

“Controle la presencia de “Dienos” en sus combustibles con VUV”

Parte 1- El problema con las Olefinas

Published by Alex Hodgson, VUV Analytics on January 11, 2019.

Una gran parte de lo que hace que la deconvolución espectral de VUV sea tan poderosa es que, en el rango de la gasolina, los compuestos de cada clase PIONA tienen rasgos espectrales que los distinguen de las otras clases de PIONA. La equivalencia de doble enlace (DBE) aumenta, especialmente a medida que agregamos enlaces π y así obtenemos más respuesta en la región de 170-200 nm (Figura 1A). Esto nos da una ventaja distintiva sobre la espectrometría de masas (MS) al diferenciar olefinas de naftalenos: a pesar de que tienen el mismo DBE, el enlace π en la olefina da una bonita característica espectral alrededor de 180 nm que el nafteno no da (Figura 1B). En MS las olefinas y naftenos tendrán la misma masa molecular, haciéndolas más difíciles de distinguir, lo que resulta imposible cuando coeluyen (Figura 1C).

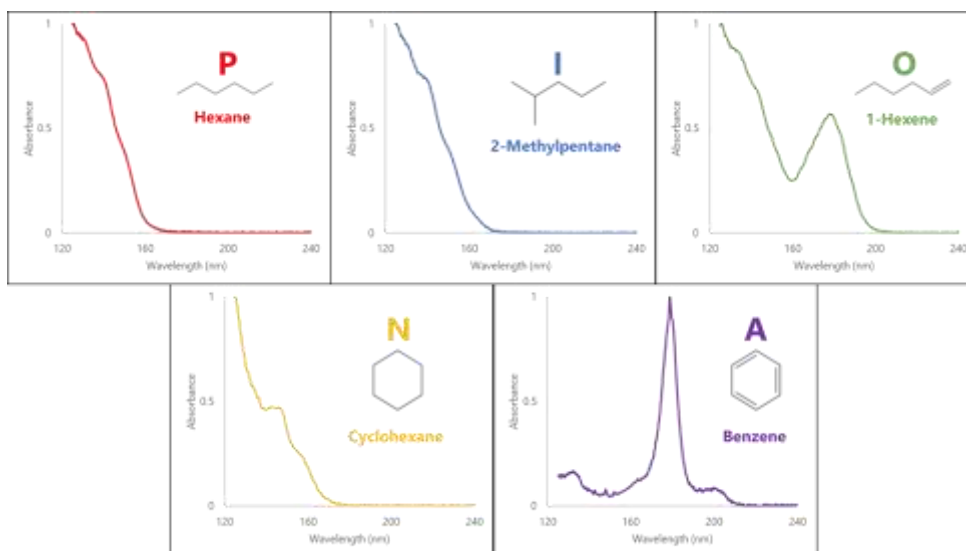


Figura 1A. Cada clase PIONA tiene características espectrales VUV exclusivas de su clase. A medida que aumentamos la equivalencia de doble enlace y especialmente a medida que agregamos enlaces π , vemos más absorbancia espectral en las regiones de mayor longitud de onda.

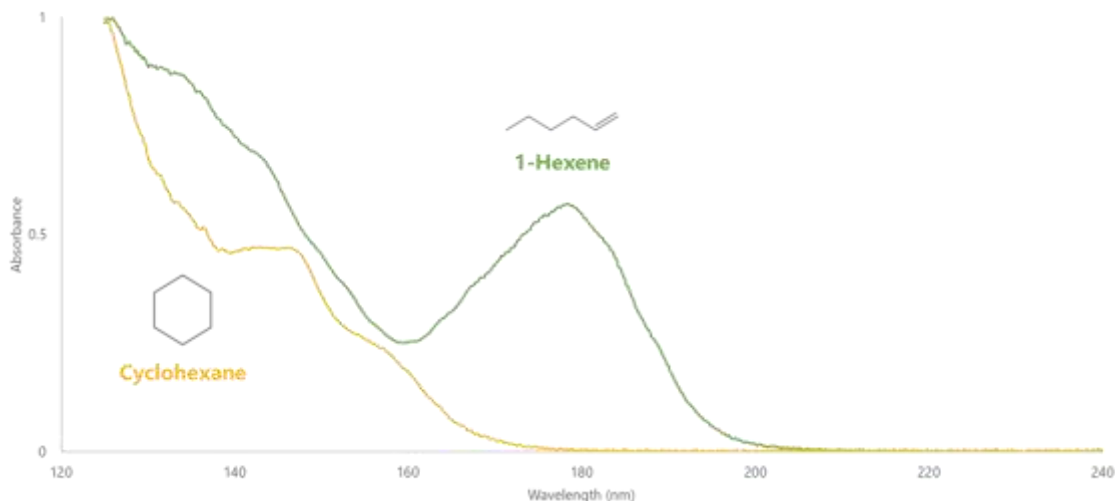


Figura 1B. A pesar de que tienen la misma equivalencia de doble enlace, estos dos isómeros tienen espectros de absorción de VUV claramente diferentes. Esto es indicativo de isómeros de nafteno/olefinas en todo el rango de gasolinas.

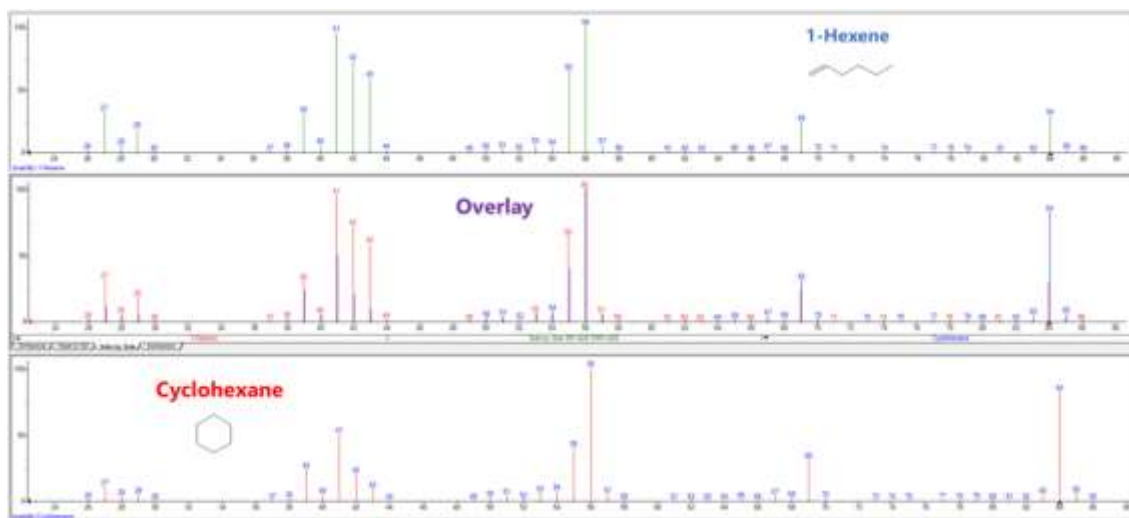


Figura 1C. A diferencia de VUV, la espectrometría de masas enfrenta dificultades en estos mismos isómeros. A pesar de que algunas de las intensidades relativas m/z son diferentes, ambos compuestos tienen los mismos fragmentos de iones importantes, haciéndolos difíciles de distinguir en una matriz compleja como la gasolina.

Esta información no es novedosa para los lectores que han seguido nuestros blogs con respecto a la norma ASTM D8071. Entonces, ¿por qué lo repetimos de nuevo? Bueno, es por querer resaltar un cierto subconjunto de olefinas que son particularmente problemáticas para los operadores de refino. Por supuesto, me refiero a las diolefinas conjugadas (CDOs), también llamadas Dienos conjugados, que son nuestro foco para esta nueva serie de blog de 3 partes. Estos compuestos polimerizan en concentraciones lo suficientemente altas, que en las corrientes de hidrocarburos pueden obstruir engomando las tuberías y posteriormente hacer que una refinería tenga que parar para limpiar la obstrucción. Por lo tanto, los niveles de CDO deben mantenerse por debajo de un umbral para evitar que esta polimerización suceda.

Uno de los métodos originales para medir el contenido de CDO es UOP-326, que fue desarrollado en 1965 y utiliza anhídrido maleico como dienófilo. El exceso de anhídrido maleico se añade a la muestra de combustible y una cierta cantidad del anhídrido maleico se consume en una reacción de Diels-Alder con las diolefinas conjugadas (Figura 2); el anhídrido maleico restante se convierte al ácido maleico, que entonces se mide por titulación colorimétrica.

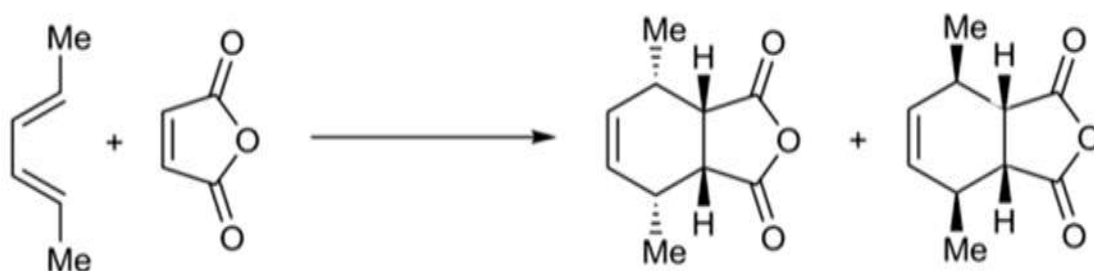


Figura 2. Esquema de la reacción de Diels-Alder de anhídrido maleico (un dienófilo) con una diolefina conjugada usada para determinar el valor de dieno en el método UOP-326. Esta reacción no es particularmente selectiva, ya que reaccionará con nucleófilos como alcoholes y tioles, pero no con CDOs estéricamente obstaculizadas.

Aunque UOP-326 todavía se utiliza hoy en día con cierta capacidad, tiene una serie de desventajas. El método tarda más de 3 horas, ya sea hecho manualmente o automatizado. Ciertos nucleófilos como los alcoholes y los tioles (que se encuentran comúnmente en, o agregados a los combustibles) también reaccionarán con anhídrido maleico, sesgando positivamente los resultados. Al revés, algunas diolefinas estéricamente obstaculizadas como 2,5-dimetil-2, 4-hexadieno no reaccionarán en absoluto, sesgando negativamente los resultados. Debido a esta falta de selectividad, el método es sólo semicuantitativo y no puede dar información cualitativa, como la presencia de especies de diolefinas.

A partir de aquí, han surgido una amplia variedad de métodos para medir las CDOs, incluyendo GC derivatizados (que exploraremos en tándem con VUV en la parte 3) con MS/NCD, HPLC, SFC-UV, RMN, IR-cercano, y voltametría. Entonces, ¿cómo de bien puede medir la tecnología GC-VUV estas diolefinas conjugadas? y ¿es posible especificarlas como parte de nuestro análisis normal de D8071? ¡Descúbrelo en la parte 2!

PARA MÁS INFORMACIÓN, POR FAVOR CONTACTE CON NOSTROS

Teléfono: +34 91 849 90 18

e mail: info@gallpe.com

Soporte: <https://soportegallpe.zendesk.com>

web: www.gallpe.com

Redes Sociales

