



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

CARACTERIZAÇÃO DE ADITIVO MELHORADOR DE NÚMERO DE CETANO EM ÓLEO DIESEL POR CGAR-EM-MSI

Michelle J. C. Rezende^{*}, Carlos R. Perruso, Débora de A. Azevedo, Angelo C. Pinto

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia,
bloco A, Sala 621, Rio de Janeiro – RJ, CEP 21945-970
michellejakeline@bol.com.br

Resumo – A caracterização de aditivos melhoradores de número de cetano por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM) utilizando o modo de análise por monitoramento seletivo de íons (MSI), constitui-se em importante ferramenta para o desenvolvimento e monitoramento de novas formulações carburantes de melhor desempenho, como por exemplo o óleo diesel aditivado. Historicamente, nitratos tem sido a classe de compostos responsável pelo aumento do número de cetano. Neste trabalho, o aditivo utilizado foi o nitrato de 2-etil-hexila, que é o mais conhecido e de melhor desempenho atualmente. A técnica CGAR-EM-MSI permitiu a identificação do aditivo na matriz diesel numa concentração mínima de 22,7 ppm demonstrando a alta seletividade e sensibilidade do método proposto. De acordo com os resultados, concentrações ainda menores podem ser monitoradas.

Palavras-Chave: óleo diesel; número de cetano; aditivos

Abstract – The characterization of cetane number improvers by high resolution gas chromatography mass spectrometry (HRGC-MS) using the selective ion monitoring (SIM) technique, is an important tool for the development and monitoring of new formulations with better performance, for example the additived diesel. Historically, nitrates have been the class of compounds responsible for the cetane number improvement. In this investigation, the additive used was 2-ethylhexyl nitrate, which currently has the best performance as cetane improver. The HRGC-MS-SIM permitted the additive identification on the diesel fuel in the minimal concentration of 22,7ppm, demonstrating the high selectivity and sensitivity of the proposed method. The results suggest that lower concentrations could be monitored.

Keywords: diesel; cetane number; additives

1. Introdução

Níveis de emissões cada vez mais restritivos para os veículos a diesel vêm sendo introduzidos nestes últimos tempos. Especificamente com relação aos níveis de emissões gasosas e de material particulado, um grande número de pesquisadores tem abordado o assunto usando o número de cetano (Ryan *et al.*, 1981; Tosaka *et al.*, 1989a; Tosaka *et al.*, 1989b; Ullman, 1989; Ullman *et al.*, 1990; Slodowske *et al.*, 1992). A qualidade da ignição de um diesel pode ser expressa pelo seu número de cetano. É amplamente difundida a idéia de que o aumento do número de cetano representa uma alternativa no desenvolvimento de carburantes diesel capazes de gerar menores níveis de emissões (Pundir *et al.*, 1994). Esta questão tem sido abordada quase que exclusivamente com o uso de aditivos (Akasaka, Sakurai, 1994; Nandi *et al.*, 1994). Historicamente, nitratos tem sido a classe de compostos responsável pelo aumento do número de cetano, sendo o nitrato de 2-etil-hexila, o mais conhecido e de melhor desempenho. O objetivo deste trabalho é propor um método de caracterização deste aditivo por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM) utilizando o modo de análise por monitoramento seletivo de íons (MSI) e ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Este estudo é peça chave para o desenvolvimento e monitoramento de novas formulações carburantes de melhor desempenho.

2. Parte Experimental

As análises por CGAR-EM foram realizadas em cromatógrafo Hewlett Packard modelo 6890 acoplado a um detector de massas Hewlett Packard modelo 5972 com ionização por impacto de elétrons a 70eV. A coluna capilar utilizada foi DB-1 HT (composição-apolar) de 15m de comprimento, 0,25µm de diâmetro interno e 0,10µm de espessura de fase. O gás de arraste utilizado foi hélio com uma razão de split de 1:20. A temperatura da coluna foi inicialmente 40°C (durante 5 min após a injeção), seguida por uma rampa de temperatura a 4°C/min até 300°C onde foi mantida por 5 min. O tempo total de corrida foi 75 min. O injetor foi operado a 270°C. A varredura foi efetuada na faixa de massa de 40 a 500 Daltons.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do Aditivo Melhorador de Número de Cetano

O aditivo comercial foi analisado por CGAR-EM conforme cromatograma ilustrado na Figura 1. De acordo com a análise, o nitrato de 2-etil-hexila apresentou tempo de retenção equivalente a 9,4 minutos e corresponde a 45,4% da amostra.

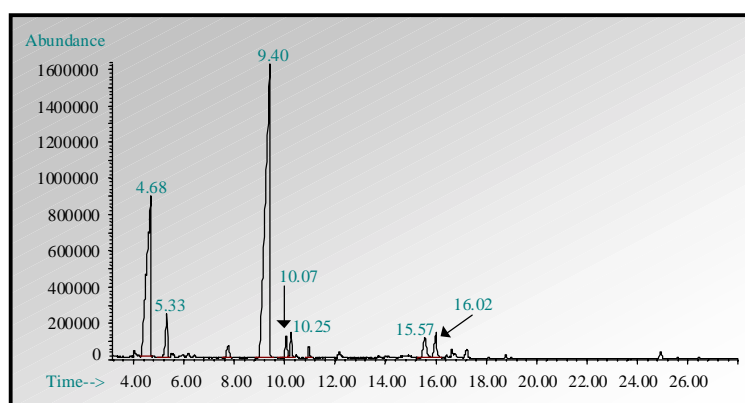


Figura 1. Cromatograma de íons totais do aditivo comercial.

O espectro de massas do nitrato de 2-etil-hexila (Figura 2) foi caracterizado pela presença de dois sinais significativos: o pico base (m/z 57) e o pico correspondente ao íon $[\text{NO}_2]^+$ de m/z 46. Sendo este último característico de nitratos, o mesmo foi selecionado para efetuar o monitoramento das formulações de aditivo melhorador de número de cetano no diesel.

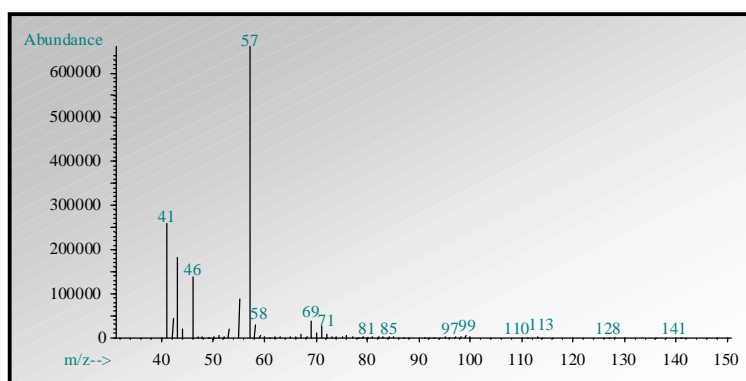


Figura 2. Espectro de massas do nitrato de 2-etil-hexila.

3.2. Caracterização do Óleo Diesel por Monitoramento do Íon 46

O óleo diesel utilizado neste trabalho é proveniente de hidrotratamento, estando assim, isento de aditivos que pudessem interferir na análise das formulações. A caracterização do diesel foi realizada por CGAR-EM utilizando o modo de análise por MSI. O objetivo desta caracterização é detectar na matriz, compostos que apresentem o íon monitorado nas formulações aditivadas. Em função deste resultado, pode-se assegurar que os registros observados nos fragmentogramas das formulações pertencem ao aditivo em estudo e não ao diesel.

De acordo com o fragmentograma m/z 46 (Figura 3) o diesel não possui em sua composição compostos que possam dar origem a este íon. Sendo assim, o seu registro na caracterização das formulações do aditivo melhorador de número de cetano está relacionado somente com o nitrato de 2-etil-hexila.

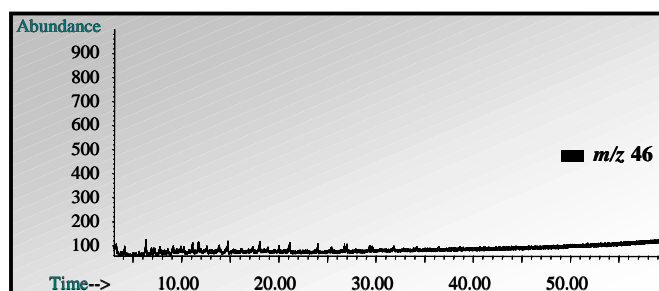


Figura 3. Fragmentograma m/z 46 do óleo diesel.

3.3. Caracterização das Formulações do Aditivo Melhorador de Número de Cetano

As formulações do aditivo melhorador de número de cetano estudado foram identificadas na matriz diesel a partir do monitoramento do íon m/z 46 $[\text{NO}_2]^+$ juntamente com o tempo de retenção correspondente ao nitrato de 2-etil-hexila (9,4 minutos).

O aditivo foi analisado em três diferentes concentrações. A Tabela 1 apresenta as concentrações da amostra comercial mais a concentração do nitrato.

Tabela 1. Concentrações da amostra comercial e do nitrato na matriz diesel.

| Análise | Amostra comercial | Nitrato de 2-etil-hexila |
|----------------|-------------------|--------------------------|
| 1 ^a | 1000 ppm | 454 ppm |
| 2 ^a | 100 ppm | 45,4 ppm |
| 3 ^a | 50 ppm | 22,7 ppm |

As formulações do aditivo melhorador de número de cetano foram analisadas e o íon m/z 46 foi identificado na matriz diesel na concentração mínima de 22,7 ppm. A Figura 4 apresenta os fragmentogramas das formulações nas três concentrações estudadas.

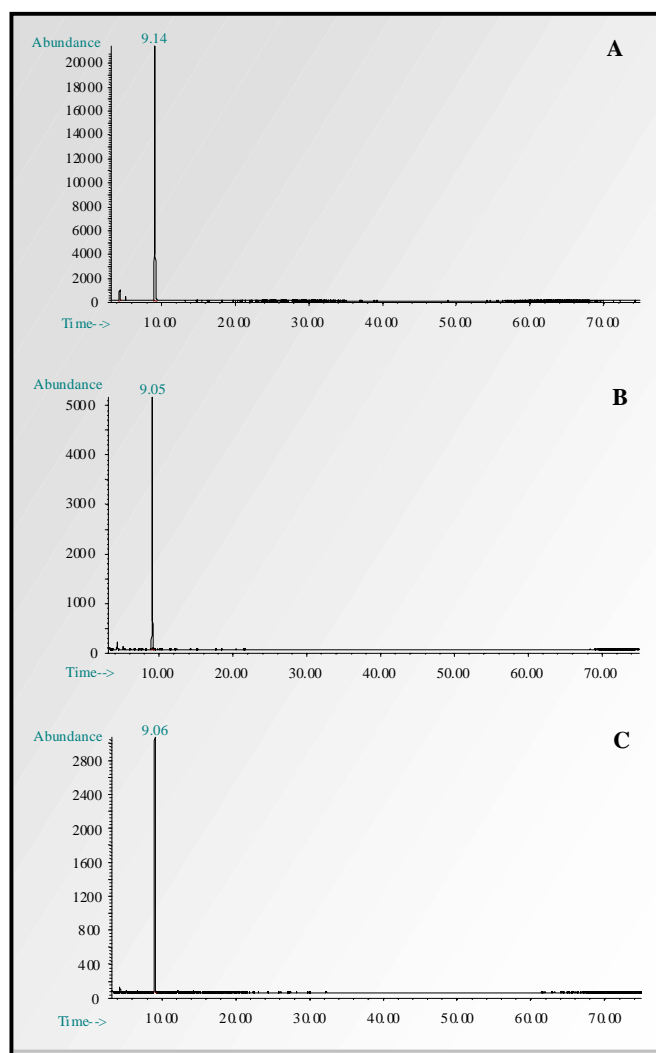


Figura 4. Fragmentogramas m/z 46 do óleo diesel contendo:
A) 1000 ppm; B) 100 ppm; C) 50 ppm do aditivo.

4. Conclusões

Através dos fragmentogramas, pode-se concluir que o método de identificação proposto mostrou-se bastante adequado para efetuar o monitoramento de formulações aditivadas a base de nitratos. O aditivo foi identificado na matriz diesel em concentrações inferiores às utilizadas comercialmente. O fragmentograma C indica que concentrações ainda menores podem ser monitoradas.

5. Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP.

6. Referências

- AKASAKA, Y.; SAKURAI, Y. Effects of oxygenated fuel and cetane improver on exhaust emission from heavy-duty DI diesel engines, *SAE Paper 942023*, 1994.
- NANDI, M. K.; JACOBS, D. C.; LIOTTA Jr., F. J.; KESLING Jr., H. S. The performance of a peroxide-based cetane improvement additive in different diesel fuels, *SAE Paper 942019*, 1994.
- PUNDIR, B. P.; SINGAL, S. K.; GONDAL, A. K. Diesel fuel quality: engine performance and emissions, *SAE Paper 942020*, 1994.

- RYAN, T. W.; III, STORMENT, J. O.; WRIGHT, B. R. The effects of fuel properties and composition on diesel engine exhaust emissions – a review, *SAE Paper 810953*, 1981.
- SLODOWSKE, W. J.; SIENICKI, E. J.; JASS, R. E. Diesel fuel property effects on exhaust emissions from a heavy duty diesel engine that meets 1994 emissions requirements, *SAE Paper 922267*, 1992.
- TOSAKA, S.; FUJIWARA, Y.; MURAYAMA, T. The effect of fuel properties on particulate formation – the effect of molecular structure and carbon number, *SAE Paper 891881*, 1989a.
- TOSAKA, S.; FUJIWARA, Y.; MURAYAMA, T. The effect of fuel properties on diesel engine exhaust particulate formation, *SAE Paper 890421*, 1989b.
- ULLMAN, T. Investigation of the effects of fuel composition on heavy duty diesel engine emissions, *SAE Paper 892072*, 1989.
- ULLMAN, T. L.; ROBERT, L. M.; DANIEL, A. M. Effects of fuel aromatics, cetane number and cetane improver on emissions from a 1991 prototype heavy duty diesel engine, *SAE Paper 902171*, 1990.