

DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS DE CO E CO₂ “EM LINHA” POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Rosângela Novaes de Jesus e Jailson B. de Andrade

Instituto de Química - UFBA - Campus de Ondina - 40.170.280 - Salvador - BA

Recebido em 21/3/97; aceito em 3/11/97

DETERMINATION OF CO AND CO₂ ON LINE (AT LOW ppbV LEVELS) BY GAS CHROMATOGRAPHY. The present work describes a rapid and sensitive method for the determination of carbon monoxide and carbon dioxide at low concentration levels, on line, in ethylene and hydrogen lines. These gases were separated in a column filled with Porapak Q, converted to methane and quantified by a flame ionization detector. Some modifications were made in the injection system and in the lines of the carrier gas. The detection limits of 2,6 ppbV and 4,85 ppbV for CO and CO₂, respectively, were reached after modifications.

Keywords: carbon monoxide; carbon dioxide; gas chromatography.

INTRODUÇÃO

A pureza das matérias-primas utilizadas em processos industriais representa um fator importante na qualidade dos produtos obtidos. Quando estes processos envolvem matérias-primas de natureza gasosa, o controle da pureza é mais difícil quando comparado com efluentes líquidos e necessariamente deve ser “on line”, considerando-se que as mesmas são mais susceptíveis à contaminação nas diferentes etapas de manipulação: i) obtenção, ii) armazenamento e iii) transferência para o local de utilização.

No caso específico do processo de produção de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) a partir da polimerização do etileno em fase gasosa, tendo o n-hexano como solvente e usando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta¹, este requer o uso do monômero etileno e de hidrogênio com rigoroso controle de impurezas em nível de concentração de partes por bilhão², pois, em geral, os catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta são muito sensíveis ao ataque da maioria das substâncias orgânicas e inorgânicas³. A presença de contaminantes, tais como CO, CO₂, C₂H₂, H₂O, H₂S, NO_x, álcoois, oxigênio, ésteres orgânicos, cetonas e éteres, aminas, alcenos, etc nestas matérias-primas gasosas, mesmo em níveis de traços, influenciam no processo de polimerização, ora “matando a reação” instantaneamente, ora originando um polímero com características indesejáveis, por mecanismos diversos de desativação do catalisador^{1,3}. O monitoramento destes contaminantes tem sido uma preocupação constante nos processos das companhias produtoras de poliolefinas com vistas à obtenção de materiais poliméricos cujas propriedades atendam às solicitações do mercado.

A maioria dos métodos analíticos cromatográficos disponíveis para determinação de CO e CO₂, apresentam o mais baixo limite de detecção em cerca de 0,05%⁴. Os poucos métodos capazes de detectar em níveis de concentração mais baixos requerem recursos adicionais como: sistemas com múltiplas colunas, detectores e válvulas, técnicas de pré-concentração da amostra e/ou utilização de detectores especiais⁴⁻⁸. Deste modo, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia analítica, simples e eficiente, para determinação de baixas concentrações de CO e CO₂ nas linhas de hidrogênio e etileno, ambos utilizados como

matérias-primas no processo de produção do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).

PARTE EXPERIMENTAL

Hidrogênio e nitrogênio comercial, ar sintético e misturas padrão em hidrogênio de i) monóxido de carbono (5,0 ppmV) e ii) dióxido de carbono (12 ppmV), monóxido de carbono (10 ppmV) e metano (3%) foram adquiridas da White Martins; mistura padrão de dióxido de carbono (5,1 ppmV) em hidrogênio foi adquirida da AGA. O cromatógrafo a gás utilizado foi o HP 5890 A, equipado com detector de ionização em chama (HP), metanador (CG) Ni/C22 (400°C), integrador (CG 300) e coluna de aço inox (5m x 1/8”) contendo Porapak Q, sendo as vazões dos gases hidrogênio e nitrogênio (arraste e metanador) 30 mL/min, e de ar (chama) 400 mL/min.

As amostras (matérias-primas) analisadas foram: efluente da linha de etileno do limite de bateria e efluente da linha de hidrogênio do limite de bateria, ambos provenientes da Companhia Petroquímica do Nordeste - COPENE (Complexo Petroquímico de Camaçari, Bahia); efluente da linha de etileno da T-153 e efluente da linha de hidrogênio da T-313, ambos procedentes das torres de purificação da POLIALDEN PETROQUÍMICA (Complexo Petroquímico de Camaçari, Bahia), e ar ambiente coletado no interior do laboratório.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A metodologia proposta envolve a separação de CO e CO₂, em coluna contendo Porapak Q, conversão a metano e quantificação em detector por ionização em chama. Inicialmente foi estabelecida uma configuração dos gases do sistema cromatográfico (chama e arraste) que permitisse uma boa relação sinal ruído, bem como um sistema de injeção de amostra que eliminasse a contaminação pelo dióxido de carbono atmosférico.

Otimização da detecção de CO e CO₂

A utilização de uma linha de H₂, a vazão de 30 mL/min, no metanador além do gás de arraste a 30 mL/min - configuração original do cromatógrafo - carregava um volume excessivo de hidrogênio para o detector, produzindo uma atmosfera redutora, a qual resultava em alto ruído (Figura 1A). A redução da vazão das duas linhas de H₂ para 15 mL/min cada, diminuiu

<jailsong@ufba.br>

consideravelmente o ruído, porém os formatos dos picos cromatográficos permaneciam inadequados (Figura 1B). diminuiu consideravelmente o ruído, porém os formatos dos picos cromatográficos permaneciam inadequados (Figura 1B). Entretanto, a utilização de uma única linha para arraste e metanação, à vazão de 30 mL/min mostrou resultados favoráveis como pode ser observado na figura 1C.

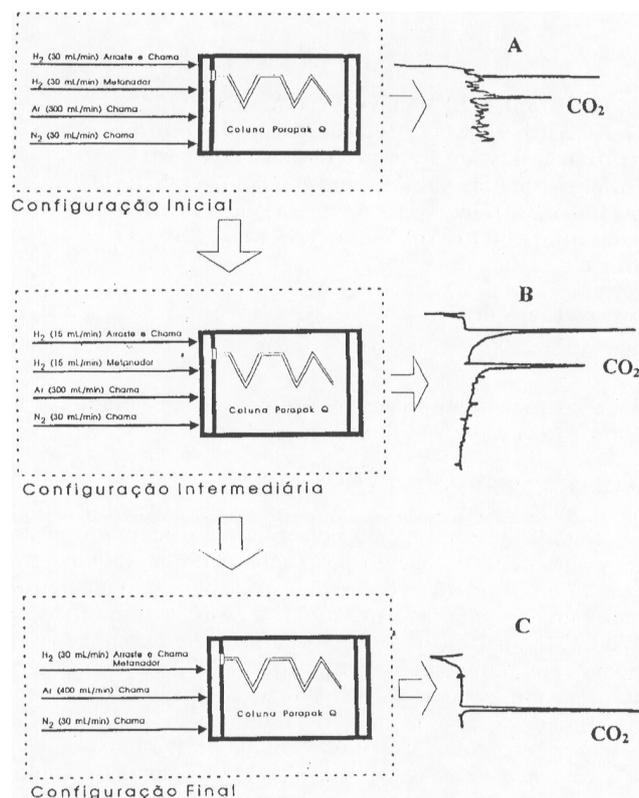


Figura 1. Modificações nas linhas de gases de arraste e no metanador do sistema cromatográfico utilizado.

Com a utilização de uma alça de amostragem (*loop*) de 0,25 mL de capacidade, associada a um injetor manual foi encontrado um coeficiente de variação (CV) de 3,63%, em área de pico, para injeções sucessivas ($n=7$) do padrão de CO_2 (5,1 ppmV). Este valor de CV foi considerado alto e a resposta em área muito baixa, levando em conta a necessidade de determinar concentrações em níveis mais baixos ($< 1\text{ppmV}$). Foi confeccionada então uma nova alça de amostragem, com 2 mL de capacidade e instalado um acionador automático para a válvula de injeção. A resposta em área para o mesmo padrão foi aumentada de 6,5 vezes e o coeficiente de variação foi reduzido para 1,48 %, considerando-se 10 injeções sucessivas. A análise do padrão de CO (5,0 ppmV), nas mesmas condições apresentou um valor de CV da ordem de 1,09% ($n= 9$). Por outro lado, o pico correspondente ao monóxido de carbono saía numa região onde o efeito da queda da linha de base, causado pelo acionamento manual da válvula de injeção, provocava um distúrbio, além daquele provocado pela presença de N_2 e O_2 . A instalação de uma válvula de injeção automática eliminou este problema.

Estudo da Contaminação pelo Ar Atmosférico

A utilização da tubulação de látex - configuração original - para interligar a válvula de injeção com o ponto de amostragem na linha de acetileno, provocava uma grande contaminação de CO_2 e distúrbios na linha de base, principalmente na região de saída do pico de CO devido à presença

de O_2 e N_2 (Figura 2 A). A substituição por uma tubulação de teflon diminuiu significativamente esta contaminação (Figura 2B). Entretanto, esta só foi eliminada através do uso de tubulação de aço inox (Figura 2C).

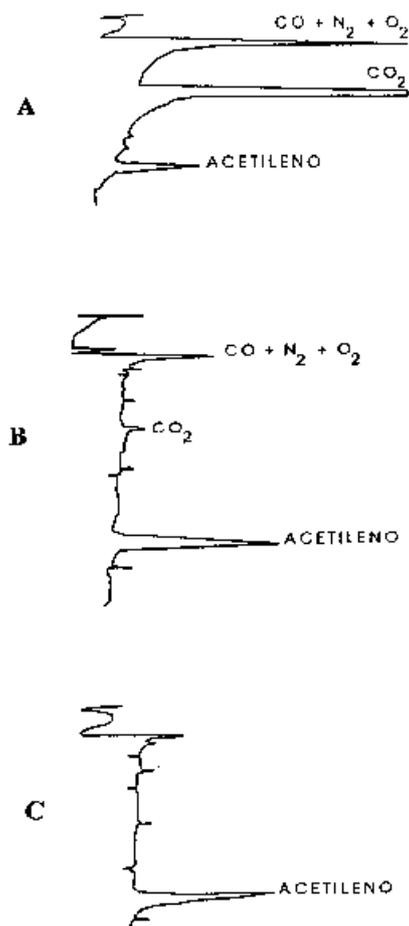


Figura 2. Efeito da tubulação utilizada para interligar a válvula de injeção ao ponto de amostragem: A = tubulação de látex; B = tubulação de teflon; e C = tubulação de aço inox.

Aplicação da Metodologia

Os limites de detecção, utilizando a nova configuração do sistema cromatográfico, atingidos para CO e CO_2 foram, respectivamente, 2,6 ppbV e 4,85 ppbV. Na figura 3 encontram-se os cromatogramas referentes a determinação de CO_2 em um padrão contendo 5,1 ppmV deste gás, utilizando-se o sistema convencional da POLIALDEN PETROQUÍMICA (Figura 3 A) e o descrito neste trabalho Figura 3 B). Considerando-se que os volumes injetados foram diferentes: 5,0 cm^3 (convencional) e 2,0 cm^3 (este trabalho), a relação entre as áreas de pico é de 12,7, o que corresponde a uma sensibilidade de cerca de 32 vezes maior quando utilizamos o sistema cromatográfico com as modificações implementadas. Na figura 4 encontra-se um cromatograma típico obtido na determinação de CO e CO_2 , sob forma de CH_4 , em etileno.

Nas figuras 5 e 6 encontram-se, respectivamente, as concentrações de CO_2 e CO determinadas no período de 6 meses na linha de etileno utilizada na POLIALDEN PETROQUÍMICA. Pode-se observar que mais da metade das concentrações de CO_2 está abaixo de 1,0 ppmV, deste modo, não seriam quantificáveis utilizando-se a configuração original do cromatógrafo. Com respeito ao CO a situação seria mais grave, pois cerca de 91% das concentrações medidas está abaixo de 1,0 ppmV.

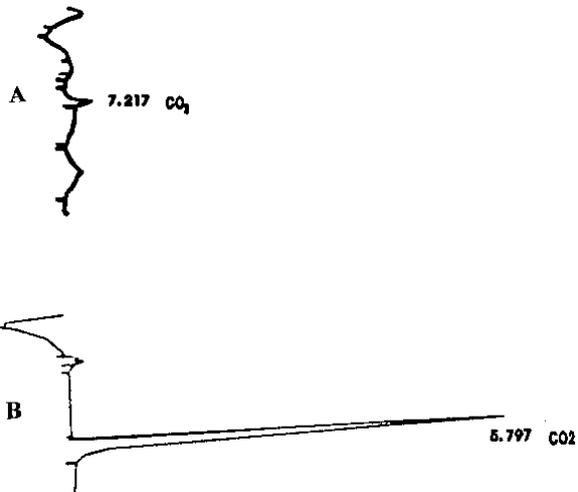


Figura 3. Cromatograma característico da determinação de CO_2 em um padrão de 5,1 ppmV em hidrogênio utilizando: A = sistema cromatográfico convencional em operação na POLIALDEN; e B = sistema cromatográfico descrito no presente trabalho.



Figura 4. Cromatograma típico obtido na determinação de CO e CO_2 em etileno.

CONCLUSÃO

A metodologia analítica desenvolvida permite, de forma rápida e precisa, a determinação e monitoramento de CO e CO_2 em nível de traço (ppbV) em linhas de etileno e hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

À POLIALDEN PETROQUÍMICA (Complexo Petroquímico de Camaçari, Bahia) pelo auxílio financeiro e a disponibilidade dos laboratórios onde este trabalho foi totalmente desenvolvido.

REFERÊNCIAS

1. Hanna, R. D.; *Polyethylene Ultra-High Molecular Weight*

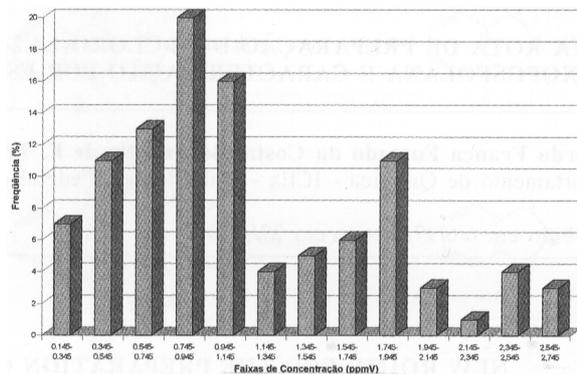


Figura 5. Distribuição por frequência (%) das concentrações de CO_2 determinadas na linha de etileno da POLIALDEN durante um período de seis meses.

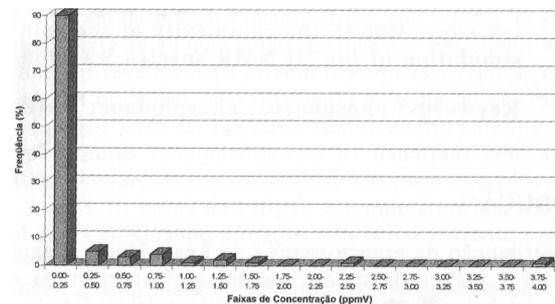


Figura 6. Distribuição por frequência (%) das concentrações de CO determinadas na linha de etileno da POLIALDEN durante um período de seis meses.

(UHMWPE), in Handbook of Plastics Materials and Technology, Irvin I. Rubin, John Wiley and Sons, INC.; New York 1990.

2. Miller, R. C.; *UHMW Polyethylene*, In Modern Plastics, Vol. 67, N° 11, Mc Graw Hill Inc. New York 1990.
3. Kissin, Y. V.; *Isospecific Polymerization of Olefins With Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer Verlag Inc. New York, 1985.
4. Bhattacharjee, A.; Ganguly, S.; *Fuel Sci. Technol.* **1988**, 7, 43.
5. Reed, L. E.; *J. of Chromatogr. Sci.* **1987**, 25, 485.
6. Peng, C.; *Chromatographia* **1990**, 29, 347.
7. Xiuqui, L.; Huannan, H.; Jianying, Z.; Bohua, Y.; Pingtian, M.; *Frezenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 520.
8. Sievers, R. E.; Shearer, R. L.; Barkley, R. M.; *J. Chromatogr.* **1987**, 395, 9.