

Liviana Škrobonja, Tatjana Tomić, Nikola Šegudović

ISSN 0350-350X

GOMABN 44, 3, 217-225

Stručni rad / Professional paper

UDK 665.753.4.033.25 : 665.635-404:665.634:665.635 : 665.658.2-404 : 665.644.2-404 :543.544.5.068.7

KARAKTERIZACIJA KOMPONENATA DIZELSKOG GORIVA HPLC METODOM

Sažetak

Dizelsko gorivo je kompleksna smjesa različitih rafinerijskih produkata i aditiva. Jedna od značajnih ekoloških karakteristika dizelskog goriva je količina policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), a odnos zasićenih i aromatskih ugljikovodika značajno utječe na primjenska svojstva dizelskih goriva. S obzirom da su PAH-ovi kancerogene supstancije, njihov je sadržaj u dizelskim gorivima prema Europskom standardu EN 590 ograničen na 11% m/m.

Sadržaj PAH-ova u dizelskom gorivu ovisan je o komponentama koje se namješavaju u dizelsko gorivo. Različite komponente iz rafinerijske prerade sadrže različite količine PAH-ova te nisu sve jednako pogodne za namješavanje. U ovom su radu ispitane sljedeće komponente koje se koriste za umješavanje: plinsko ulje lako, desulfurizirano ulje, petrolej i katalitičko ulje lako. Cilj je rada ispitati komponente na sadržaj PAH-ova radi zadovoljenja Europske norme EN 590.

Jedna od najčešće korištenih metoda za određivanje PAH-ova je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnih faza uz izokratni sastav pokretne faze i modificiranu silika kolonu. Ova metoda separira zasićene ugljikovodike od aromatskih, a aromatske separira prema broju prstenova u strukturne na mono-, di- i tri+ aromate. Detekcija spomenutih frakcija omogućena je detektorom indeksa loma (RI).

Uvod

Detaljna i pouzdana karakterizacija sastava dizelskih motornih goriva od velike je važnosti za planiranje i optimiranje rafinerijskih procesa te brigu za okoliš. Određivanje tipova aromatskih ugljikovodika u dizelskim gorivima definirano je Europskom normom EN 12916. Metoda za određivanje aromata koristi HPLC normalnih faza uz više funkcijski povratni ventil. Separacija se provodi na polarnoj ili modificiranoj polarnoj koloni (silika, amino silika ili amino/cijano silika) uz nepolarnu

pokretnu fazu (n-heptan) i detektor indeksa loma. Kolona ne pokazuje afinitet za zasićene ugljikovodike (alifatski i ciklički), ali pokazuje naglašeni afinitet i selektivnost za aromatske ugljikovodike. Kao rezultat selektivnosti aromati su separirani od zasićenih i međusobno odvojeni jasno izraženim pikovima sukladno broju prstena, tj. kao mono, di i tri+ aromati. Monoaromati se definiraju kao spojevi koji imaju samo jedan aromatski prsten bez obzira na broj i dužinu supstituiranih parafina ili zasićenih prstenova (naftena). Diaromati su spojevi koji sadrže dva aromatska prstena koji mogu biti kondenzirani, vezani jednostavnim vezama ili međusobno odvojeni parafinskim lancem ili naftenskim prstenom. Tri+ aromati po istoj definiciji imaju tri ili više aromatskih prstenova i u većini separacija koeluiraju s nekim polarnim hetero spojevima. Također, u skladu s definicijama iz spomenute norme policiklički aromatski ugljikovodici predstavljaju zbroj sadržaja di i tri+ aromata.

Kako je sadržaj aromata u dizelskom gorivu ovisan o sadržaju aromata u komponentama za dizelska goriva, cilj ovog rada bio je odrediti sadržaje poliaromata u komponentama koje se umješavaju u dizelska goriva te odrediti koje su komponente pogodne za namješavanje, a koje bi zbog prevelikog sadržaja PAH-ova trebalo podvrći dodatnoj obradi. U tu svrhu sakupljene su i ispitane sljedeće komponente:

- plinsko ulje lako (Topping)
- desulfurizirano ulje (HDS)
- petrolej (Topping)
- katalitičko ulje lako (FCC)

Ekperimentalni dio

Prema Europskoj normi EN 12916 predlažu se sljedeći eksperimentalni uvjeti:

- injektorski sustav kojim se može injektirati 10 μ l otopine uzorka,
- razrjeđivanje uzorka prema potrebi,
- filtriranje otopine uzorka kroz filter veličina pora 0.45 μ m,
- sustav kolona s punilima amino-modificiranog ili amino/cijano-modificiranog silika (koji se sastoji od 3 μ m, 5 μ m ili 10 μ m čestica),
- temperaturna kontrola grijućim blokom ili kontrolom temperature laboratorija u granicama od 20 do 40°C,
- povratni ventil sastavljen od automatskog ventila za promjenu smjera protoka otapala (uključuje se ručno, električno ili zračno),
- RI detektor koji radi u području indeksa loma od 1,3 do 1,6,
- kompjutorski sustav kompatibilan s detektorom uz minimalnu brzinu od 1 Hz.

Koncentracija svakog pojedinačnog aromatskog ugljikovodika određuje se iz kalibracijskih krivulja cikloheksana (zasićeni), o-ksilena (mono), 1-metilnaftalena (di) i fenantrena (tri+) u odgovarajućim koncentracijskim područjima. Sustavnim kalibracijskim standardima - SCS (cikloheksan, o-ksilen, dibenzotiofen, 9-metil-antracen) određuju se rezolucije (zasićeni/monoaromati) i vrijeme aktiviranja povratnog ventila. Prema normi otopi se oko 1g uzorka u 10 ml n-heptana, stabilizira i filtrira otprilike 10 minuta prije injektiranja.

Radni uvjeti

Kolona	μ- Bondapak NH ₂ (Waters), dimenzije kolone- 300mm x 3,9mm, 10μm	
Mobilna faza	n-heptan, HPLC grade, Merck (mobilna faza otplinjava se helijem)	
Protok	0,8 ml/min	
Temperatura	Kolona	25°C
	Injektor	25°C
	Detektor	sobna
Rezolucija (cikloheksan/o-ksilen)	5,4	
Vrijeme uključivanja povratnog ventila	9,74 min	
Vrijeme trajanja analize	22,5 min	

Rezultati i rasprava

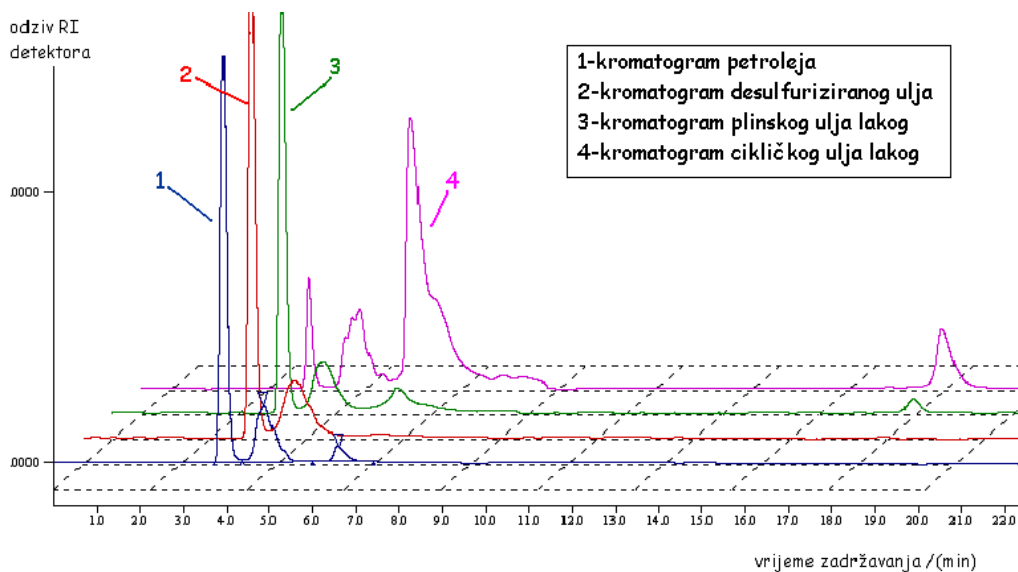
Ispitivanjem sadržaja aromata u komponentama za namješavanje dizelskog goriva određene su količine aromata (tablica 1, slika 1).

Tablica 1: Količina aromatskih ugljikovodika u komponentama za namješavanje dizelskih goriva

PAH Uzorak	monoaromati % (m/m)	diaromati % (m/m)	tri+aromati % (m/m)	poliaromati % (m/m)	ukupni aromati % (m/m)
Plinsko ulje lako	15,1	6,6	1,2	7,8	22,9
Petrolej	15,9	1,9	-	1,9	17,8
Desulfurizirano ulje	28,4	2,8	0,5	3,3	31,7
Katalitičko ulje lako	23,3	46,9	0,6	47,5	70,3

Iz rezultata u tablici 1 te iz kromatograma (slika 1) uočljivo je da petrolej i desulfurizirano ulje imaju sadržaj PAH-ova u vrlo niskim granicama te će njihovo namješavanje doprinosti smanjenju sadržaja PAH-ova u konačnom proizvodu - dizelskom motornom gorivu, pa su zato vrlo preporučljivi. Plinsko ulje lako, iako ima nešto viši sadržaj PAH-ova, još je uvijek prihvatljivo, jer ne prekoračuje zakonsku granicu od 11% m/m. Za razliku od prethodnih komponenti, katalitičko ulje lako, koje je produkt procesa katalitičkog kreiranja, ne preporučuje se za namješavanje u dizelska motorna goriva, jer značajno doprinosi porastu količine PAH-ova.

Slika 1: Kromatogrami komponenata za namješavanje dizelskog goriva dobiveni HPLC-om uz RI detektor



Zaključak

HPLC metodom određen je grupni sastav aromatskih ugljikovodika u komponentama koje se namješavaju u dizelska goriva.

Rezultati pokazuju da je sadržaj PAH-ova u katalitičkom ulju lakom previsok te se ne preporuča za namješavanje u dizelska motorna goriva bez dodatne obrade. Petrolej, desulfurizirano ulje i plinsko ulje lako, kao komponente za namješavanje dizelskog goriva eurodizel, potpuno odgovaraju s obzirom na sadržaj PAH-ova.

CHARACTERIZATION OF DIESEL FUEL COMPONENTS USING HPLC METHOD

Abstract

Diesel fuel is a complex blend of different refinery products and additives. One among significant environmental properties of diesel fuel is the quantity of poly-aromatic hydrocarbons (PAHs), while the ratio between saturated and aromatic hydrocarbons bears a considerable impact on the applicative properties of diesel fuels. Given that PAHs are cancerogenic substances, their content in diesel fuels according to the European standard EN 590 is limited to 11% m/m.

PAHs content in diesel fuel is dependent on the components blended into the diesel fuel. Different components from refinery processing contain different volumes of PAHs and are not all equally apt for blending. The present paper considers the following components used for blending: gas oil light, desulphurized oil, kerosene and catalytic oil light. The purpose of the paper has been to test the components in view of PAHs content for the meeting of the European norm EN 590.

One among the most frequently used methods for determining PAHs is liquid chromatography of high normal phases efficiency with isocrate composition of the mobile phase and modified silica column. This method separates saturated hydrocarbons from the aromatic ones, while it separates those aromatic according to the number of rings into structural of mono-, di- and tri+ aromatics. Detection of the said fractions has been enabled by the refraction index detector (RI).

Introduction

A detailed and reliable characterization of the composition of diesel motor fuels is highly important for the planning and optimization of refinery processes as well as for environmental concerns. Determination of aromatic hydrocarbons types in diesel fuels has been defined by the European norm EN 12916. The method for determining aromatics uses the HPLC of normal phases with multi-functional return valve. Separation is performed on a polar or modified polar column (silica, amino silica or amino/cyano silica) with a non-polar mobile phase (n-heptane) and refraction index detector. The column does not show any affinity for saturated hydrocarbons (aliphatic and cyclic), but it does show a strong affinity and selectivity for aromatic hydrocarbons. As a result of selectivity, aromatics are separated from the saturated ones and delineated by pronounced peaks which

are consistent with the number of rings i.e. as mono, di and tri+ aromatics. Monoaromatics are defined as compounds having only one aromatic ring, regardless of the number or length of substituted paraffins or saturated rings (naphthenes). Diaromatics are compounds containing two aromatic rings which may be condensed, bonded by simple bonds or mutually separated by paraffin chain or naphthenic ring. Tri+ aromatics – according to the same definition - have three or more aromatic rings and in most separations do co-eluate with some polar hetero compounds. Also, consistent with definitions from the said Norm, polycyclic aromatic hydrocarbons represent the content sum of di and tri+ aromatics.

Since aromatic content in diesel fuel is dependent on aromatic content in components of diesel fuels, it is the purpose of the present paper to determine polyaromatic content in components blended into diesel fuels and determine which components are apt for blending, and which should – due to excessive PAHs content - be subjected to additional treatment. For this purpose, the following components have been collected and tested:

- light gas oil (Topping)
- desulphurized oil (HDS)
- kerosene (Topping)
- light catalytic oil (FCC)

The Experimental Part

According to the European norm EN 12916, the following experimental conditions are proposed:

- injector system capable of injecting 10µl of sample solution,
- solution dilution if necessary,
- filtering sample solution through filtre with pore size 0.45µm,
- system of columns with filling particles of amino-modified or amino/cyano-modified silica (consisting of od 3µm, 5µm or 10µm particles),
- temperature control using heating block or laboratory temperature control ranging from 20 to 40°C,
- return valve consisting of automatic valve for changing the solvent flow directions (switched on manually, electrically or pneumatically),
- RI detector operating within the refraction index range between 1.3 and 1.6,
- computer system compatible with the detector at minimal speed 1 Hz.

The concentration of each individual aromatic hydrocarbon is determined from the calibration curves of cyclohexane (saturated), o-xylene (mono), 1-methylnaphthalene (di) and phenantrene (tri+), within corresponding concentration areas. System calibration standards - SCS (cyclohexane, o-xylene, dibenzotiofene, 9-methyl-antracene) determine resolutions (saturated /monoaromatics) and return valve activation time. According to the Norm, around 1g of sample is dissolved in 10 ml of n-heptane, stabilized and filtered approximately 10 minutes before injection.

Operating Conditions

Column	μ- Bondapak NH ₂ (Waters), column dimensions - 300mm x 3.9mm, 10μm		
Mobile phase	n-heptane, HPLC grade, Merck (mobile phase is degasified using helium)		
Flow	0.8 ml/min		
Temperature	Column	25°C	
	Injector	25°C	
	Detector	room temp.	
Resolution (cyclohexane/o-xylene)	5.4		
Return valve activation time	9.74 min		
Analysis duration	22.5 min		

Results and Discussion

By investigating aromatic content in components for blending diesel fuel, aromatic volumes have been determined (Table 1, Figure 1).

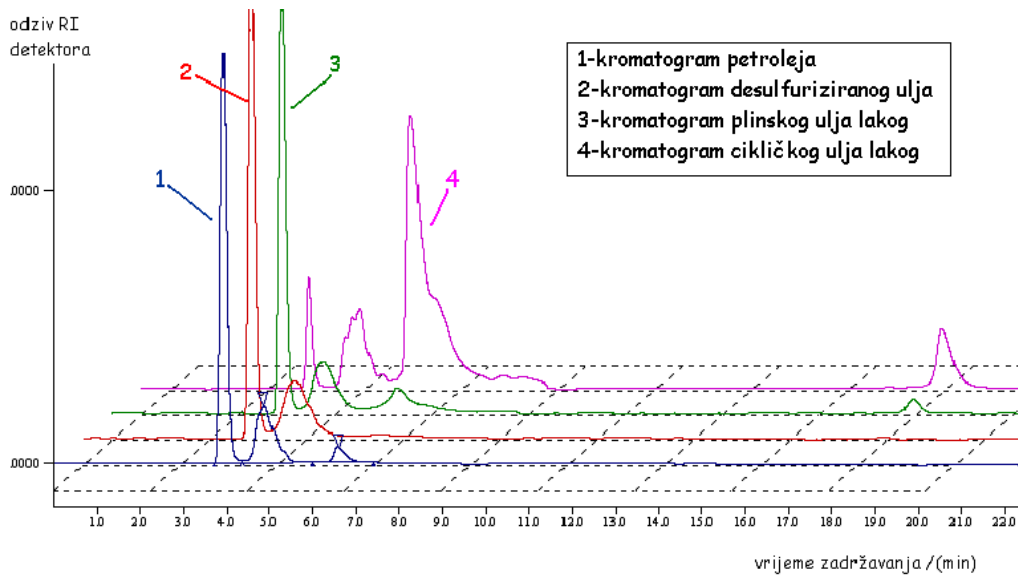
Table 1: Volume of aromatic hydrocarbons in components for blending diesel fuels

PAH Sample	mono- aromatics % (m/m)	di-aromatics % (m/m)	tri+aromatic s % (m/m)	poly- aromatics % (m/m)	total aromatics % (m/m)
Light gas oil	15,1	6,6	1,2	7,8	22,9
Kerosene	15,9	1,9	-	1,9	17,8
Desulphurized oil	28,4	2,8	0,5	3,3	31,7
Light catalytic oil	23,3	46,9	0,6	47,5	70,3

From the results in Table 1 and from the chromatogram (Figure 1), one may observe that kerosene and desulphurized oil have very low PAHs content and their blending shall contribute to the reduction of PAHs content in the final product – the diesel motor fuel, which is why they are highly recommended. Light gas oil, although having a somewhat higher PAHs content, is still acceptable for it does not exceed the legal limit of 11% m/m. Unlike the previous components, light catalytic oil, which is the product of the catalytic cracking process, is not recommended for blending

into diesel motor fuels, for it contributes considerably to the increase of PAHs volume.

Figure 1: Chromatograms of components for blending diesel fuel obtained by HPLC using RI detector



/RI detector response

kerosene chromatogram
desulphurized oil chromatogram
light gas oil chromatogram
light cyclic oil chromatogram

keeping time/

Conclusion

HPLC method was used to determine group composition of aromatic hydrocarbons in components blended into diesel fuels.

The results have shown that PAHs content in light catalytic oil is too high and as such not recommended for blending into diesel motor fuels without additional treatment. Kerosene, desulphurized oil and light gas oil, as components for blending the diesel fuel Eurodizel, comply entirely with regard to the PAH content.

Literatura / References:

1. **EN 12916:2000** Derivati nafte-Određivanje sadržaja tipova aromata u srednjim frakcijama-Metoda tekućinske kromatografije (HPLC) visoke djelotvornosti uz detektor indeksa loma
2. **N. Šegudović, T. Tomić, L. Škrobonja, Lj. Kontić;** Local Round Robin Test for Determination of Aromatics in Diesel Fuels by HPLC, *Journal of Separation Science*, 27 (1-2), (2004), 65-70.

UDK/UDC	Ključne riječi	Key words
665.753.4	dizelsko gorivo	diesel fuel
665.7.033.25	sadržaj policikličkih aromata PAH	polycyclic aromatic hydrocarbons content PAH
665.635-404	komponente za namješavanje produkata plinskih ulja	blending components for gasoil products
665.635	lako plinsko ulje (frakcija 220-360°C)	light gasoil (fraction 220-360°C)
665.634	petrolej (frakcija 180-220°C)	kerosene (fraction 180-220°C)
665.658.2-404	frakcija lakog plinskog ulja HDS postupka	light HDS gasoil fraction
665.644.2-404	frakcija lakog cikličkog ulja FCC postupka	light FCC cycle oil fraction
543.544.5.068.7	tekuća kromatografija visoke razlučivosti	high performance liquid chromatography HPLC □

Autori / Auhors:

Liviana Škrobonja¹, dipl.ing., mr.sc.Tatjana Tomić², dr.sc. Nikola Šegudović²

¹INA-industrija nafte d.d., Rijeka, ²INA-industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb

Primljeno:

14.02.2005.