

Определение серосодержащих соединений в дизельном топливе и топочном мазуте с помощью многомерной ГХ с вырезанием пиков

с помощью системы ГХ Agilent 8890

Автор

Brian Fitz (Брайан Фитц)
Agilent Technologies, Inc.
Уилмингтон, Делавэр, США

Аннотация

Углеводороды и серосодержащие соединения определялись в дизельном топливе и топочном мазуте с помощью газового хроматографа Agilent 8890, снабженного пламенно-фотометрическим (ПФД) и пламенно-ионизационным (ПИД) детекторами. Вырезание пиков для многомерного хроматографирования происходило с помощью переключателя Динса на базе технологии капиллярных потоков Agilent CFT. Вырезанная часть хроматограммы переносилась с основной неполярной колонки на вторичную среднеполярную колонку для разделения серосодержащих соединений, в основном алкилдибензотиофенов. Среднеполярная колонка позволяла снизить гашение сигнала определяемых соединений на ПФД. Показано, что при использовании пламенно-фотометрического детектора FPD Plus калибровочная кривая для 4,6-диметилдибензотиофена демонстрирует линейность в диапазоне двух порядков, от 1 до 100 ppm. Для управления потоками с переключателя Динса использовался электронный пневматический управляющий модуль (EPC), называемый пневматическим клапаном (PSD). Пневматический клапан также обеспечивал расширенные возможности для опции обратной продувки системы.

Введение

В течение нескольких десятилетий разрешенные законодательством об охране окружающей среды нормы содержания серы в углеводородном топливе, разрешенном к применению на автомобильных и железных дорогах, морских судах и в сельском хозяйстве, постоянно снижаются. И в будущем они, по всей видимости, будут снижаться и дальше^{1,2}. Экономически выгодное производство необходимого количества этих малосернистых топлив — это постоянная проблема нефтеперерабатывающей промышленности. Для оптимизации процессов каталитического крекинга необходимо знать состав серосодержащих соединений в исходном углеводородном сырье. Состав этих соединений в продукции нефтеперегонки необходимо знать для того, чтобы обеспечить постоянство качества и характеристик топлива, а также его соответствие нормативным требованиям. Как правило, определение серы в сложных смесях углеводородов выполняется методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором. В новую конструкцию пламенно-фотометрического детектора компании Agilent (FPD Plus) входят деактивированная транспортная линия и отдельные температурные зоны, которые обеспечивают максимально полную передачу активных и высококипящих соединений из колонки в зону пламенной эмиссии³.

В многомерной ГХ несколько колонок соединяются последовательно, что позволяет увеличить разрешающую способность и селективность системы. Для переноса исследуемых пиков из основной во вторичную колонку, так называемого вырезания пиков, используется переключатель Динса. Неподвижная фаза вторичной колонки отличается от основной и в идеале способна

разделить соединения, которые не были разделены на основной колонке. В данных методических рекомендациях в качестве основной колонки использовалась неполярная Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert (100% диметилполисилоксан), а в качестве вторичной — среднеполярная Agilent J&W DB-17ht (50% фенилметилполисилоксан).

Среднеполярная колонка J&W DB-17ht помогает разделить серосодержащие соединения, что снижает вероятность гашения пиков на ПФД. Переключатель Динса совместим с системой обратной продувки, которая позволяет по окончании анализа удалить из системы высококипящие соединения и делает ненужным длительный прогрев системы при повышенной температуре. В качестве вспомогательного источника газа для переключателя Динса и для обратной продувки использовался пневматический клапан PSD.

В данных методических рекомендациях применялся газовый хроматограф 8890 с переключателем Динса на базе технологии капиллярных потоков (CFT), снабженный детекторами ПИД и ПФД

(FPD Plus). Эффективность системы испытывалась на среднем и тяжелом дистилляте (дизельном топливе и топочном мазуте соответственно).

Экспериментальная часть

На рис. 1 показана схема использовавшейся системы ГХ 8890. В выключенном состоянии переключатель Динса передавал выходной поток с колонки 1 на рестриктор, к которому был подключен ПИД. При включении он переключал выходной поток на колонку 2 с детектором FPD Plus. Для расчета необходимой длины рестриктора использовался калькулятор Agilent для переключателя Динса. Для ввода пробы применялся многорежимный испаритель (MMI) в режимах с делением и без деления потока и с программированием температуры. Для всех анализов в качестве газ-носителя использовался гелий в режиме постоянного потока. Полный список параметров оборудования см. в табл. 1. Параметры обратной продувки приведены в табл. 2.

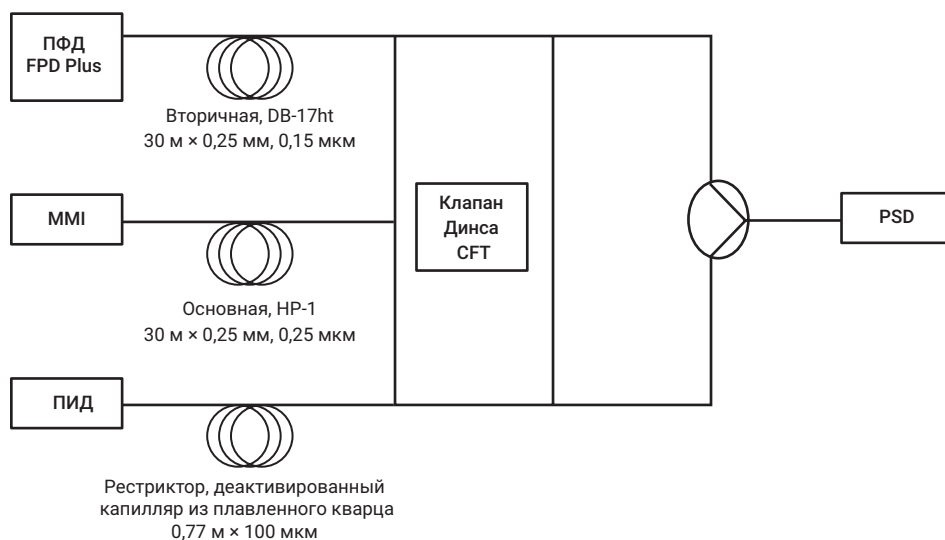


Рис. 1. Система ГХ 8890, оборудованная переключателем Динса и детекторами ПИД и ПФД Plus.

Фракционный состав топочного мазута определялся с помощью имитированной дистилляции. Для этого использовалась колонка DB-HT Sim Dis (5 м × 530 мкм, 0,15 мкм). В этом эксперименте переключатель Динса не применялся. Параметры методики имитированной дистилляции перечислены в табл. 3.

Пробы

В качестве среднего дистиллята использовался стандарт на серу в дизельном топливе NIST SRM 2724 (425 мкг/г серы). На анализ вводился один микролитр неразбавленной пробы с делением потока в отношении 100:1. В качестве тяжелого дистиллята использовался стандарт на серу в топочном мазуте NBS 1622с с содержанием серы 2%. Стандарт разбавлялся толуолом с соотношении 1:40 и вводился в количестве 1 мкл без деления потока. Для калибровки готовилась серия последовательных разведений 4,6-диметилдибензотиофена в толуоле с концентрациями 1, 5, 10, 25, 50 и 100 ppm. Они вводились в количестве 1 мкл с делением потока в отношении 25:1. Стандарт полиэтилена (Polywax 500) разбавлялся толуолом до концентрации 0,1% и вводился в количестве 1 мкл без деления потока. В табл. 4 перечислены все использованные расходные компоненты.

Таблица 1. Параметры прибора

Параметр	Значение
Газовый хроматограф	ГХ серии 8890
Жидкостный автосамплер	Жидкостный автосамплер Agilent 7693A (объем вводимой пробы 1 мкл)
Тип испарителя	MMI
Программа испарителя	100 °C (0,02 минут), 900 °C/мин до 450 °C
Программа термостата	50 °C (1 мин), 10 °C/мин до 350 °C (1,5 мин)
Колонка 1	DB-1ms UI (30 м × 250 мкм, 0,25 мкм), 2 мл/мин (He)
Колонка 2	DB-17ht (30 м × 250 мкм, 0,15 мкм), 3 мл/мин (He)
Ограничитель	Деактивированный капилляр из плавленого кварца, 0,77 м × 100 мкм, 3 мл/мин (He) (управляется с помощью колонки 2)
Дополнительный источник газа	Пневматический клапан PSD
Расход газа продувки через пневматический клапан	3 мл/мин (по умолчанию)
Пламенно-фотометрический детектор	Светофильтр для серы (394 нм) Транспортная линия: 350 °C Эмиссионный блок: 150 °C Воздух: 60 мл/мин Водород: 60 мл/мин Азот: 60 мл/мин
Включение переключателя Динса для вырезания пиков	С 18-й по 24-ю минуту для дизельного топлива С 20,1 до 20,4 минуты для 4,6-диметилдибензотиофена

Таблица 2. Параметры обратной продувки

Параметр	Значение
Термостат (после анализа)	360 °C (5 минут)
Температура испарителя	450 °C
Расход газа продувки через испаритель	100 мл/мин
Пневматический клапан PSD	70 psi (4,5 мл/мин через колонки 2 и 3)
Испаритель	2 psi (-4,5 мл/мин через колонку 1)

Таблица 3. Параметры имитированной дистилляции

Параметр	Значение
Колонка	DB-HT Sim Dis (5 м × 530 мкм, 0,15 мкм)
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток 5 мл/мин
Испаритель (MMI)	100 °C (0,02 минут), 900 °C/мин до 450 °C
Программа термостата	40 °C (0 мин), 10 °C/мин до 430 °C (5 мин)
ПИД	450 °C Воздух: 450 мл/мин Водород: 40 мл/мин Азот: 30 мл/мин

Таблица 4. Расходные материалы

Параметр	Значение
Шприц	5 мкл, конический (Blue Line) (кат. № G4513-80206)
Лайнер	Ultra Inert, с делением потока, набитый (кат. № 5190-2295)
Феррулы	Гибкие металлические (кат. № G3188-27501)
Колонка 1	DB-1ms UI (кат. № 122-0132UI)
Колонка 2	DB-17ht (кат. № 122-1831)
Программное обеспечение	Agilent OpenLab 2.3

Результаты и их обсуждение

Первой анализировалась проба серы в дизельном топливе NIST 2724. Согласно сертификату содержание серы в ней было равным 0,0425% (425 ppm). На рис. 2А показана ПИД-хроматограмма дизельного топлива без вырезания хроматограммы. В ходе анализа проба элюировалась полностью, и обратная продувка не потребовалась. На рис. 2В показана хроматограмма дизельного топлива с вырезанием пиков с 18-й по 24-ю минуту с помощью переключателя Динса. Это отличается от обычного способа применения переключателя Динса, в котором из сложной хроматограммы вырезается один пик (или небольшой регион) для разрешения неразделяемых соединений. В данном случае для определения целого семейства соединений вырезался большой участок хроматограммы. На рис. 2С показана хроматограмма вырезанного участка с рис. 2В на вторичной колонке DB-17ht с детектором FPD Plus. На этом участке выходят алкилдибензотиофены. Это семейство веществ, в особенности тех из них, которые содержат заместители в положении 4 и/или 6, из-за стерических затруднений плохо участвует в процессе гидрообессеривания и в повышенной концентрации содержится в готовой продукции⁴. Поэтому, для того чтобы гарантировать в готовой продукции достаточно низкое содержание серы, отвечающее нормативным требованиям, целесообразно контролировать содержание именно этих соединений с низкой реакционной способностью. Согласно нормативам Министерства охраны окружающей среды США автомобильное дизельное топливо должно содержать в сумме не более 15 ppm².

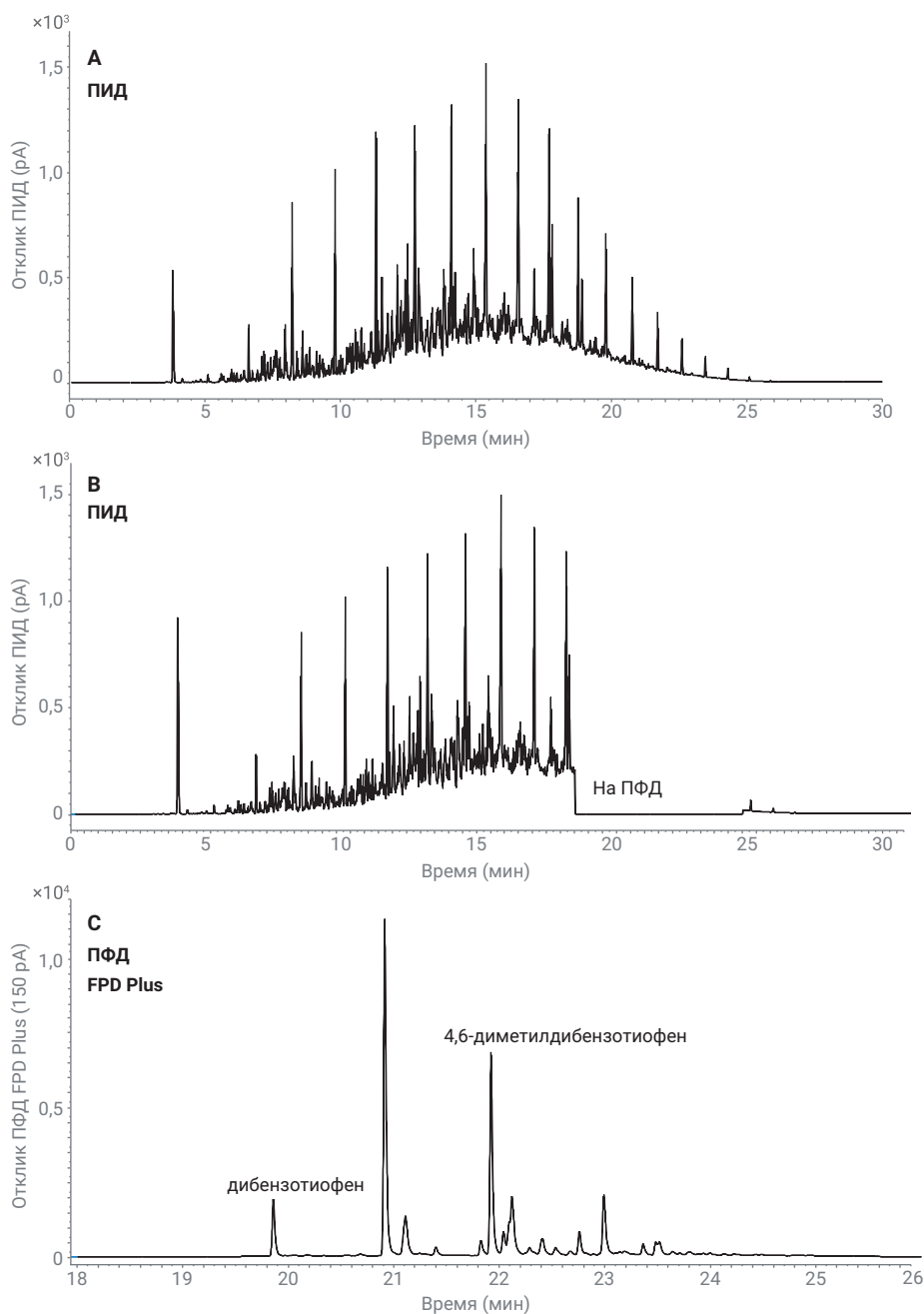


Рис. 2. А) Хроматограмма стандарта NIST 2724 (сера в дизельном топливе), ПИД. В) Хроматограмма стандарта NIST 2724 с регионом 18–24 минут, вырезанным для ПФД. С) Хроматограмма вырезанного региона хроматограммы В на вторичной колонке J&W DB-17ht с ПФД.

Следующей анализировалась проба топочного мазута NBS 1622с с суммарным содержанием серы около 2 %. В зависимости от исходного нефтяного сырья топочный мазут, известный также как флотский мазут, может содержать чрезвычайно большое количество серы. Глобальные ограничения на содержание серы в углеводородных топливах должны вскоре повлиять и на него. Текущие нормативы разрешают использование флотского мазута с содержанием серы до 3,5%. В 2020 году вступят в силу новые нормативы, снижающие разрешенное количество серы до 0,5% (5 000 ppm) и до 0,1% (1 000 ppm) в зонах с ограничением на выбросы сернистых соединений (SECA). Производство флотского мазута со сверхнизким содержанием серы (ULSFO) является нетривиальной задачей. Однако многие океанские суда могут быть оснащены системами очистки выхлопных газов от сернистых соединений, которые позволяют им сжигать мазут с повышенным содержанием серы, не превышая нормы на выброс сернистых соединений¹.

На рис. 3А показана хроматограмма топочного мазута NBS 1622с на колонке DB-1ms UI с ПИД. Стандарт разбавлялся толуолом в соотношении 1:40 и вводился без деления потока. Благодаря тому, что конструкция переключателя Динса предусматривает дополнительный подвод газа за точкой подключения основной колонки, он позволяет осуществлять обратную продувку системы. Обратная продувка системы включалась на 32-й минуте (в районе выхода C_{36}). Параметры обратной продувки приведены в табл. 2. Пневматический клапан PSD отлично подходит для выполнения обратной продувки. Его фиксированный расход (3 мл/мин по умолчанию) не позволяет потоку газа сделаться избыточным при обратной продувке под высоким давлением. Большинство систем обратной продувки используют статический ограничитель (например, тройник с подключенным отрезком капилляра). Такие системы при обратной продувке под высоким давлением имеют очень высокий расход газа (более 500 мл/мин).

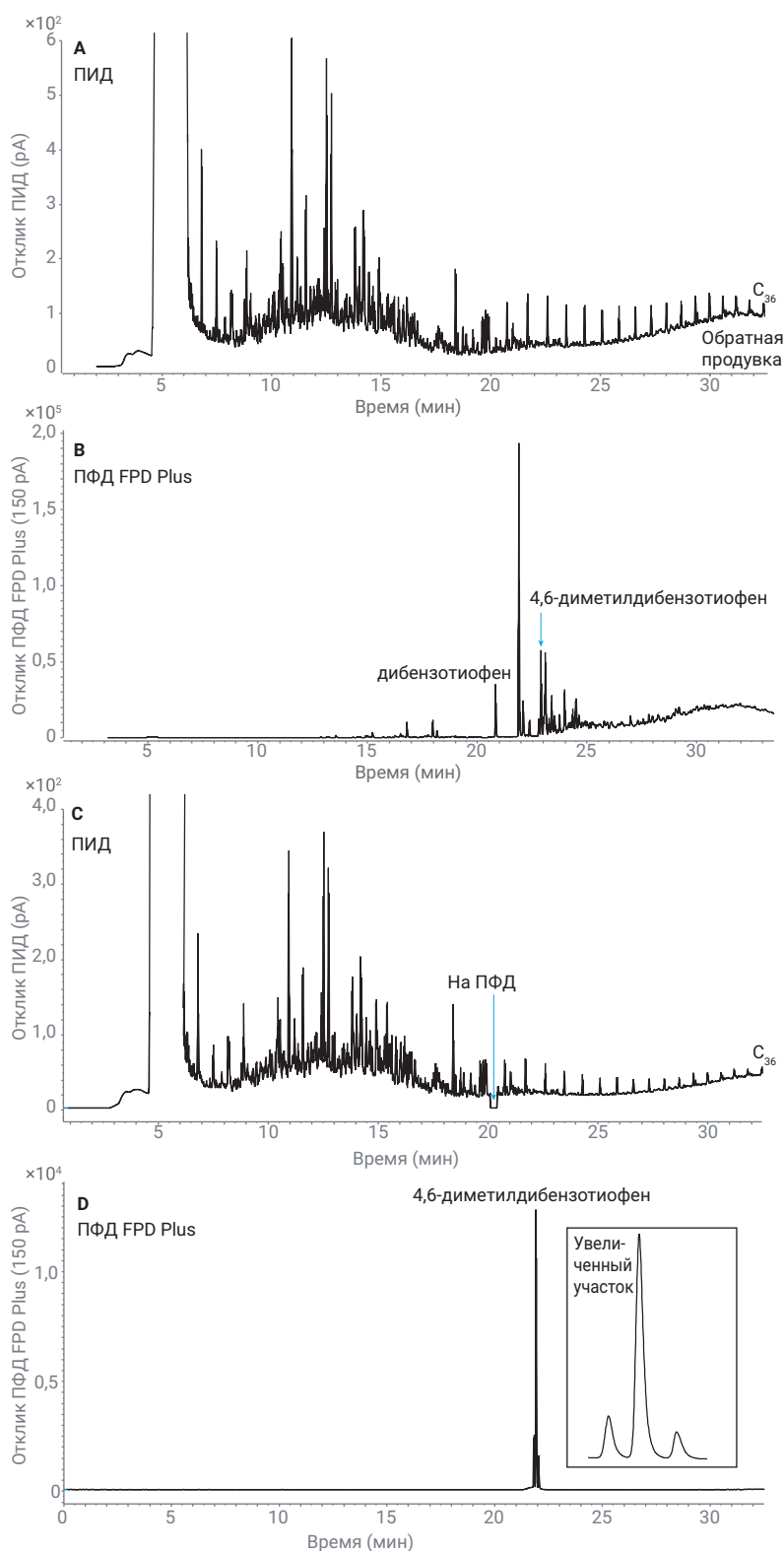


Рис. 3. А) Хроматограмма стандарта NBS 1622с (сера в топочном мазуте), ПИД. Высококипящие фракции ($> C_{36}$) выдувались на 32-й минуте. В) Хроматограмма стандарта NBS 1622с, ПФД. С помощью переключателя Динса проба целиком передавалась на вторичную колонку для поиска всех серосодержащих соединений. С) Хроматограмма стандарта NBS 1622с с узким вырезанным регионом с 20,1 до 20,4 минуты. Д) Хроматограмма вырезанного региона хроматограммы С с пиком 4,6-диметилдибензотиофена.

На рис. 3А показана полная ПИД-хроматограмма пробы на основной колонке, а на рис. 3В — ПФД-хроматограмма, полученная на вторичной колонке с помощью переключателя Динса, который вырезал на нее пробу с основной колонки. Это необычный способ использования переключателя Динса, который позволяет гибко изучать пробы с неизвестным составом, применяя различные детекторы. Этот метод позволяет получить хроматограмму всех сернистых соединений пробы, а не только тех, которые элюируются в небольшом промежутке. В некоторых случаях на ПФД может наблюдаться гашение сигнала, однако из рис. 3А видно, что большинство углеводородов элюируются в промежутке с 5-й по 20-ю минуту, до начала элюирования дибензотиофенов. Как и в образце дизельного топлива NIST, в этой пробе много алкилдибензотиофенов, однако их концентрации намного выше. На рис. 3С показана ПИД-хроматограмма стандарта NBS 1622с топочного мазута с вырезанным участком от 20,1 до 20,4 минут. В этой методике использовались и вырезание участка хроматограммы, и обратная продувка. На рис. 3Д показана хроматограмма вырезанного участка с пиками 4,6-диметилдибензотиофена и двух других неизвестных соединений.

Калибровочная кривая строилась по результатам измерений образцов 4,6-диметилдибензотиофена с содержанием от 1 до 100 ppm в толуоле. Пробы вводились в основную колонку, и из хроматограммы вырезался участок от 20,1 до 20,4 минут. Чтобы избежать перегруза системы, поток делился в отношении 25:1. Так как отклик детектора на сернистые соединения пропорционален квадрату их концентрации, для построения калибровочной кривой использовался квадратный корень сигнала. На рис. 4 показана калибровочная кривая. Для наиболее разбавленного калибровочного стандарта 1 ppm на колонку вводилось, с учетом деления потока в соотношении 25:1, 5,7 пг серы. Предел обнаружения по сере ПФД Plus составляет 2,5 пг/с.

В последнем анализе изучался фракционный состав топочного мазута в стандарте NBS 1622с. Для этого анализа применялась короткая колонка с большим внутренним диаметром DB-HT Sim Dis (5 м × 530 мкм, 0,15 мкм). В качестве стандарта использовался стандарт полиэтилена Polywax 500. Стандарт Polywax 500 содержит набор молекул полиэтилена с длиной цепи от C₂₀ до C₇₀. На рис. 5 показаны наложенные друг на друга хроматограммы стандарта топочного мазута NBS 1622с и стандарта полиэтилена Polywax 500. Последние пики на хроматограмме мазута находятся в районе последних пиков стандарта Polywax, возле пика C₇₀. Это показывает необходимость использования обратной продувки и выгоду от ее применения.

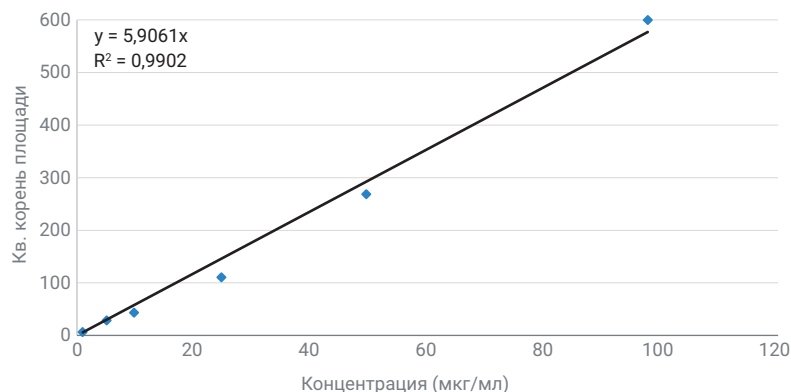


Рис. 4. Калибровочная кривая 4,6-диметилдибензотиофена в концентрации с 1 до 100 ppm.

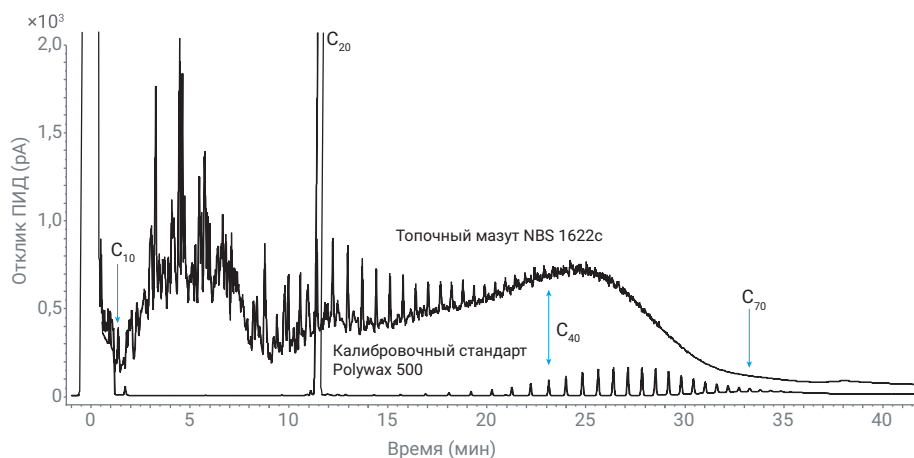


Рис. 5. Хроматограмма стандарта NBS 1622с, наложенная на хроматограмму калибровочного стандарта полиэтилена (Polywax 500). Образец топочного мазута NBS содержит углеводороды с длиной цепи от C₁₀ до C₇₀.

Выводы

Система ГХ 8890, оборудованная переключателем Динса и детекторами ПИД и ПФД Plus, сконфигурирована для разделения и идентификации различных серосодержащих соединений в средних и тяжелых углеводородных дистиллятах. Сочетание основной неполярной колонки J&W HP-1ms и вторичной среднеполярной колонки J&W DB-17ht снижает вероятность совместного элюирования и гашения сигнала детектора ПФД. Благодаря фиксированному расходу газа продувки пневматический клапан PSD значительно снижает расход газ-носителя на продувку. Было показано, что система способна выдуть углеводороды с длиной цепи до C₇₀.

Литература

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. С веб-сайта www.platts.com, **2016 г.**
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. С веб-сайта Министерства охраны окружающей среды США. <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/epa-standards-fuel-sulfur>, **2016 г.**
3. Firor, R. An Improved Flame Photometric Detector for the Analysis of Dibenzothiophenes in Diesel, Distillates, and Feedstocks Using the Agilent 7890B Series GC. *Обзор технической информации Agilent Technologies*, номер публикации 5991-1752EN, **2013 г.**
4. Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996 г.**, 35(8), 2487-2494.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018 г.
Напечатано в США 6 декабря 2018 г.
5994-0488RU