DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI IDROGENO NEGLI OLI GREZZI MEDIANTE NANALYSIS BENCHTOP

Spettroscopia ^{1}H NMR

Il contenuto di idrogeno di un campione, in parole povere, è una misura del suo contenuto di idrogeno, in peso. La determinazione di questo parametro in vari campioni di olio è fondamentale, sia prima che dopo la raffinazione, poiché è strettamente correlata alle proprietà di combustione del prodotto. In molti casi, è possibile ottenere una combustione più efficiente con un campione con un contenuto di idrogeno maggiore.[1] Sebbene esistano diversi metodi per la determinazione del contenuto di idrogeno in oli grezzi, combustibili e additivi, l'ASTM D5291 rimane uno dei più utilizzati. [2] Questo Il metodo consente di eseguire test in un intervallo di concentrazione del 9-16% in peso per l'idrogeno, mentre le analisi al di fuori di questo intervallo richiederebbero un approccio alternativo. È importante sottolineare che questo metodo specifico non è raccomandato per l'analisi di materiali volatili (ad es. Benzina). L'uso di ASTM D5291 richiede un analizzatore elementare, che a sua volta necessita di gas compressi e manutenzione e taratura di routine.

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è emersa come un'elegante soluzione per la determinazione del contenuto di idrogeno negli oli. In particolare, l'acquisizione di uno spettro ^{1}H NMR fornisce informazioni su tutti i componenti rilevanti di questi oli, come paraffine, nafteni e aromatici.[3] NMR è una tecnica intrinsecamente quantitativa, poiché l'area sotto la curva dei vari segnali in uno spettro è direttamente correlato al numero di atomi nel campione. In quanto tale, l'NMR quantitativo (qNMR) è un potente strumento che è diventato sempre più popolare. [4] L'uso di un calibrante interno, in questo caso esametildisilossano (HMDSO), fornisce un modo rapido e semplice per determinare il contenuto di idrogeno integrando i vari regioni e utilizzando la seguente equazione:

$$H\ (wt\%\ Sample) = \frac{I\ (Sample)}{I\ (HMDSO)} \times \frac{W\ (HMDSO)}{W\ (Sample)} \times H\ (wt\%\ HMDSO) \qquad \textbf{(1)}$$

Where I (Sample) is the sum of the sample's integration areas,
I (HMDSO) is the integration area of HMDSO,
W (HMDSO) is the mass of HMDSO,
W (Sample) is the mass of sample
H (wt% HMDSO) is the hydrogen content of HMDSO.

Si noti che è estremamente importante che le masse sia per il campione che per HMDSO siano registrate accuratamente, poiché hanno un impatto molto grande sui risultati di questi calcoli. Allo stesso modo, è fondamentale che lo spettro ^{1}H NMR sia adeguatamente elaborato al fine di ottenere valori di integrazione accurati.

			Elemental Analyzer	Benchtop NMR
Capital Cost (k USD)	Equipment		60	45
	Balance		40	10
	TOTAL		100	55
Operating Cost (k USD)	Standards		2	n/a
	Consumables		1	1
	Oxidation Tubes	*Replace every 1000 samples*	3	n/a
	Reduction Tubes	*Replace every 300 samples*	4	n/a
	Compressed Gases	*Oxygen (99.998%); 100 kPa; 20 cm^3/min Helium (99.995%); 200 kPa; 40 cm^3/min – reference detector; 80 cm^3/min – measure detector; 60 cm^3/min – sample purge; Air; 500 kPa*	0.2	n/a
	TOTAL		10.2	1
Time (min)	Maintenance	*Assume 60 min per tube replacement*	13 hours	n/a
	Calibration	*Performed every 10 samples*	150 hours	n/a
	Operating Time		350 hours (7 min/sample)	200 (4 min/sample)
	TOTAL		513 hours	200 hours

**Gas flow rates as described in ASTM D5291*

Tabella 1. Confronto di 3000 campioni in esecuzione tra analisi elementare (EA) (secondo ASTM D5291 per l'analisi del contenuto di idrogeno negli oli) e spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) da banco.

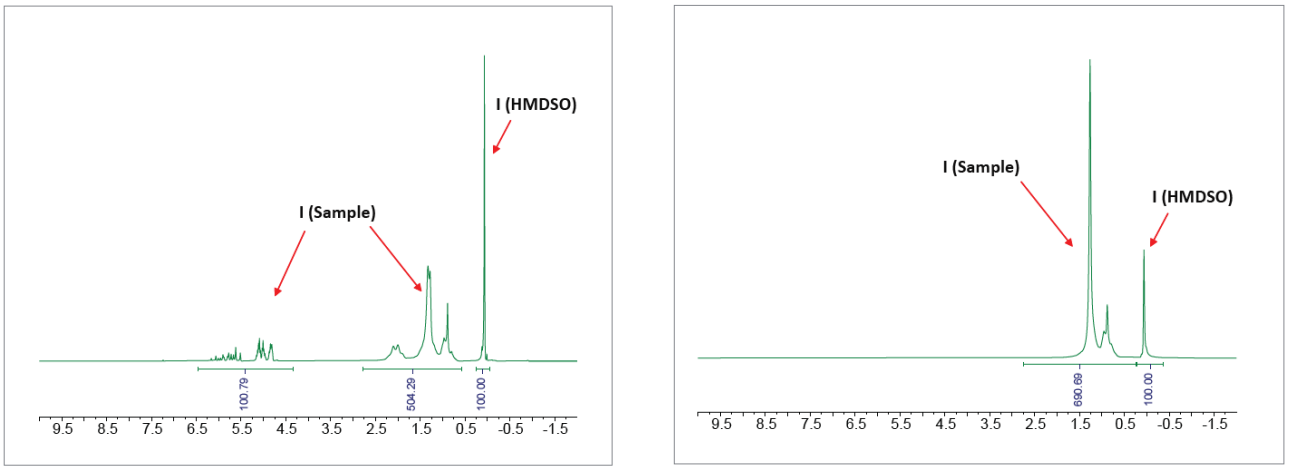

Figura 1. Spettro ^{1}H NMR rappresentativo di 1-ottene (in alto) e undecano (in basso) in $CDCl_3$. Vengono evidenziate le regioni di integrazione utilizzate nell'equazione precedente, ovvero I (Campione) e I (HMDSO).

Gli spettri ^{1}H NMR per 1-ottene e undecano sono stati acquisiti in triplicato a 32°C utilizzando uno strumento Nanalysis 60PRO alla frequenza protonica di 60,73 MHz con i seguenti parametri: larghezza spettrale, 40 ppm; centro spettrale, 10 ppm; numero di punti, 16384; scansioni, 8; scansioni fittizie, 0; ritardo interscan, 23 secondi; angolo di impulso, 90,00°. Utilizzando l'equazione (1) e le regioni di integrazione per I (Campione) evidenziate nella Figura 1, è stato determinato il contenuto di idrogeno in 1-ottene e undecano e confrontato con i loro valori teorici. I risultati sono riassunti nella Tabella 2. Sebbene per questo studio siano stati scelti 1-ottene e undecano, questo metodo può essere applicato a una varietà di oli grezzi. Una volta che la regione per I (campione) è stata determinata e i valori T1 sono noti, questo approccio può essere ampliato per includere nuovi tipi di campioni.

	Hydrogen Content (%)	
	1-Octene	Undecane
Run 1	14.39	15.81
Run 2	14.38	15.93
Run 3	14.23	15.78
Average (A)	**14.33**	**15.84**
Theoretical (B)	14.37	15.47
Difference (A-B)	-0.04	0.37
RSD	0.6	0.5

Tabella 2. Risultati della determinazione del contenuto di idrogeno utilizzando l'NMR da banco a 60 MHz per 1-ottene e undecano.

Come evidenziato da questi risultati, qNMR è una tecnica molto utile per la determinazione del contenuto di idrogeno in vari oli. Inoltre, l'NMR da banco è particolarmente conveniente in quanto consente di eseguire le analisi internamente, invece di affidarle a terzi o di dover inviare un altro laboratorio all'interno dell'azienda, al minimo sia i costi che i tempi di attesa associa a questi approcci.

Bibliografia

[1] All, I.; Basit, M. A. Int. J. Hydrogen Energy 1993, 18, 1009-1011.

[2] Drews, A. W. Manual on Hydrocarbon Analysis (ASTM D5291): 6th Edition; American Society for Testing and Materials, 1998, 852-856.

[3] Mondal, S.; Kumar, R.; Bansal, V.; Patel, M. B. J. Anal. Sci. Technol. 2015, 6, 1-10.

[4] Bharti, S. K.; Roy, R. Trends Anal. Chem. 2012, 35, 5-26.