

Leistung der simulierten Hochtemperatur-Destillation mit dem Agilent 8890 Gaschromatographen

Autor

James D. McCurry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Ein Agilent 8890 Gaschromatograph wurde konfiguriert, um eine simulierte Hochtemperatur-Destillation gemäß ASTM-Methode D6352 auszuführen. Die Kalibrierung wurde von $n\text{-C}_{12}$ bis $n\text{-C}_{102}$ demonstriert, gefolgt von einer Leistungsprüfung unter Verwendung des ASTM 5010 Referenzmaterials. Bei der Durchführung von 10 Sequenzanalysen des Referenzmaterials 5010 wurde ein hoher Grad an Systempräzision beobachtet. Darüber hinaus bot die Möglichkeit, das System bis zu $n\text{-C}_{102}$ zu kalibrieren, eine verbesserte Leistung bei der Bestimmung des Siede-Endpunkts. Unter Verwendung einer Vakuumgasöl-Probe erfüllte das 8890-System problemlos die D6352-Anforderungen an die Reproduzierbarkeit für Doppelanalysen.

Einführung

Die simulierte Hochtemperatur-Destillation (SIMDIS) ist eine gaschromatographische Technik, die verwendet wird, um die Siedepunktverteilungen von mittelschweren bis schweren Erdölfraktionen zu bestimmen. Die ASTM-Methode D6352 ist auf Fraktionen mit Anfangssiedepunkten von 174 °C bis zu Siede-Endpunkten von 700 °C¹ ausgelegt. Das Erzielen von guten und genauen Ergebnissen mit dieser Methode kann den Anwender vor mehrere betriebliche Herausforderungen stellen. Erstens muss die Ofentemperatur konsistent von 50 °C bis 400 °C bei einer relativ schnellen Rate von 35 °C/Minute programmiert werden. Gleichzeitig muss der Säulenfluss während des gesamten Laufs bei einem konstanten Wert von 18 ml/min gehalten werden. Die Aufrechterhaltung dieser Bedingungen von Lauf zu Lauf ist entscheidend, um die für diese Methode erforderliche hohe Präzision der Retentionszeit zu erzielen. Eine andere Herausforderung ist die Beseitigung der Einlassdiskriminierung, während Kohlenwasserstoffe von $n\text{-C}_{12}$ bis $n\text{-C}_{90}$ zur analytischen Säule übertragen werden. Idealerweise verbessert die Trennung und Detektion von Kohlenwasserstoffen so nahe wie möglich an $n\text{-C}_{100}$ die Ausbeute-Temperatur-Berechnungen über den gesamten Siedebereich. Diese Application Note beschreibt die Leistung des 8890 GC-Systems bei Verwendung der ASTM-Methode D6352.

Gerätekonfiguration und Betriebsbedingungen

Ein 8890 GC-System wurde, wie in Tabelle 1 ersichtlich, gemäß ASTM D6352 konfiguriert. Es muss eine Metall-Kapillarsäule verwendet werden, die die obere Betriebstemperatur des Ofens von 400 °C aushält. Die in Tabelle 2 gezeigten Betriebsbedingungen sind mit den in der ASTM-Methode veröffentlichten konform.

Standard- und Probenvorbereitung

Ein Siedepunkt-Kalibrierungsstandard wurde vorbereitet, indem ca. 63 mg Polywax 655 (Best.-Nr. 5188-5317), 63 mg Agilent Siedepunktmischung Nr. 2 (Best.-Nr. 5080-8768) und 3 mg n -Tetratetracontan ($n\text{-C}_{44}$) in 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst wurden. Diese Lösung enthält Kohlenwasserstoffe von $n\text{-C}_{12}$ bis $>n\text{-C}_{90}$. Das Hinzufügen der kleinen Menge von $n\text{-C}_{44}$ vereinfachte die Peakzuordnung.

Tabelle 1: 8890 GC für ASTM D6352 konfiguriert.

Parameter	Wert
Spritze	5 µl (Best.-Nr. G4513-80206)
Einlass	Cool-on-column (COC)
Kapillarsäule	DB-HT-SIMDIS, 5 m × 0,53 mm, 0,1 µm (Best.-Nr. 145-1009)
Detektor	Flammenionisation (FID)

Tabelle 2: Betriebsbedingungen für ASTM D6352.

COC-Einlass	
Modus	Ofen-Track
Anfangshaltezeit	0,1 Minuten
Anstiegsrate	35 °C/min
Endtemperatur	400 °C
Säule	
Flussrate	Helium, 18 ml/min, konstanter Fluss
Anfangstemperatur	50 °C
Anfangshaltezeit	0,1 Minuten
Anstiegsrate	35 °C/min
Endtemperatur	400 °C
FID	
Temperatur	450 °C
Wasserstofffluss	32 ml/min
Luftstrom	400 ml/min
Make-up-Fluss	N ₂ bei 24 ml/min

Eine Leistungsprüfungsprobe wurde vorbereitet, indem 63 mg des Referenzmaterials 5010 in 5 ml Schwefelkohlenstoff gelöst wurden. Doppelte Vakuumgasöl-Proben wurden für die Analyse vorbereitet, indem ca. 63 mg in 5 ml Schwefelkohlenstoff gelöst wurden. Die Leistungsprüfungsprobe wurde in 10 Läufen analysiert, um die Präzision der Systemleistung zu bewerten. Es wurde jedes Vakuumgasöl-Duplikat analysiert, um die Reproduzierbarkeit bei Verwendung des 8890 GC-Systems zu bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt den D6352 Kalibrierungslauf. Die ASTM-Methode erfordert eine Kalibrierung bis zu 700 °C, wie mit der Detektion von n -C₉₀ gezeigt wurde. Dagegen können die Ergebnisse für den Siedebereich für schwere Erdölfraktionen mit der Auflösung und Detektion von Paraffinen mit noch höheren Kohlenstoffzahlen verbessert werden. Das eingeschobene Chromatogramm in Abbildung 1 zeigt die mit dem 8890 GC-System erzielte Kalibrierungsleistung für n -Paraffine über C₉₀.

Vor der Analyse der Proben wurde die Systemleistung unter Verwendung des Referenzmaterials 5010 geprüft. Es wurden zehn Injektionen des Referenzmaterials 5010 durchgeführt und alle Ergebnisse mit den in der ASTM-Methode veröffentlichten Konsenswerten verglichen. Abbildung 2 zeigt eine überlagerte Darstellung für 10 Injektionen des Referenzmaterials 5010; Abbildung 3 zeigt einen typischen Engineering-Ergebnisbericht, der von der Agilent SimDis Software erstellt wurde. Das 8890 GC-System lieferte eine ausgezeichnete Präzision der Retentionszeit für die 10 Referenzläufe.

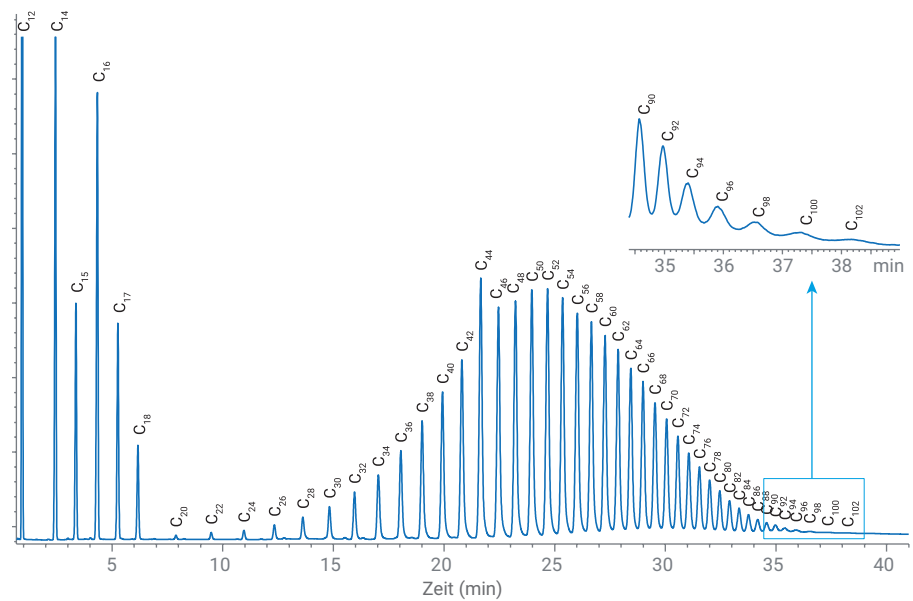


Abbildung 1: D6352-Kalibrierung, die die Elution von n -C₁₂- bis n -C₁₀₂-Paraffinen zeigt. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Details der Detektion von Paraffinen über n -C₉₀.

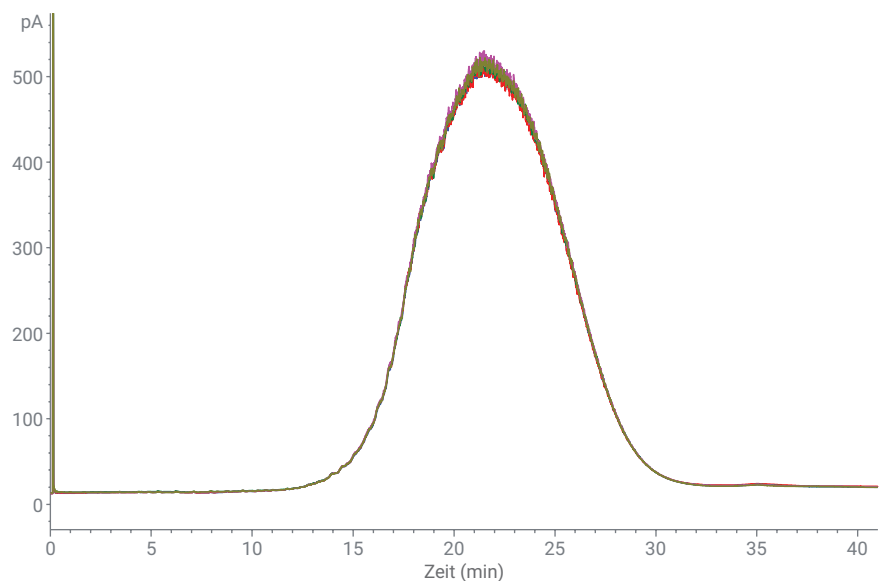


Abbildung 2: Überlagerte Darstellung von 10 Analysen für das Referenzmaterial 5010.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse für die Analyse des Referenzmaterials 5010, einschließlich Präzision und Konformität mit den ASTM-Anforderungen. Die 10 Läufe zeigten eine extrem hohe Präzision der Temperaturen, die bei jeder prozentualen Ausbeute (% Off) berechnet wurden; dies ist ein direktes Ergebnis der in Abbildung 1 gezeigten ausgezeichneten Präzision der Retentionszeit. Darüber hinaus stimmte die Temperatur für jede prozentuale Ausbeute gut mit dem ASTM-Konsenswert überein und befand sich deutlich innerhalb der erlaubten Temperaturdifferenz. Ein weiteres beeindruckendes Ergebnis war die berechnete Temperatur für den Siede-Endpunkt (FBP). Während die zulässige Differenz bei 18 °C lag, betrug die durchschnittliche Differenz für die in Tabelle 3 gezeigten Daten nur 4 °C. Dieses Ergebnis kann der Fähigkeit des 8890-Systems zur Trennung und Detektion von *n*-Paraffinen mit Kohlenstoffzahlen über C₁₀₀ zugeschrieben werden.

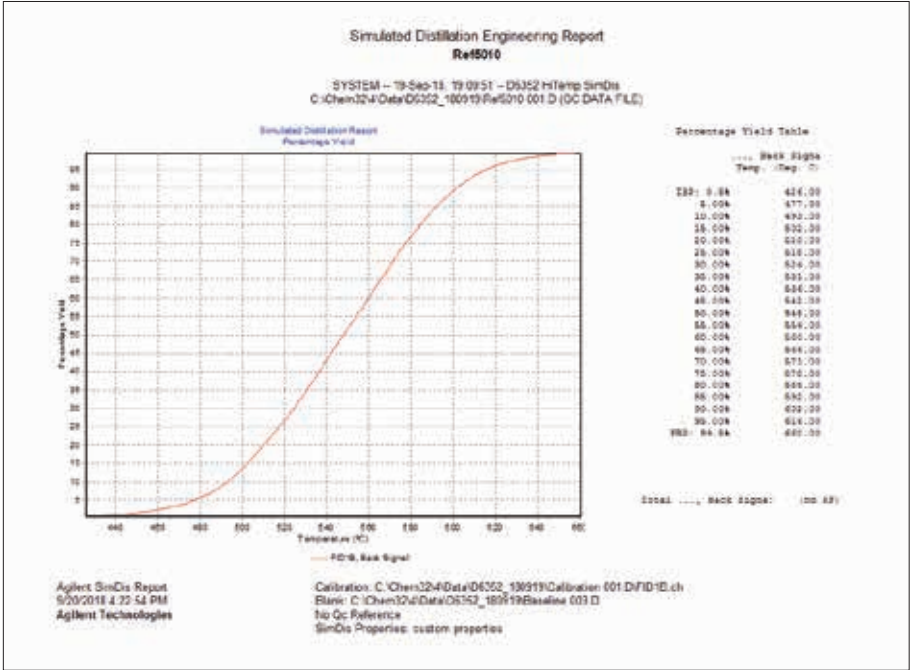


Abbildung 3: Engineering-Bericht für die Analyse des Referenzmaterials 5010. Der Bericht zeigt die Siedepunkt-Ausbeutekurve und führt die für jeden Ausbeute-Prozentsatz berechneten Temperaturen an.

Tabelle 3: Vergleich des Referenzmaterials 5010 mit den ASTM-Spezifikationen.

	ASTM-Werte		Beobachtet*		
% Off	Temp (°C)	Erlaubte Diff. (°C)	Durchschn. Temp. (°C)	Std.abw. (°C)	Durchschn. Diff. (°C)
IBP (0,5)	428	9	427	1,22	1
5	477	3	478	0,45	1
10	493	3	493	0,00	0
15	502	3	503	0,45	1
20	510	3	510	0,55	0
25	518	4	518	0,00	0
30	524	4	525	0,00	1
35	531	4	531	0,00	0
40	537	4	537	0,45	0
45	543	4	542	0,00	1
50	548	5	548	0,00	0
55	554	4	554	0,00	0
60	560	4	560	0,00	0
65	566	4	566	0,00	0
70	572	4	571	0,55	1
75	578	5	578	0,00	0
80	585	4	585	0,00	0
85	593	4	592	0,45	1
90	602	4	602	0,45	0
95	616	4	616	0,45	0
FBP (99,5)	655	18	659	2,74	4

* Zehn Läufe des Referenzmaterials 5010

Abbildung 4 zeigt Chromatogramme für die simulierte Destillation für die Vakuumgasöl-Duplikate. Wie beim Referenzmaterial 5010 zeigen die Vakuumgasöl-Chromatogramme einen hohen Grad an Präzision der Retentionszeit. Tabelle 4 zeigt die Reproduzierbarkeitsleistung (r) für diese Probe. Bei den Trennpunkt-Konzentrationen, bei denen ASTM eine Spezifikation für die Temperatur-Reproduzierbarkeit angibt, lagen die Probenergebnisse deutlich innerhalb des erforderlichen Wertebereichs.

Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass das 8890 Gaschromatographie-System ein ausgezeichnetes Gerät für die Durchführung einer simulierten Hochtemperatur-Destillationsanalyse wie ASTM D6352 ist. Die außerordentliche Leistung für diese Methode resultiert aus einer hochgradigen Präzision der Retentionszeit zusammen mit der einfachen Trennung und Detektion von *n*-Paraffinen mit Kohlenstoffzahlen über C₉₀. Das System wurde erfolgreich mit dem Referenzmaterial 5010 geprüft, und Läufe für Duplikate der Vakuumgasöl-Proben erfüllten die ASTM-Spezifikation für die Reproduzierbarkeit.

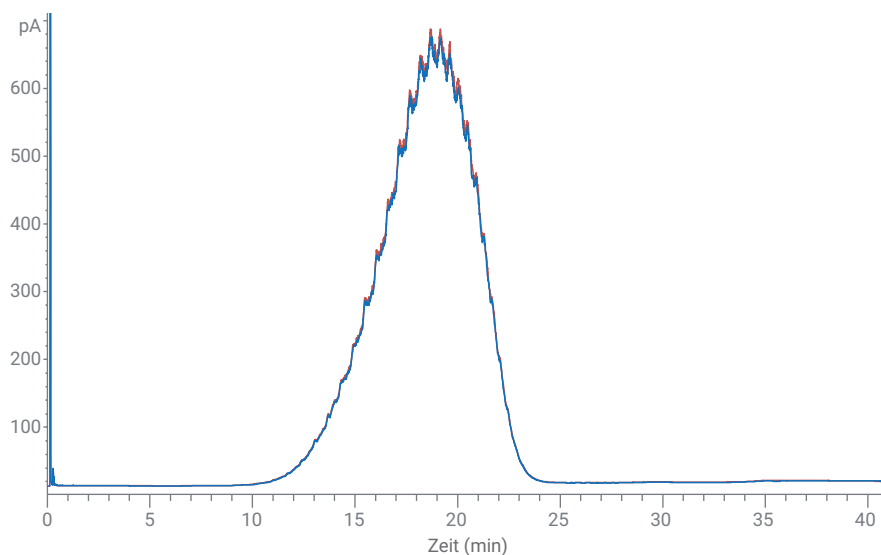


Abbildung 4: Überlagerte Darstellung der Doppelanalysen der Vakuumgasöl-Proben. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse aus dem Engineering-Bericht der Agilent SimDis Software zusammen mit der Reproduzierbarkeitsleistung (r), verglichen mit den ASTM D6523 Reproduzierbarkeitsgrenzwerten.

Tabelle 4: Ergebnisse und Genauigkeit für Vakuumgasöl.

% Off	Temperatur		Reproduzierbarkeit	
	Lauf 1	Lauf 2	Ber. r	ASTM r
IBP (0,5)	404	406	2	8,1
5	441	441	0	2,3
10	455	455	0	2,8
15	465	465	0	
20	473	473	0	2,7
25	480	480	0	
30	485	485	0	2,4
35	490	490	0	
40	495	495	0	2,6
45	499	499	0	
50	503	503	0	2,7
55	507	507	0	
60	511	511	0	2,4
65	515	515	0	
70	520	519	1	3
75	524	524	0	
80	528	528	0	3
85	533	533	0	
90	539	539	0	3,4
95	547	546	1	4,7
FBP (99,5)	570	566	4	13,9

Literatur

1. ASTM D6352, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 °C to 700 °C by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 23. Januar 2019
5994-0637DEE