

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC)

Her gives en beskrivelse af princippet i comprehensive todimensionel gaskromatografi, og det forklares hvordan den adskiller sig fra konventionel todimensionel gaskromatografi baseret på "heart-cutting"-teknikken.

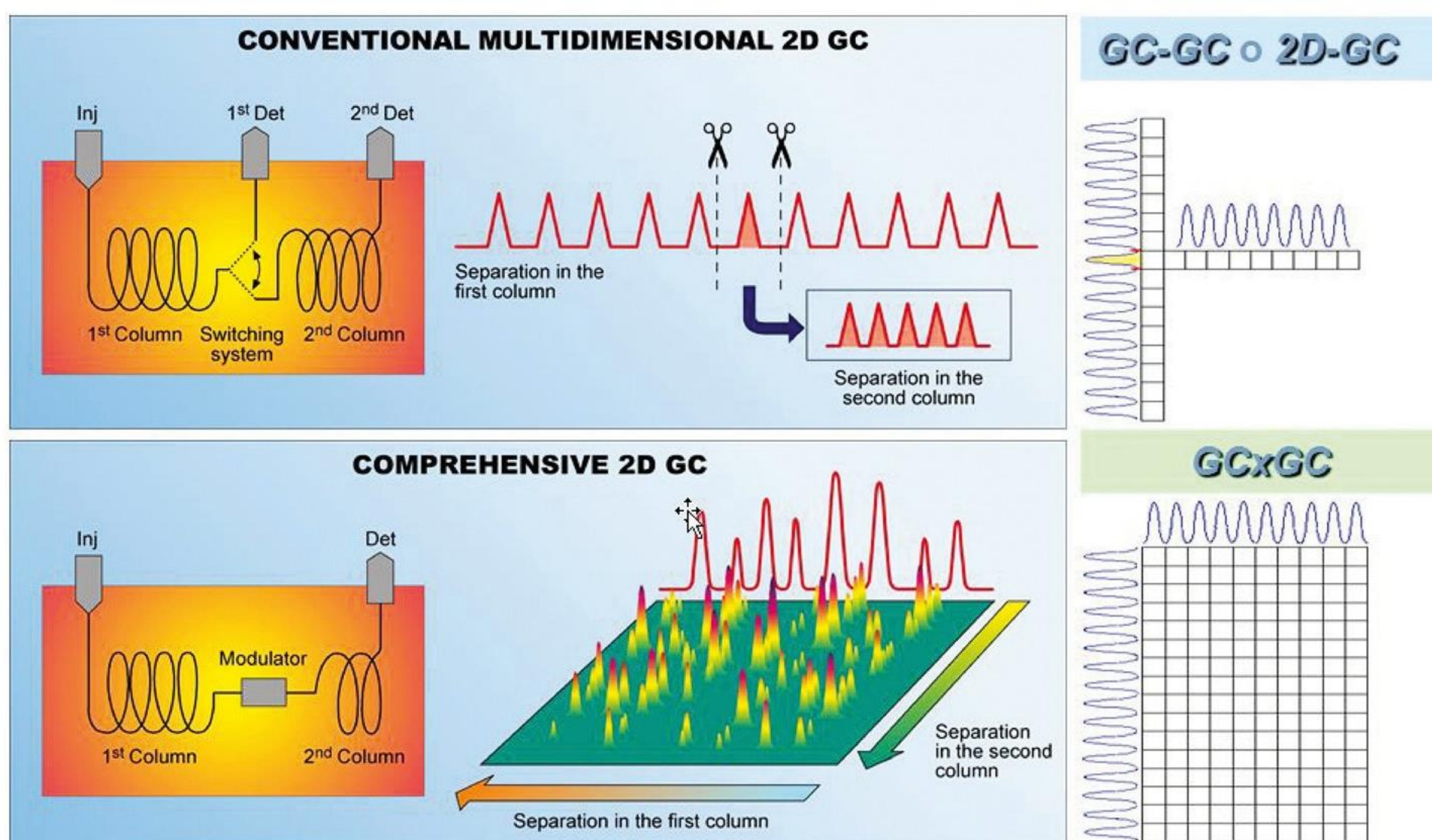
Af Asger B. Hansen, Haldor Topsøe A/S

Det er efterhånden mere end 20 år siden GC×GC blev udviklet som en ny GC-teknik [1], og siden har teknikken vundet stor udbredelse, især til analyse af komplekse blandinger inden for petrokemi [2,3], parfumeindustrien [4], indenfor levnedsmidler [5] og miljøanalyser [6] og til biologiske prøver. Hos Haldor Topsøe A/S har vi de seneste 5 år arbejdet med teknikken indenfor vores R&D-område, og i dag råder vi over to separate GC×GC-systemer – ét udstyret med parallelle flammeioniserings- (FID) og svovlkemiluminescencedetektorer (SCD) og ét med et time-of-flight massespektrometer (ToF-MS). Begge systemer anvendes i fuldt omfang til karakterisering af oliefraktioner, og det har givet os langt større indsigt i og viden

om de processer, der sker under heterogen katalyse i vores forsøgsreaktorer.

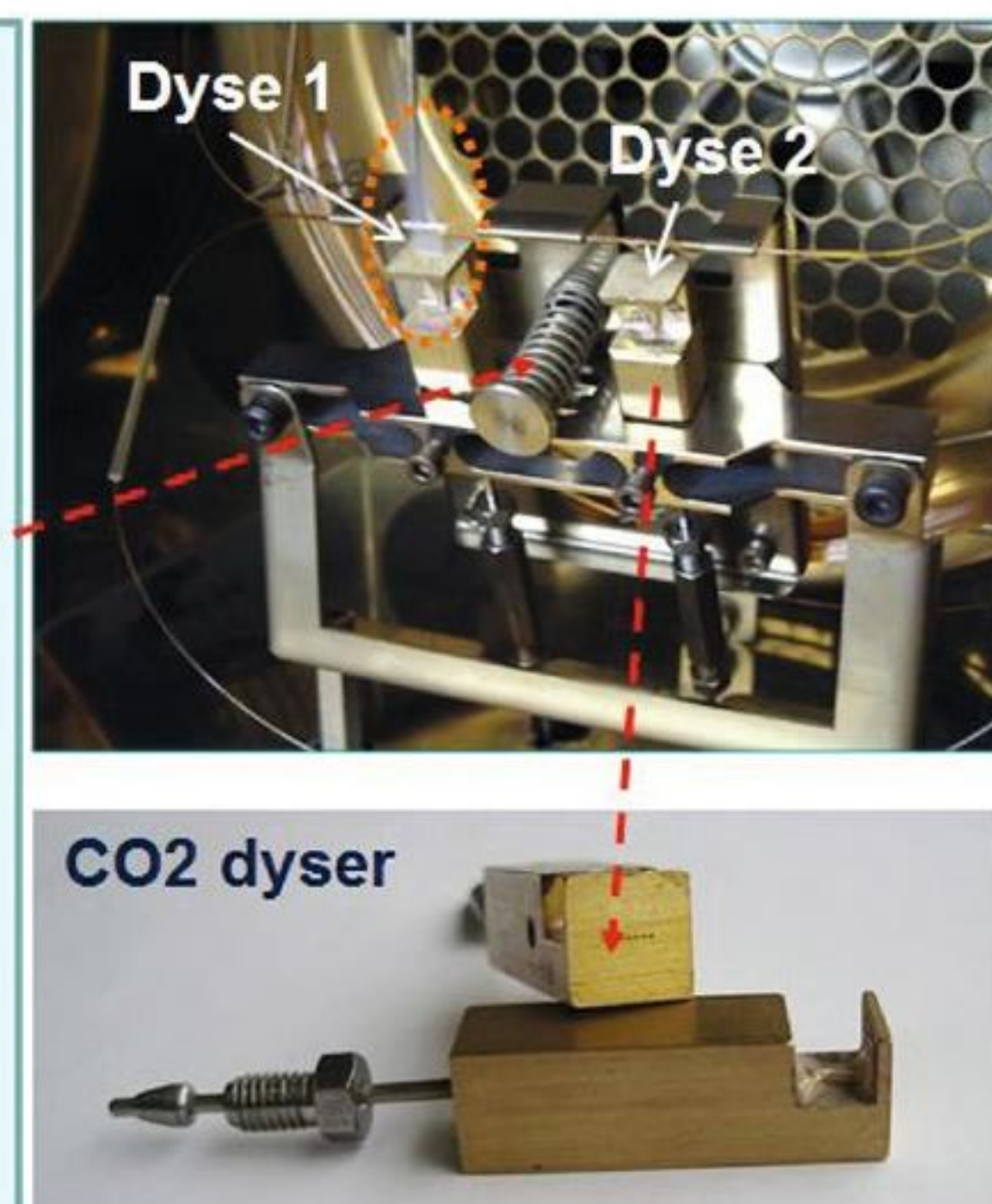
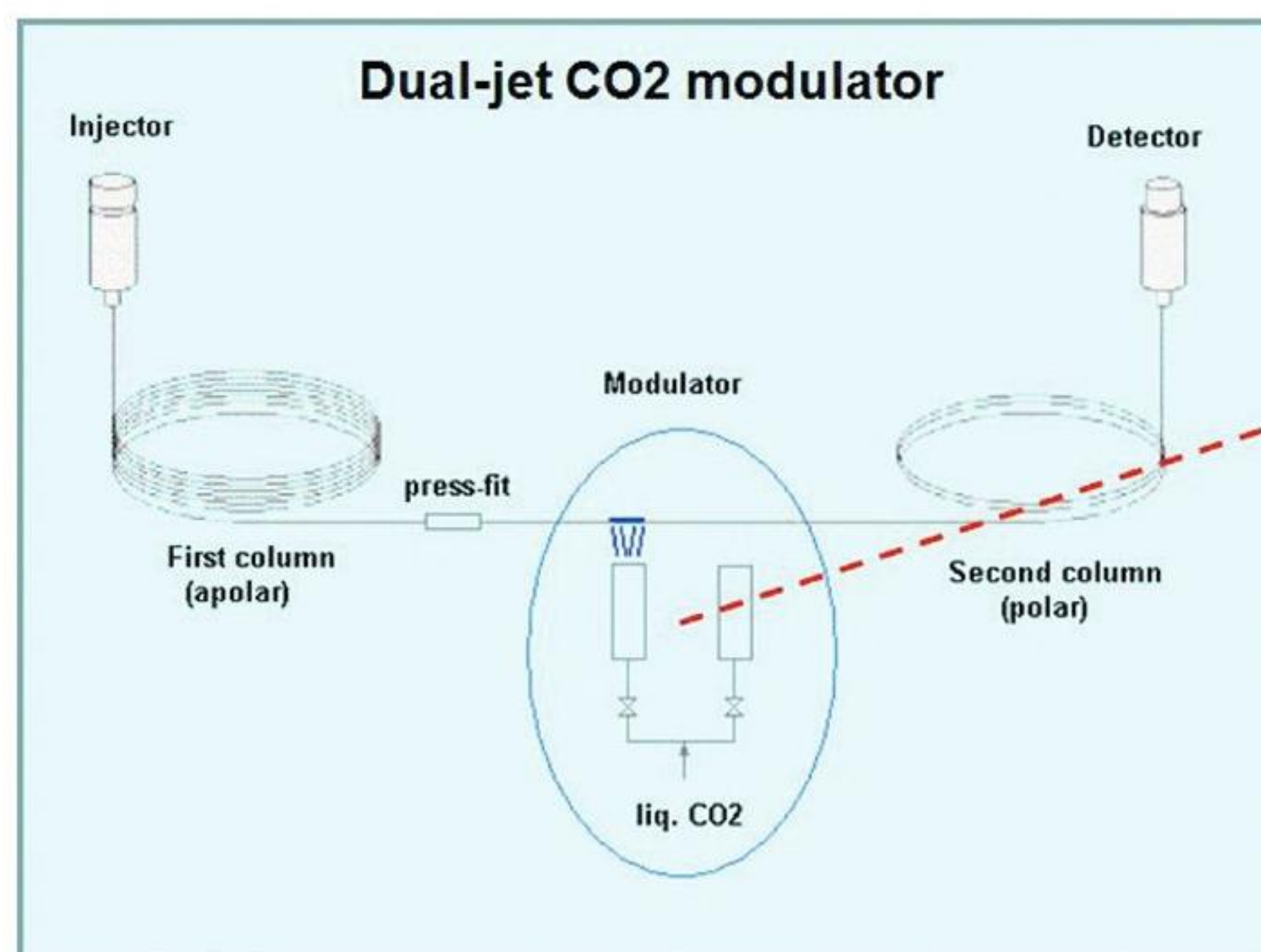
GC×GC kort fortalt

Rent apparatmæssigt er et todimensionelt GC×GC-system meget lig et konventionelt endimensionelt system, idet der anvendes samme injektor, samme kolonne(r), samme bæregas og samme detektor(er). Forskellen er, at der anvendes to kolonner i serie, en 1D- og en 2D-kolonne som ved konventionel todimensionel GC. Hvor man med sidstnævnte teknik "heart-cutter" en del af prøven, som måske ikke adskilles særlig godt på 1D-kolonnen, og reinjicerer den på 2D-kolonnen med en anden fase, så fungerer GC×GC på den måde, at hele den injicerede prøve kromatograferes på både 1D- og 2D-kolonnen [7].



Figur 1. Forskellen mellem konventionel todimensionel GC (GC-GC) og comprehensive (fuldt udnyttet) GC×GC. Hvis kapaciteten i de to anvendte kolonner er hhv. n og n^* , så er kapaciteten i GC-GC $n + n^*$, mens den i GC×GC er $n \times n^*$. GC×GC-teknikken udnytter således hele det todimensionelle kromatografiske rum.

I GC×GC er de to kolonner sat i serie gennem en såkaldt modulator (figur 2), som har til opgave med korte intervaller (typisk 5-10 sekunder) at "fange" små "pakker" af eluat fra 1D-kolonnen, refokusere (vha. cryotrap-ping) denne delprøve og reinjicere (vha. termisk opvarmning) den på 2D-kolonnen. 1D-kolonnen er typisk en traditionel apolær GC-kolonne, mens 2D-kolonnen har en mere polær fase, er kort og typisk med en mindre indre diameter, hvilket resulterer i en høj lineær flowhastighed. Det er imidlertid også nødvendigt, da enhver reinjiceret "pakke" fra 1D-kolonnen skal gennem 2D-kolonnen og nå detektoren, inden næste "pakke" injiceres for at undgå såkaldt "wrap around" af eluerede komponenter (figur 3B). Resultatet af den refokusering, der sker i modulatoren og den høje flowhastighed i 2D-kolonnen, medfører, at toppene efter 2D-kolonnen er høje (forbedret signal/støj-forhold) og



Figur 2. Princippet i en tottrins CO₂-kølet modulator, hvor de to CO₂-dyser på skift (moduleringsfrekvensen) "fanger" /fokuserer eluat fra 1D-kolonnen. Når en dyse er slukket frigives eluatet igen vha. opvarmning fra GC-ovnen og reinjiceres på 2D-kolonnen.

meget smalle, typisk 200-300 msek. Derfor må de anvendte detektorer kunne opsamle data ved høj frekvens, helst omkring 100 Hz, da antallet af datapunkter over en kromatografisk top fra 2D-kolonnen ellers bliver for få til at give en god beskrivelse af toppen [8].

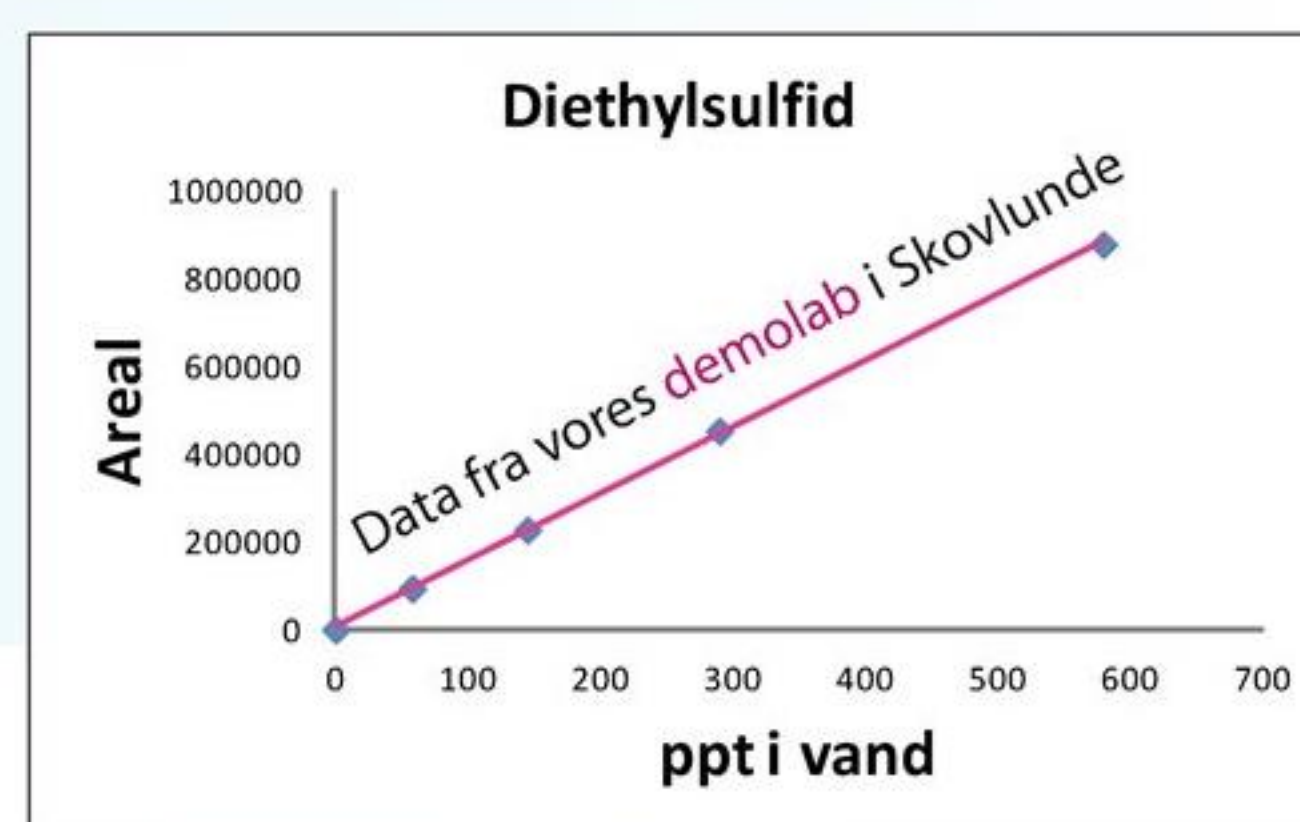
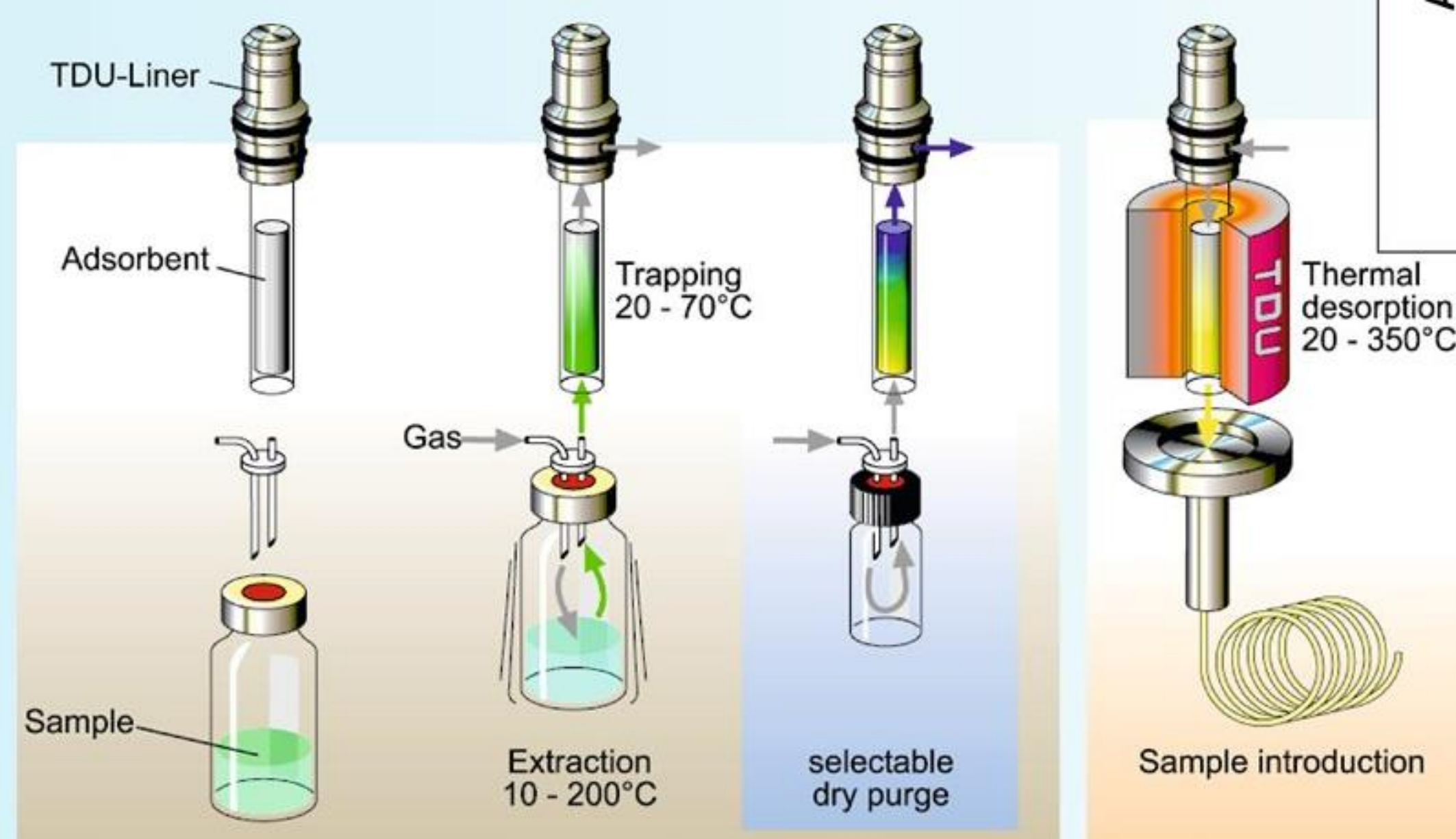
Kolonneopsætningen kan også være "omvendt", således at 1D-kolonnen er polær og 2D-kolonnen apolær, da det afhænger ►

GERSTEL



Dynamisk HeadSpace

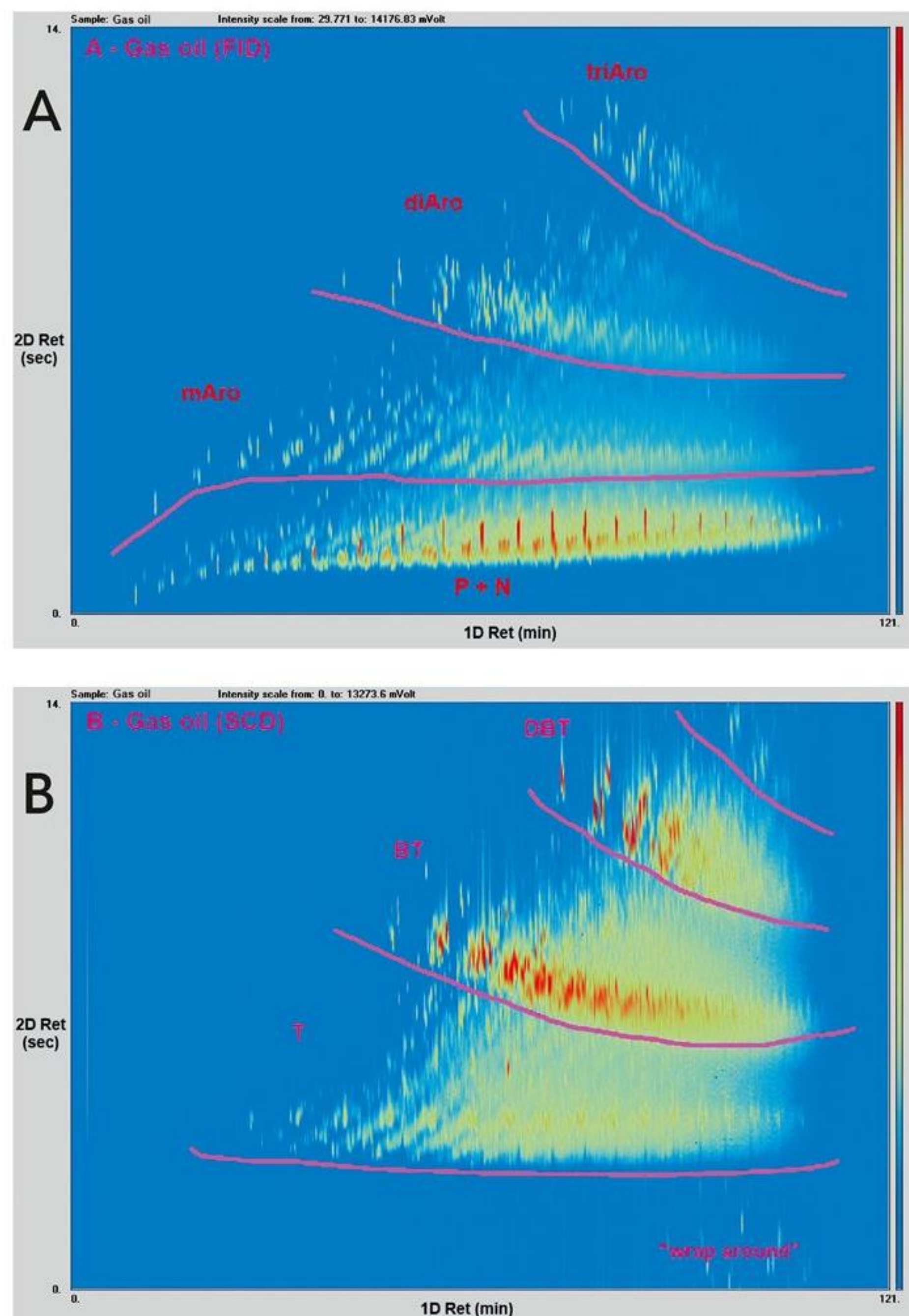
- Fuldt automatiseret prøvehåndtering
- ppt-niveau



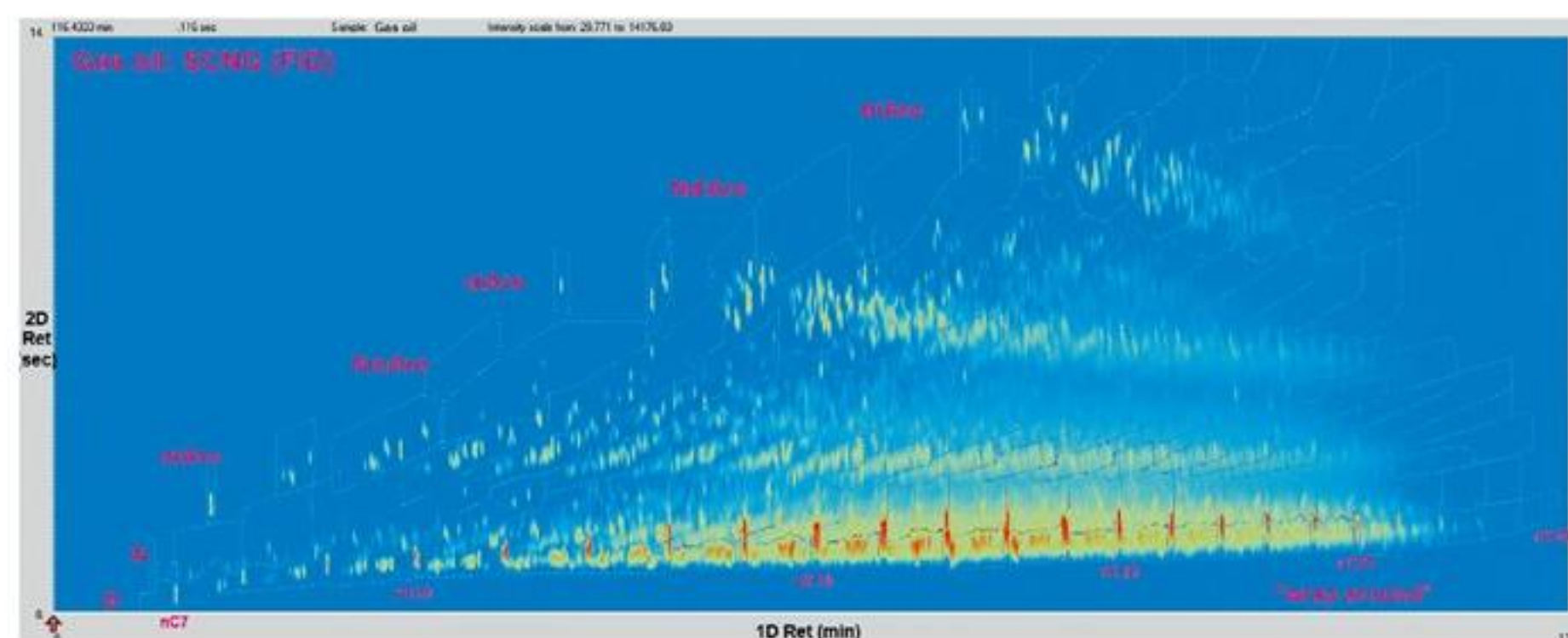
af den analyserede prøve kan give en bedre separation af visse komponenter. Formelt kræver man i GC×GC, at separationsmetoden i de to kolonner skal være ortogonal [9], dvs. basere sig på to forskellige og uafhængige vekselvirkninger, men i praksis er det vanskeligt at opnå, og offentliggjorte resultater viser også, at GC×GC-teknikken fungerer fint under mindre strikse betingelser [10]. Hvad enten der benyttes normal eller omvendt kolonneopsætning er effekten af moduleringen og den todimensionale separation, at der opnås en betydelig forbedret separationskapacitet (peak capacity), typisk 10× endimensional GC, og følsomhed (signal/støj-forhold).

Strukturerede todimensionelle kromatogrammer (color plots)

Resultatet af den todimensionelle separation på to forskellige kolonnetyper, hvor man ved den normale opsætning opnår separation efter flygtighed (volatility) i 1D-dimensionen og efter polaritet/aromaticitet i 2D-dimensionen, er imponerende strukturerede todimensionelle kromatogrammer, såkaldte color plots som vist på figur 3 [11]. Her ser man f.eks. hvordan komponentklasserne i gasolie separeres i 2D-dimensionen, idet de apolære komponenter (paraffiner og naphthener) eluerer

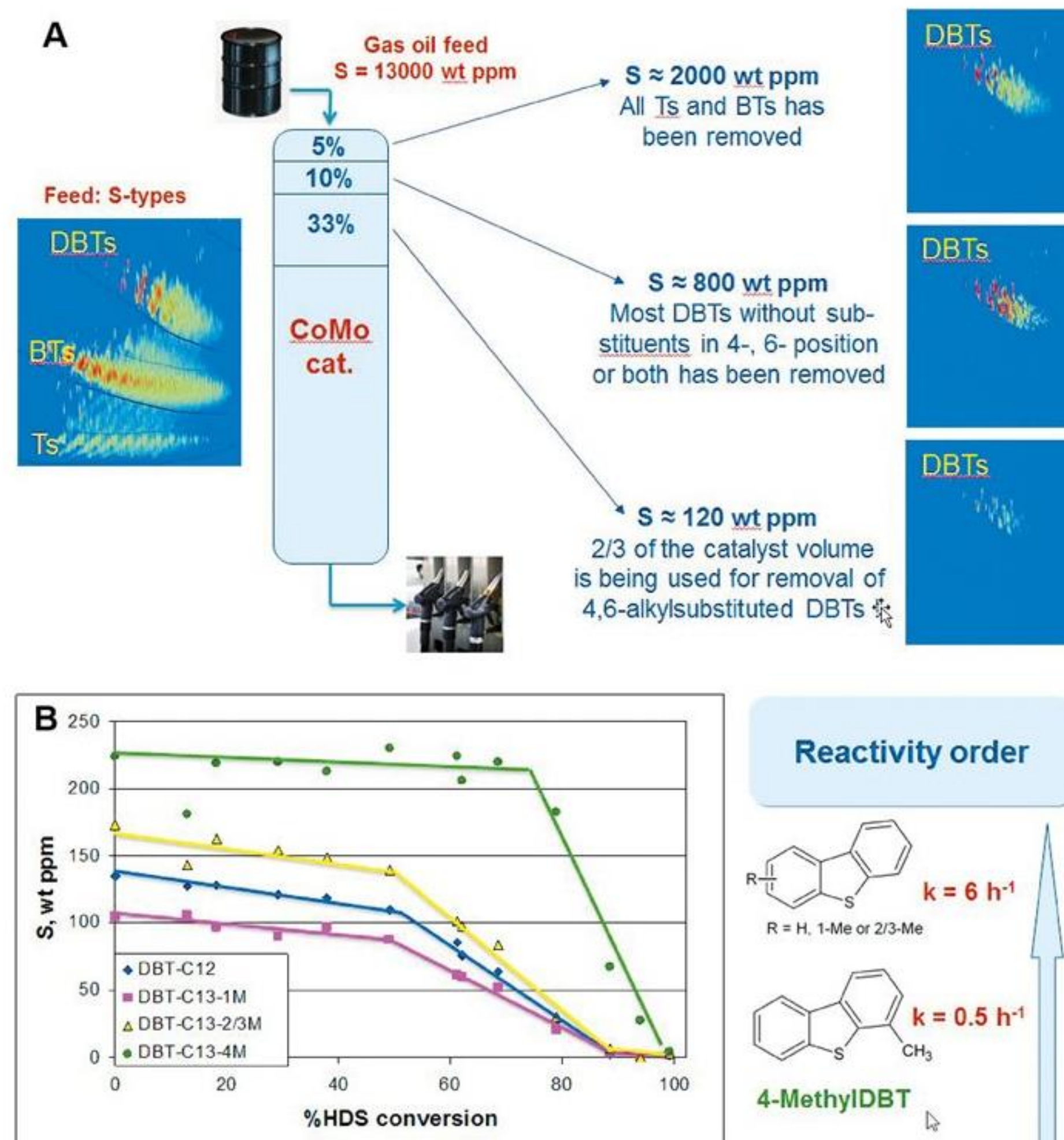


Figur 3. 2D-color plot af gasolie. A) GCxGC-FID viser de forskellige komponentklasser af kulbrinter i prøven, og B) GCxGC-SCD viser tilsvarende de forskellige komponentklasser af svovlforbindelser. P+N, paraffiner og naphthener; mAro, monoaromater og naphtheno-monoaromater; diAro, diaromater og naphtheno-diaromater; triAro, triaromater og naphtheno-triaromater; T, thiophener og naphtheno-thiophener; BT, benzothiophener og naphtheno-benzothiophener; DBT, dibenzothiophener og naphtheno-dibenzothiophener.

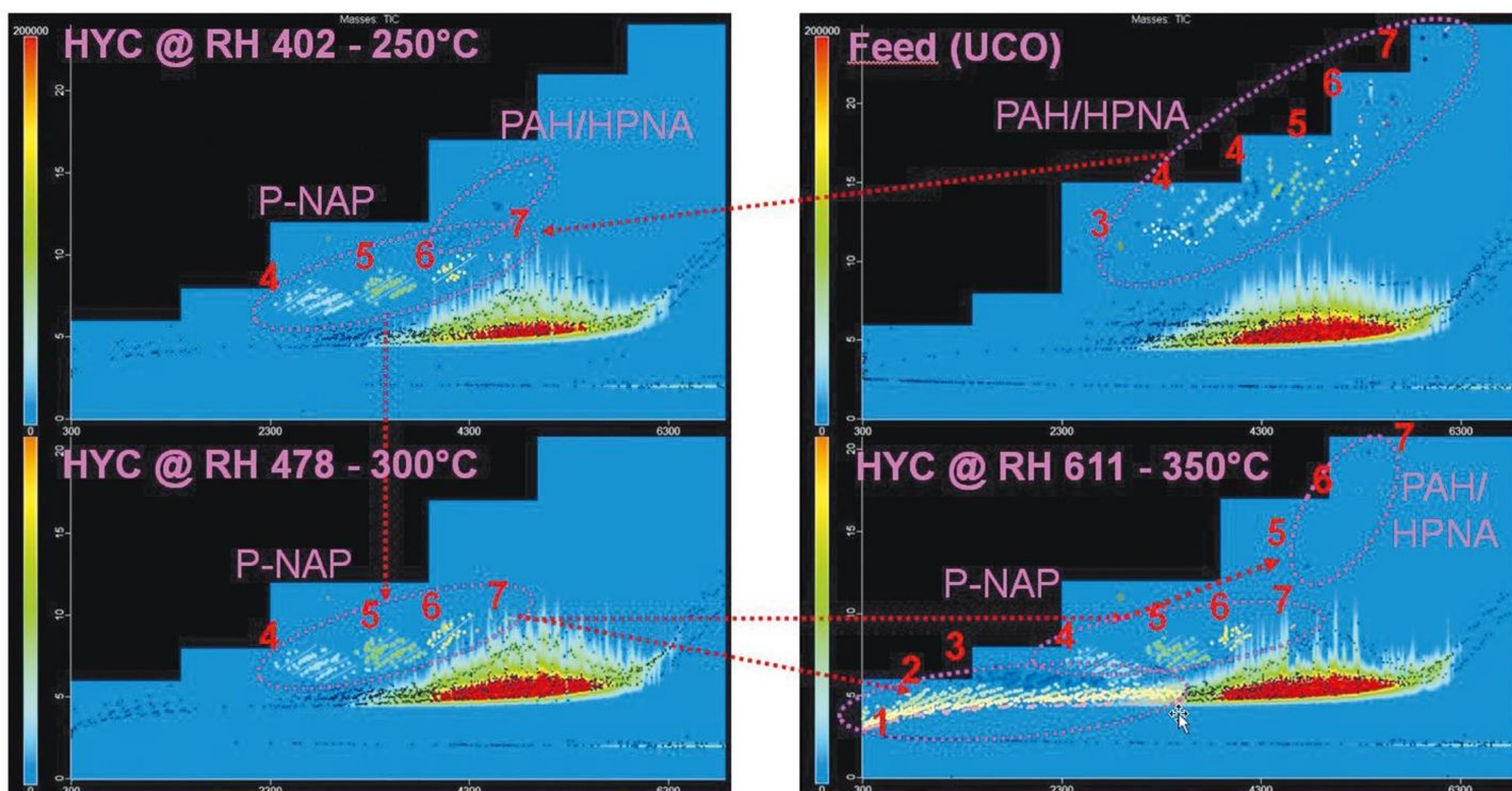


Figur 4. GCxGC-FID color plot af gasolie hvor de forskellige komponentklasser er opdelt i mindre integrationsvinduer, som hver dækker en isomergruppe med samme antal kulstofatomer (SCNG, single carbon number group). Herudfra kan fordelingen af de forskellige komponentklasser bestemmes, og efterfølgende kan prøvens bulkeegenskaber (f.eks. H-indhold og densitet) estimeres.

hurtigst og har kortest 2D-retentionstider, mens de aromatiske komponentklasser har stigende 2D-retentionstider i takt med antallet af aromatiske ringe. I 1D-dimensionen ser man tilsvarende, hvorledes komponenterne i hver komponentklasse adskilles efter kogepunkt (volatility) eller antal kulstofatomer i molekylet. På den måde ser man, at det er muligt at opdele en kompleks prøve som dieselolie med flere tusinde enkeltkomponenter i strukturelt adskilte isomergrupper inden for hver komponentklasse (figur 4). Sammenlignet med traditionel endimensionel GC giver GCxGC således meget detaljerede oplysninger om prøven - helt ned på det molekylære niveau [12]. Anvendes der massespektrometrisk detektion, er det ydermere muligt at identificere et stort antal enkeltkomponenter, og pga. den meget bedre separation og opsplitning i komponentklasser



Figur 5A og 5B. I en HDS-test med gasolie under brug af en CoMo-katalysator og forskellig opholdstid i reaktoren viser GCxGC-SCD-resultaterne, hvordan svovlkomponenterne fjernes gradvist, og at kun 120 ppm af de mest recalcitrante DBTer (f.eks. 4,6-Dimethyl-DBT) var tilbage efter at 1/3 af katalysatorvolumenet (figur 5A) var brugt. Baseret på disse GCxGC-SCD data var det også muligt at estimere kinetikken for fjernelse af de forskellige typer af svovlforbindelser (figur 5B).



Figur 6. Omdannelse af aromater i tung olie under hydrotreating ved forskellige temperaturer. GCxGC-MS-analysen viser et indhold af polyaromatiske kulbrinter (PAH/HPNA) med 4 til 7 ringe i den oprindelige olie (føden). Allerede under hydrotreating ved 250°C ser man, hvorledes hovedparten af disse PAH'er hydrogeneres og danner mættede polynaphthener med 4 til 7 ringe. Ved 300°C forstærkes denne omdannelse, og alle PAH'er væk. Hæves temperaturen yderligere til 350°C begynder andre reaktioner at ske; således begynder nogle af de først dannede polynaphthener at gå i stykker (cracking) til mindre naphthener med en til tre ringe, men samtidig sker der også en dehydrogenering af polynaphthener og en gendannelse af PAH'er pga. den termodynamisk kontrollerede hydrogenerings/dehydrogenerings ligevægt.

er der meget mindre "støj" på identifikationen som følge af co-eluering end i konventionel GC-MS.

Karakterisering af rafinaderiprøver ved GCxGC-teknikken

Som nævnt i indledningen har vi hos Haldor Topsøe A/S udviklet GCxGC-teknikken til karakterisering af olieprøver i forbindelse med vores udvikling og test af nye katalysatorer til især hydrotreating (HDT) og hydrocracking (HYC). Således kan vi bl.a. i afsvovningstest (HDS) følge fjernelsen af de forskellige typer af svovlforbindelser, hvor hurtigt det går, og følge hvilke svovlkomponenter der er sværest at fjerne (figur 5). I andre test er det omdannelsen af aromater vi følger, hvor hurtigt og ved hvilke temperaturer de mættes og eventuelt ringåbner (figur 6). I hydrocracking kan vi tilsvarende anvende GCxGC-teknikken til at følge forløbet af hydrocracking, se hvilke komponenter der crackes, hvilke nye produkter der dannes, og hvordan det påvirker produkttegenskaberne. Endvidere bruger vi GCxGC til karakterisering af tunge gasolier og andre højt kogende fraktioner, som rent kromatografisk er vanskelige at håndtere pga. deres høje kompleksitet og øgede indhold af heteroatomare (NSO) forbindelser.

GCxGC-teknikken bidrager i stigende grad til vores forståelse af de processer og kemiske reaktioner, der sker under hydrotreating og hydrocracking vha. heterogen katalyse og hermed til udviklingen af nye og bedre katalysatorer. Med GCxGC har vi mulighed for at følge processerne helt ned på molekylært niveau, og hermed for at undersøge såvel reaktionsveje som kinetik i detaljer. Vi forsøger ligeledes fortsat at udvikle teknikken til brug for processer og prøvetyper som er vanskelige at karakterisere ved mere traditionelle analysemetoder, bl.a. tunge destillationsrester og ukonventionelle olietyper (bio-olier o.l.).

Taksigelser

Asbjørn S. Andersson, Sylvain Verdier og Rasmus G. Egeberg, Haldor Topsøe A/S, takkes for testdata og andre værdifulde bidrag til de omtalte undersøgelser.

E-mail

Asger B. Hansen: asbh@topsoe.dk

Referencer

1. Z. Liu and J.B. Phillips. *Journal of Chromatographic Science*, 29 (1991), 227-231.
2. J. Beens and J. Blomberg. In *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry* (Ed. D. Barceló), Vol. 55 (Elsevier B.V., 2009), Comprehensive two dimensional gas chromatography (Ed. L. Ramos), Chap. 7, 149-166.
3. F. Bertoncini, M. Courtiade-Tholance and D. Thiébaud (Eds). *Gas chromatography and 2D-gas chromatography for petroleum industry. The race for selectivity*. IFP Energies nouvelles Publications. Editions TECHNIP (Paris, 2013).
4. R.A. Shellie. *Ibid.*, Chap. 9, 189-213.
5. P.Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo and L. Mondello. *Ibid.*, Chap. 10, 215-241.
6. J.J. Ramos, M. Pena-Abaurrea and L. Ramos. *Ibid.*, Chap. 11, 243-280.
7. P. Marriott and R. Shellie. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002), 573-583.
8. C. Meinert and U.J. Meierhenrich. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 51 (2012), 10460-10470.
9. B. Omais, M. Courtiade, N. Charon, J. Ponthus and D. Thiébaud. *Analytical Chemistry*, 83 (2011), 7550-7554.
10. L. Mahé, T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot and F. Bertoncini. *Journal of Chromatography*, 1218 (2011), 534-544.
11. P.J. Marriott, T. Massil and H. Hügel. *Journal of Separation Science*, 27 (2004), 1273-1284.
12. C. Vendeuvre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval and D. Thiébaud. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 62 (2007), 43-55.