en una pequeña región. Es posible que se produzca algo de supresión en el FPD Plus, pero la Figura 3A muestra que la mayoría de los hidrocarburos se separan (de 5 a 20 minutos) antes de que comiencen a eluir los dibenzotiofenos. De forma similar a la muestra de diésel del NIST, existe una cantidad significativa de dibenzotiofenos alquilados en la muestra, aunque en concentraciones mucho mayores. La Figura 3C muestra el RFO NBS 1622c detectado a través del FID con una pequeña ventana cortada entre 20,1 y 20,4 minutos. Este método incorpora tanto una ventana de corte de fracción como el retroflujo. La Figura 3D muestra que este corte de fracción contiene 4,6-DMDBT y otros dos compuestos no identificados.

Se preparó una curva de calibración de 4,6-DMDBT de 1 a 100 ppm en tolueno. La muestra se inyectó en la columna primaria y la ventana del corte de fracción fue de 20,1 a 20,4 minutos. Para evitar saturar el tubo fotomultiplicador, la muestra se dividió en 25:1. El detector muestra una respuesta al cuadrado para las especies de azufre, por lo que los datos se linealizan al tomar la raíz cuadrada de la respuesta. En la Figura 4 se muestra la curva de calibración. En el nivel de calibración más bajo, se inyectaron 5.7 pg, de azufre a 1 ppm (relación de split 25:1), en la columna. El nivel mínimo detectable (MDL) del FPD Plus es de 2,5 pg S/seg.

Se realizó un experimento final para estudiar la distribución de la cadena de carbono en el RFO NBS 1622c. En este experimento, se utilizó una columna corta megabore (DB-HT Sim Dis, 5 m x 530 μm, 0,15 μm). Se utilizó un patrón de polietileno (Polywax 500) para verificar la distribución del número de carbonos. El Polywax 500 contiene una distribución de cadenas de polietileno de entre C₂₀ y C₇₀. La Figura 5 muestra una superposición del RFO NBS 1622c y el patrón de calibración Polywax 500. El extremo superior del RFO parece disminuir al final de la distribución de Polywax, cerca de C₇₀. Esto muestra la necesidad (y la ventaja) de utilizar el retroflujo.

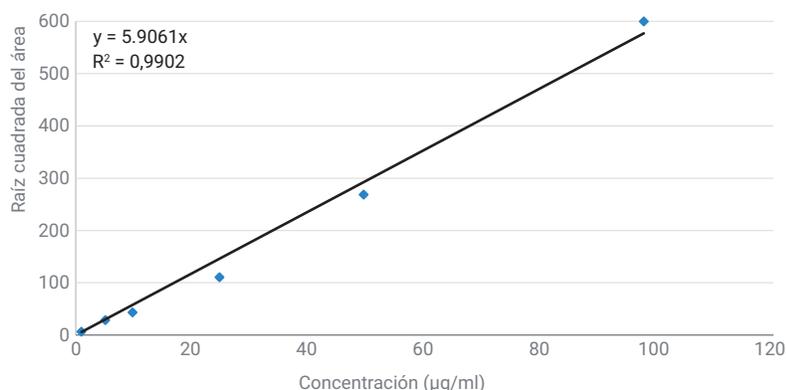


Figura 4. Curva de calibración de 4,6-dimetildibenzotiofeno de 1 a 100 ppm.

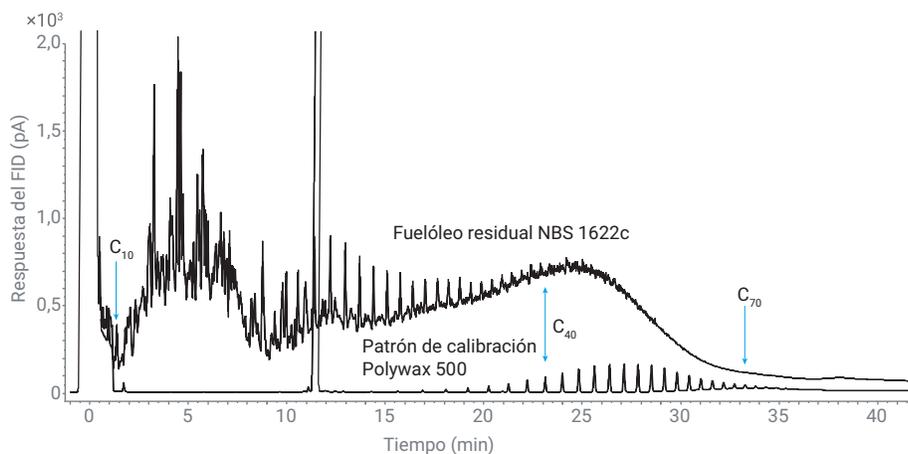


Figura 5. Cromatograma de NBS 1622c superpuesto a un patrón de calibración de polietileno (Polywax 500). La muestra de RFO de NBS contiene compuestos que oscilan entre C₁₀ y C₇₀.

Conclusión

El sistema GC 8890, combinado con un conmutador Deans con FID y FPD Plus, fue capaz de separar e identificar diversos compuestos que contienen azufre en una muestra de hidrocarburos destilados medianos y pesados. El uso de una columna primaria J&W HP-1ms no polar y una columna secundaria J&W DB-17ht no polar ayudó a reducir la posibilidad de coelución y el efecto de supresión en el FPD Plus. El PSD ofreció la posibilidad de retroflujo con un consumo de gas portador significativamente reducido debido al flujo de purga fijo. Se demostró que el sistema fue capaz de realizar el retroflujo de muestras con números de carbonos de hasta C₇₀.

Referencias

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Consultado en www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Consultado en la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. <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. *Resumen técnico de Agilent Technologies*, número de publicación 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

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Impreso en EE. UU., 6 de diciembre de 2018
5994-0488ES