

Análisis de Inhibidor, Agente de Extracción y Dímero en Butadieno con la solución cromatográfica LGI de DVLS

Introducción

El 1,3-Butadieno es un producto petroquímico principal y la materia prima más importante en la producción de cauchos y plásticos, tales como el caucho de estireno-butadieno y el látex. Está contenido en mezclas de C4s que son un producto del cracker de las naftas. Las mezclas de C4s no pueden fraccionarse en cada componente mediante destilación convencional ya que muchos de los componentes C4 tienen volatilidades relativas al Butadieno. El Butadieno puede separarse por destilación extractiva utilizando disolventes tales como la dimetilformamida (DMF) o la N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Nota de Aplicación

Autores:

Cees Oudijn, Product Manager de Da Vinci Laboratory Solutions.

El almacenamiento de Butadieno como gas licuado comprimido presenta un peligro específico e inusual. Con el tiempo, la polimerización puede empezar a crear una costra de material solidificado en el interior del espacio de vapor del cilindro. Si después el cilindro se altera, la costra puede ponerse en contacto con el líquido e iniciar una polimerización auto-catalítica. El calor liberado acelera la reacción pudiendo dar lugar a la rotura del cilindro. Generalmente se añaden Inhibidores tales como p-TBC para reducir este riesgo.

El análisis de inhibidores y agentes de extracción en Butadieno es importante tanto para fabricantes como para los usuarios de Butadieno. Es necesario dar un informe preciso de su especificación para establecer el precio y asegurar la calidad del producto. Las pruebas de Butadieno normalmente se llevan a cabo en las plantas de producción y en los laboratorios antes de cargar (descargar) en los barcos. Dímero, Estireno y otros hidrocarburos a menudo están presentes como impurezas en el Butadieno comercial dependiendo de las condiciones de temperatura y tiempo de almacenamiento.

ASTM D1157 es el método de prueba estándar para determinar el Contenido Total del Inhibidor (TBC) de los hidrocarburos ligeros. Este método es muy laborioso y requiere la evaporación de la muestra líquida.

La solución cromatográfica basada en el Inyector de Gas Licuado (LGI) determina con precisión las impurezas en gases licuados tales como el Butadieno.



Figura 1: Solución cromatográfica LGI de DVLS

Descripción de la Aplicación

El método de análisis utiliza el inyector LGI. La muestra se inyecta a presión directamente sobre la columna.

La cromatografía después de esta entrada representativa de muestra se basa en la separación individual de las impurezas del Butadieno. La cantidad de cada componente se expresa en partes por millón en masa.

La configuración del hardware está basada en las normas ASTM D7756 & EN 16423 para la determinación de residuos disueltos en LPG. El GC está configurado con el Inyector de Gas Licuado como se muestra en la Figura 1, un portal de inyección on-column, una salida de vapor del disolvente y un detector de Ionización de Llama (FID).

La figura 2 muestra la configuración del *retention gap* y las columnas. La muestra es inyectada en el *retention gap* recubierto de acero inoxidable Sulfinert®. El *retention gap* está conectado a una pre columna de retención no-polar, con una salida para el lavado de la matriz de Butadieno.

Después de ventear la matriz, la válvula se cierra y el flujo se dirige a una columna analítica para la separación de diversas impurezas presentes en el Butadieno.

La Tabla 1 muestra los parámetros típicos del instrumento

Oven initial	40°C (3 min)
Rate	15°C/min
Oven final	250°C (8 min)
Inlet initial	55°C/min
Rate	15°C/min
Inlet final	250°C
Column flow	4 mL/min
Runtime	21 min
Solvent vent time	10 sec
LGI Injection pulse	50 ms

Tabla 1: Parámetros del Instrumento

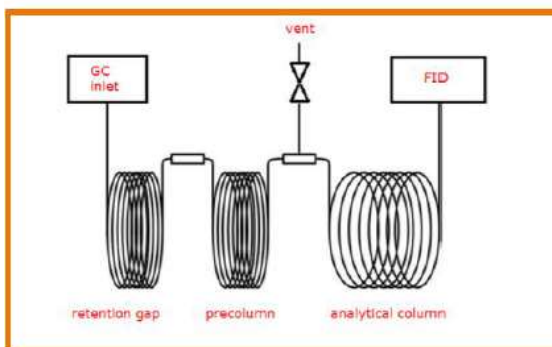
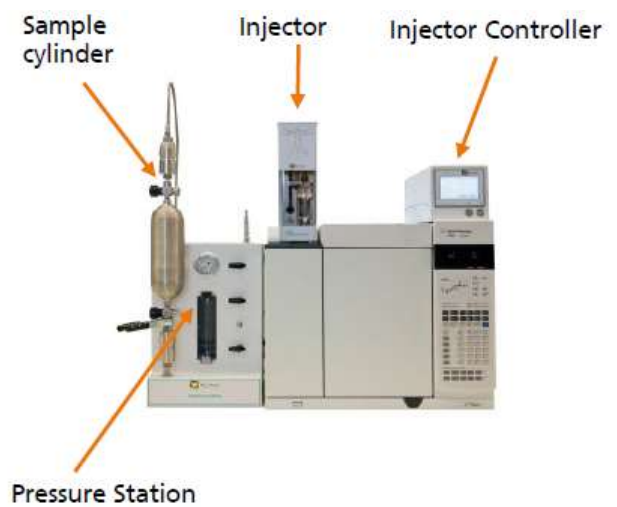
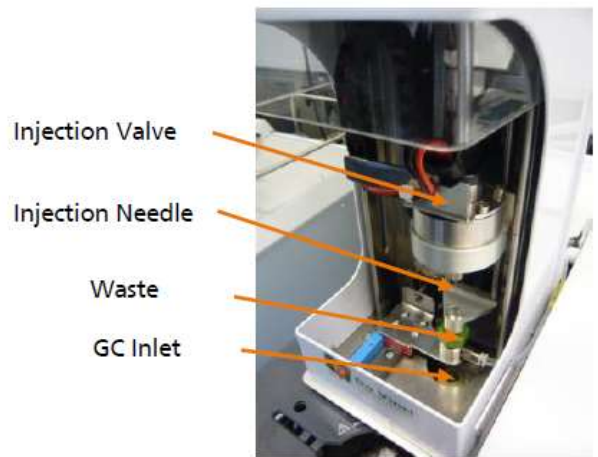


Figura 2: Configuración columnas



Resultados Analíticos

Las muestras de Butadieno fueron transportadas y analizadas utilizando cilindros de muestra metálicos. Se aplicó una presión constante de 15bar durante el ciclo de inyección del GC. Las figuras 3, 4 y 5 muestran el análisis de varias impurezas en Butadieno.

La Tabla 2 enumera los datos de precisión. Debido a la limitada disponibilidad de muestras, los datos de repetibilidad se calcularon sobre la base de una sola muestra y su análisis por duplicado. La precisión de los datos demuestra que la capacidad de repetición del LGI es similar a ASTM D1157.

La linealidad del detector para los componentes individuales ha sido publicada en las notas de aplicación sobre VCH, NMP y p-TBC en Butadieno.

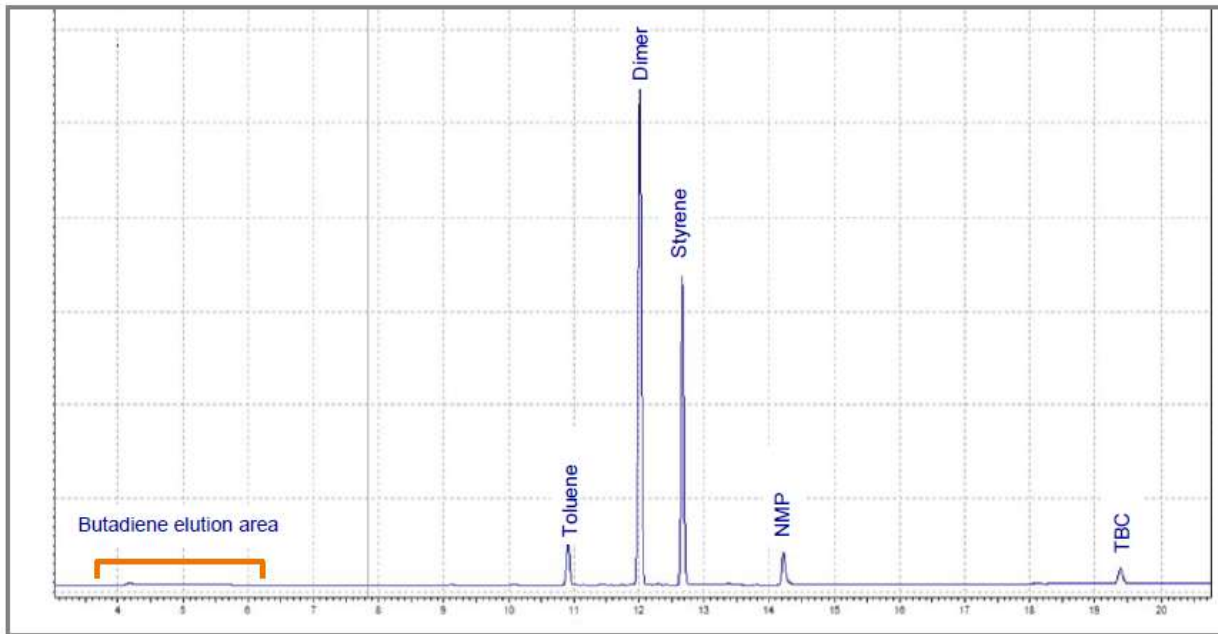


Figura 3: Cromatograma del análisis de un patrón calibración líquido

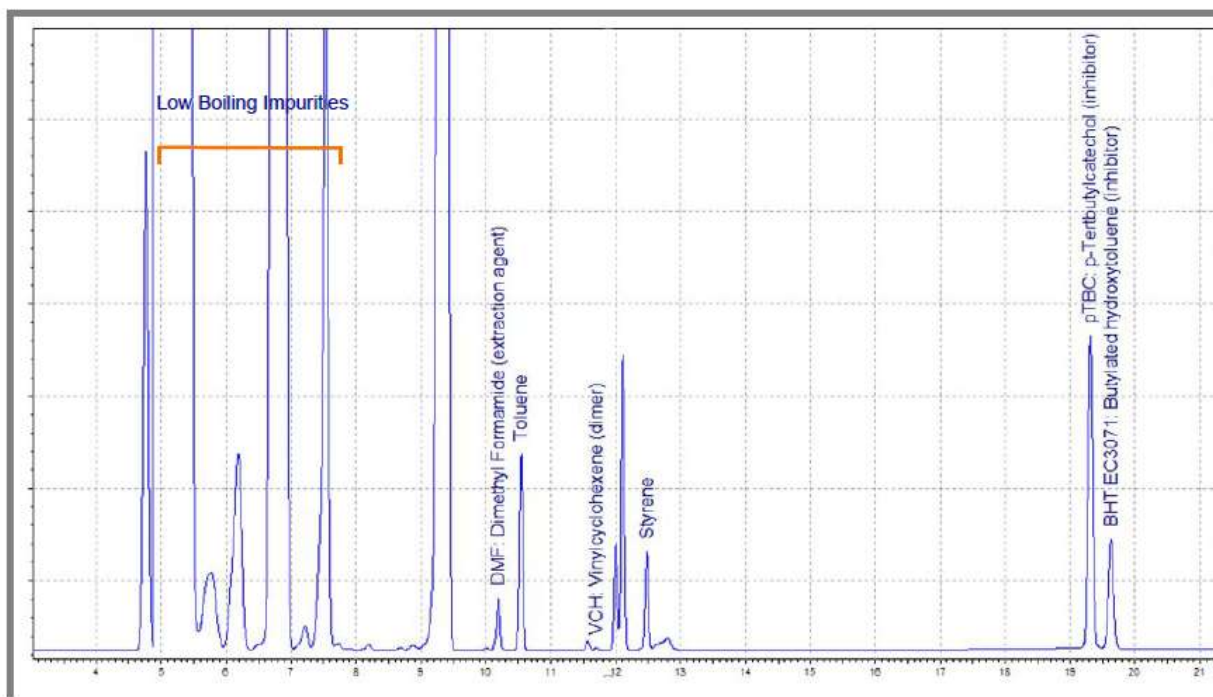


Figura 4: Cromatograma del inhibidor y otras impurezas en el análisis de Butadieno.

Repeatabilities at concentration levels	Multiple analyses Single sample	Duplicate analyses Various samples	ASTM r/R
Dimer	55 (416 mg/kg)	48 (200—3500 mg/kg)	50/180 (1500 mg/kg)
pTBC	11 (86 mg/kg)	17 (85-330 mg/kg)	10/20 (50-500 mg/kg)
Toluene	0.5 (3.6 mg/kg)	0.4 (1-4 mg/kg)	Not available

Tabla 2: Repetibilidad de análisis de Butadieno

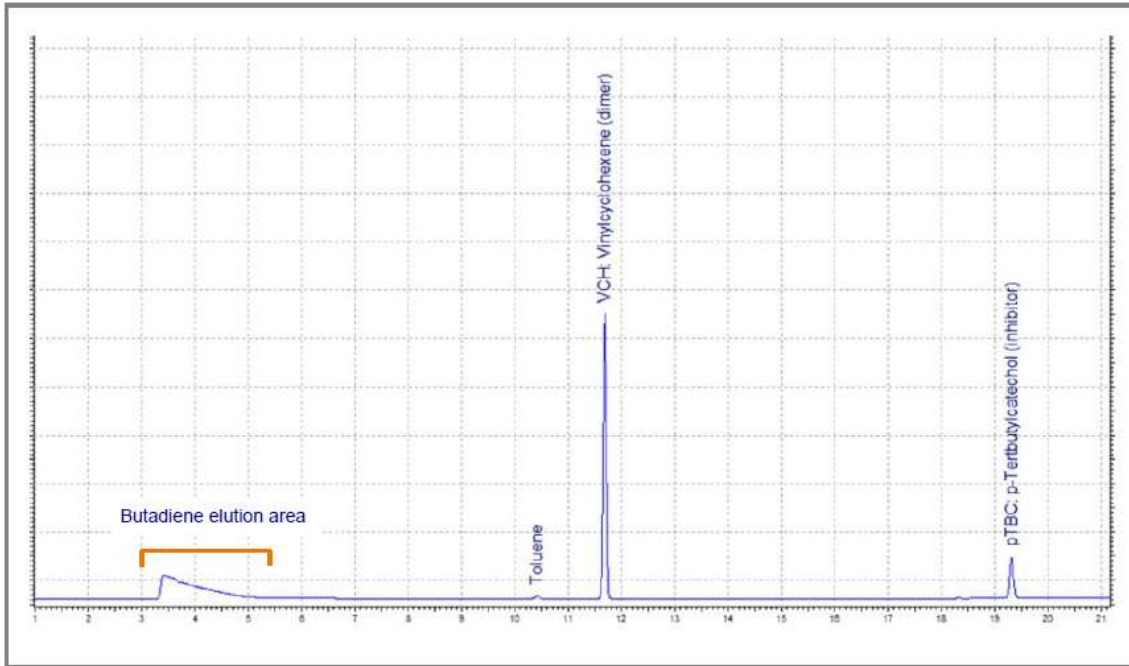


Figura 5: Cromatograma del análisis de una muestra de producción de Butadieno.

Conclusión

El análisis de contenido de Inhibidor y otras impurezas por la solución cromatográfica LGI ofrece una alternativa segura y precisa a los métodos existentes de ensayo de Butadieno. Aunque hay datos limitados de repetibilidad para las trazas más pesadas en Butadieno, los resultados reportados para las muestras de producción indican repetibilidades similares al método ASTM D1157.

La manipulación controlada de los cilindros de butadieno, en combinación con la inyección on-column reduce los riesgos de salud y seguridad para los analistas que participan en el control de calidad de butadieno. La técnica LGI también proporciona excelentes límites de detección gracias a la inyección de gran volumen de muestra

Referencias:

1. ASTM D7756-13 :Standard Test Method for Residues in Liquefied Petroleum (LP) Gases by Gas Chromatography with Liquid, On-Column Injection
2. ASTM D5274 Standard guide for analysis of 1,3-butadiene product
3. ASTM D2593 Standard test method for butadiene purity and hydrocarbon impurities by gas chromatography
4. ASTM D1157 Standard test method for Total Inhibitor Content (TBC) of Light Hydrocarbons
5. Dow Product Safety Assessment Butadiene
6. ASTM D2426 Standard test method for Butadiene Dimer and Styrene in Butadiene concentrates by Gas Chromatography
7. ASTM D1025 Standard test method for Nonvolatile Residue of Polymerization-Grade butadiene

Agradecimientos:

- Harm Moes, SGS Vlissingen, The Netherlands

PARA MÁS INFORMACIÓN:



GALLPE-AC
Soluciones y Servicios Profesionales, S.L.

Apartado 287
28400 Collado Villalba (Madrid)
Tel.: 91 849 90 18 - Fax: 91 849 90 24
www.gallpe.com - info@gallpe.com

DA VINCI LABORATORY SOLUTIONS B.V

www.davinci-ls.com