

Сниженный эффект памяти и улучшенная воспроизводимость при анализе пиролизного бензина в соответствии с методикой ASTM D6563

Автор

Ванесса Аберкромби
(Vanessa Abercrombie)

Применение ГХ-колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX

Аннотация

В этих рекомендациях по применению оценивается пригодность колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX для анализа пиролизного бензина. Подобный анализ может вызывать затруднения из-за наличия ароматических соединений с высокой молекулярной массой, что может вызывать возникновение эффекта памяти или увеличения времени анализа. Колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX, имеющая максимальную рабочую температуру 280 °C в изотермическом режиме и 290 °C в градиентном режиме, может работать при температурах, значительно превышающих таковые для обычных колонок типа WAX, позволяя проводить более быстрый и воспроизводимый анализ пиролизного бензина.

Введение

Пиролизный бензин — это побочный продукт производства этилена методом парового крекинга, который используется в качестве повышающей октановое число добавки к топливам или как сырье в химической промышленности. Цель парового крекинга — расщепить длинноцепочечные углеводороды на продукты с меньшей длиной цепи, от C5 до C12. От 80 до 90 % пиролизного бензина составляет смесь бензола, толуола и ксилолов, часто вместе называемых ВТЕХ. Остальные вещества — это смесь углеводородов с высокой молекулярной массой и прочие ароматические соединения¹.

Из-за возможного наличия этих высококипящих компонентов анализ пиролизного бензина согласно методике ASTM D6563² может представлять собой сложную задачу. Увеличение финального времени выдержки в газовой хроматографии позволяет элюировать некоторые соединения с высоким временем удерживания. Однако это также увеличивает общее время анализа и сокращает срок службы колонки. Разогрев колонки выше указанной для нее максимальной разрешенной рабочей температуры позволяет элюировать все полувolatile соединения, но также несет риск повреждения неподвижной фазы. Это может вызвать:

- изменение времен удерживания,
- увеличение уноса неподвижной фазы,
- и изменение порядка элюирования некоторых соединений на протяжении длительного времени³.

Колонки типа WAX демонстрируют значительно более высокие уровни уноса неподвижной фазы по сравнению с полисилоксановыми неподвижными фазами при высоких рабочих температурах: чем меньше термическая стабильность колонки, тем выше унос неподвижной фазы. Снижение термической стабильности создает трудности при использовании этих колонок для анализа промышленных химикатов и пиролизного бензина.

Колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX имеют расширенный диапазон рабочих температур — до 280 °C в изотермическом режиме и до 290 °C в градиентном режиме. Этот расширенный диапазон рабочих температур позволяет определять высококипящие компоненты пиролизного бензина без риска повредить

колонку. В этих рекомендациях по применению исследуются преимущества расширенного диапазона рабочих температур колонки DB-HeavyWAX и его возможности по увеличению воспроизводимости и снижению эффекта памяти при анализе пиролизного бензина согласно методике ASTM D6563.

Материалы и методы

В работе использовался газовый хроматограф Agilent 7890 с ПИД и испарителем с делением потока и без него и автосамплер Agilent 7693. Результаты эксперимента регистрировали и обрабатывали с помощью программы Agilent MassHunter.

Результаты и их обсуждение

Пробу пиролизного бензина вводили без разбавления в колонку Agilent J&W DB-HeavyWAX и анализировали согласно ASTM D6563 с повышением финальной температуры градиента от 250 до 280 °C. Чтобы сравнить унос неподвижной фазы, этот анализ был повторен на обычной серийно выпускаемой колонке

типа WAX с финальной температурой градиента 250 °C. Найдено, что даже при температуре 280 °C унос неподвижной фазы из колонки DB-HeavyWAX ниже, чем у обычной колонки типа WAX при температуре 250 °C (рис. 1). Унос неподвижной фазы из колонки DB-HeavyWAX составил 8,2 пА при финальной температуре 280 °C, в то время как для обычной колонки типа WAX эта величина была 18,2 пА при финальной температуре 250 °C. Этот уменьшенный по сравнению с обычной колонкой унос неподвижной фазы при повышенной температуре для колонки DB-HeavyWAX демонстрирует общее увеличение термической стабильности этой колонки.

Для проб пиролизного бензина, содержащих углеводороды с высокой молекулярной массой, увеличение максимальной разрешенной рабочей температуры для колонки DB-HeavyWAX позволяет также элюировать высококипящие соединения значительно быстрее. На рис. 2 показано, что в случае работы при повышенной температуре такие соединения, как антрацен, элюируются из колонки полностью и не оказывают влияния в виде эффекта памяти на последующие вводы проб.

Параметры оборудования

| Условия ГХ | |
|--|---|
| Колонка | Agilent J&W DB-HeavyWAX, 60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7162) Agilent J&W DB-WAX, 60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (кат. № 122-7062) Обычная серийно выпускаемая колонка типа WAX, 60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм |
| Газ-носитель | Гелий, постоянный поток, 1,2 мл/мин |
| Термостат | 70 °C (10,0 мин), 5 °C/мин до 280 °C (выдержка 30,0 мин) |
| Ввод | Режим с делением потока, 250 °C, коэффициент деления потока 200:1 |
| Лайнер испарителя | Ультранинертный, с делением потока, с малым перепадом давления, стекловата (кат. № 5190-2295) |
| ГХ-ПИД | ГХ Agilent 7890В GC с ПИД |
| Автосамплер | Автосамплер Agilent 7693 |
| Режим ПИД | |
| Температура | 280 °C |
| Водород | 30 мл/мин |
| Воздух | 400 мл/мин |
| Поток газа через колонку + вспомогательный газ | 25 мл/мин |
| Расходные материалы тракта | |
| Септа | С оптимизированными температурными и герметизирующими характеристиками (ВТО), 11 мм (кат. № 5183-4757, 50 шт./уп.) |
| Позолоченное уплотнение | Позолоченное уплотнение Ultra Inert (кат. № 5190-6145, 10 шт./уп.) |
| Флаконы | 2 мл, винтовая пробка, темное стекло, с местом для надписей, сертифицированные (кат. № 5182-0716, 100 шт./уп.) |
| Вкладыши для флаконов | Стеклопластиковые деактивированные, 250 мкл (кат. № 5181-8872, 100 шт./уп.) |
| Крышки для флаконов | 9 мм, голубые, навинчивающиеся, ПТФЭ/красная силиконовая септа (кат. № 5185-5820, 500 шт./уп.) |
| Испаритель/ПИД | Феррулы Vespel/графит 85/15 (кат. № 5062-3508, 10 шт./уп.) |

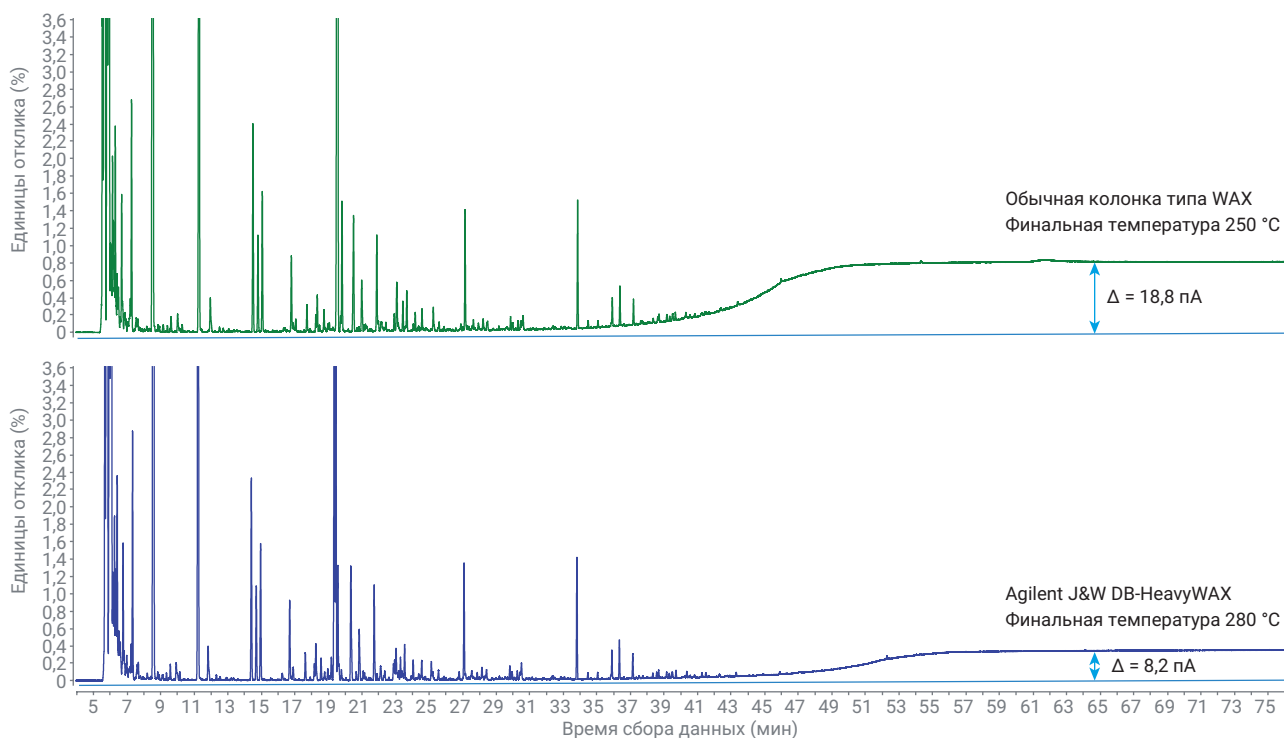


Рис. 1. Сравнение результатов анализа пробы пиролизного бензина на обычной колонке типа WAX с финальной температурой 250 °C и на колонке Agilent J&W DB-HeavyWAX с финальной температурой 280 °C и соответствующих величин уноса неподвижной фазы

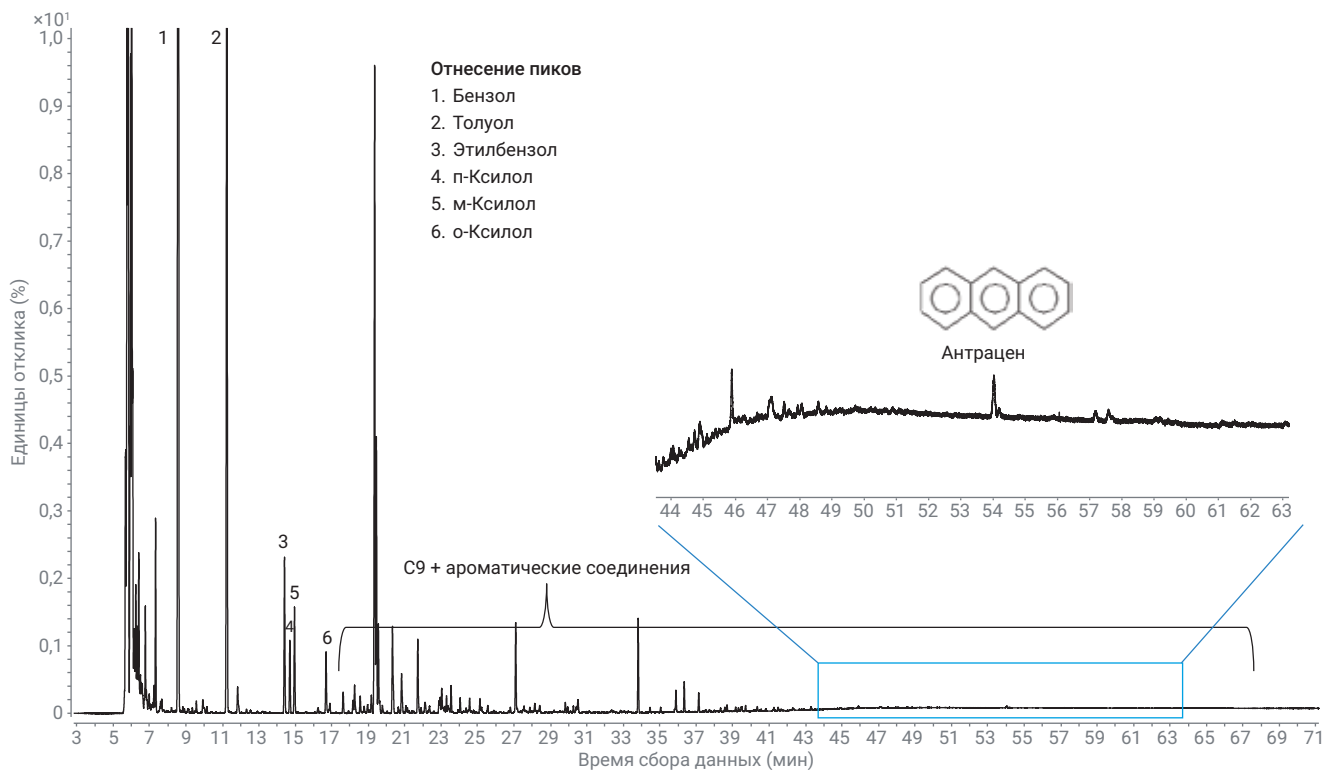


Рис. 2. Элюирование соединений с высокими временами удерживания на колонке Agilent J&W DB-HeavyWAX при финальной температуре 280 °C

Результаты анализа одной и той же пробы пиролизного бензина на колонках Agilent DB-HeavyWAX и Agilent J&W DB-WAX при финальной температуре градиента 250 °C приведены на рис. 3. Обе колонки демонстрируют в этом анализе близкую селективность.

Выводы

Колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX имеет расширенный диапазон максимальных рабочих температур. Это позволяет определять высококипящие соединения в пиролизном бензине, уменьшая в то же время риск проявления эффекта памяти.

Уменьшение уноса неподвижной фазы демонстрирует увеличение термической стабильности колонки DB-HeavyWAX по сравнению с обычными колонками типа WAX. Кроме того, колонка DB-HeavyWAX показывает селективность, близкую к селективности колонки Agilent J&W DB-WAX. Это упрощает перенос методик при замене обычной колонки типа WAX колонкой DB-HeavyWAX. Такая замена колонки дополнительно дает следующие преимущества:

- увеличение максимальной рабочей температуры,
- улучшенную стабильность,
- более полное определение ароматических соединений с высокой молекулярной массой.

Литература

1. Yang, D.; et al. Pyrolysis Gasoline Hydrogenation in the Second-Stage Reactor: Reaction Kinetics and Reactor Simulation; *Industrial & engineering chemistry research* 2008, 47, 1051–1057.
2. ASTM D6563. Standard Test Method for Benzene, Toluene, Xylene (BTX) Concentrates Analysis by Gas Chromatography.
3. Abercrombie, V.; Provoost, L. Increased Thermal Stability and Maximum Temperature of the Agilent J&W DB-HeavyWAX Column (Увеличенные термическая стабильность и максимальная рабочая температура колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX). *Руководство по применению Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9035RU, 2018.

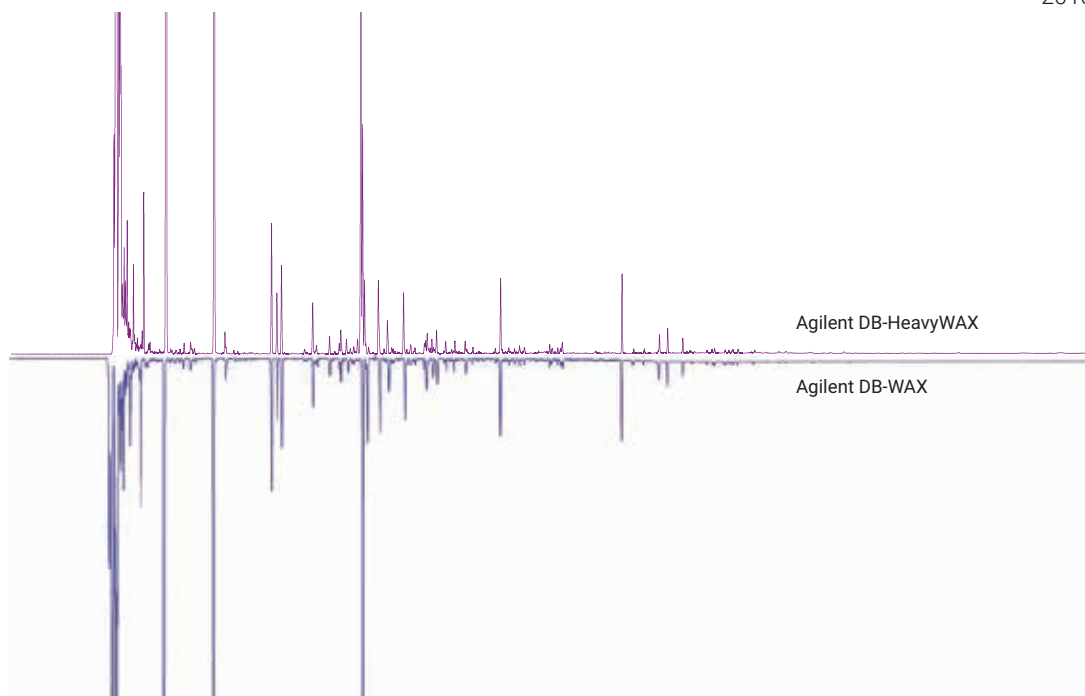


Рис. 3. Сравнение селективности колонок Agilent J&W DB-HeavyWAX (60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) и Agilent J&W DB-WAX (60 м × 0,25 мм, 0,25 мкм) при анализе проб пиролизного бензина согласно методике ASTM D6563

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 2 марта 2018 г.
5991-9115RU