

Performances du chromatographe en phase gazeuse Agilent 8890 pour la distillation simulée à haute température

Auteur

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

Résumé

Un chromatographe en phase gazeuse Agilent 8890 a été configuré pour effectuer une distillation simulée à haute température conformément à la méthode ASTM D6352. L'étalonnage a été réalisé de $n\text{-C}_{12}$ à $n\text{-C}_{102}$ et les performances ont été vérifiées avec le matériau de référence ASTM 5010. La réalisation de 10 analyses séquentielles du matériau de référence 5010 a mis en évidence un haut degré de précision. De plus, la capacité d'étalonner le système jusqu'à $n\text{-C}_{102}$ a permis d'améliorer les performances pour la détermination du point d'ébullition final. Avec un échantillon de gazole sous vide, le GC 8890 a aisément satisfait aux exigences de reproductibilité de la méthode D6352 pour les analyses en double exemplaire.

Introduction

La distillation simulée à haute température (SIMDIS) est une technique de chromatographie en phase gazeuse utilisée pour la caractérisation la distribution des points d'ébullition des coupes pétrolières moyennes et lourdes. La méthode ASTM D6352 convient aux coupes avec un point d'ébullition initial de 174 °C et un point d'ébullition final de 700 °C¹. L'obtention de résultats précis et de qualité avec cette méthode peut poser des défis d'un point de vue pratique. Tout d'abord, la température du four doit être programmée de 50 °C à 400 °C avec une vitesse de montée en température constante et relativement rapide de 35 °C/minute. Dans le même temps, le débit de la colonne doit être maintenu à un débit constant de 18 mL/minute pendant toute l'analyse. La stabilité de ces conditions d'une analyse à l'autre est essentielle pour l'obtention de la haute précision des temps de rétention requise pour cette méthode. Un autre défi consiste à éliminer la discrimination de l'injecteur lors du transfert des hydrocarbures de $n\text{-C}_{12}$ à $n\text{-C}_{90}$ sur la colonne analytique. Dans l'idéal, la séparation et la détection des hydrocarbures plus proches de $n\text{-C}_{100}$ améliore les calculs de rendement en fonction de la température sur toute la plage d'ébullition. Cette note d'application décrit les performances du GC 8890 lors de l'utilisation de la méthode ASTM D6352.

Configuration de l'instrument et conditions de réalisation

Un GC 8890 a été configuré conformément à la méthode ASTM D6352, comme indiqué dans le Tableau 1. Une colonne capillaire métallique a dû être utilisée pour résister à la température maximale du four de 400 °C. Les conditions expérimentales indiquées dans le tableau 2 respectent les conditions publiées dans la méthode ASTM.

Préparation d'étalons et d'échantillons

Une solution d'étalonnage des points d'ébullition a été préparée en dissolvant environ 63 mg de Polywax 655 (réf. 5188-5317), 63 mg de mélange Agilent Boiling Point Mixture 2 (réf. 5080-8768) et 3 mg de n -tétratétracontane ($n\text{-C}_{44}$) dans 10 mL de disulfure de carbone. Cette solution contient des hydrocarbures de $n\text{-C}_{12}$ à $> n\text{-C}_{90}$. L'ajout de la faible quantité de $n\text{-C}_{44}$ a simplifié l'attribution des pics.

Tableau 1. GC 8890 configuré pour la méthode ASTM D6352.

Paramètre	Valeur
Seringue	5 µL (réf. G4513-80206)
Injecteur	À froid dans la colonne
Colonne capillaire	DB-HT-SIMDIS, 5 m x 0,53 mm, 0,1 µm (réf. 145-1009)
Détecteur	Ionisation de flamme (FID)

Tableau 2. Conditions expérimentales pour la méthode ASTM D6352.

Injecteur COC	
Mode	« Oven track »
Durée du palier initial	0,1 minute
Vitesse de montée en température	35 °C/min
Température finale	400 °C
Colonne	
Débit	Hélium, 18 mL/min, débit constant
Température initiale	50 °C
Durée du palier initial	0,1 minute
Vitesse de montée en température	35 °C/min
Température finale	400 °C
FID	
Température	450 °C
Débit d'hydrogène	32 mL/min
Débit d'air	400 mL/min
Débit de gaz d'appoint	N ₂ à 24 mL/min

Un échantillon de vérification des performances a été préparé en dissolvant 63 mg du matériau de référence 5010 dans 5 mL de disulfure de carbone. Des échantillons de gazole sous vide ont été préparés en double exemplaire pour l'analyse en dissolvant environ 63 mg dans 5 mL de disulfure de carbone. L'échantillon de vérification des performances a été analysé 10 fois pour évaluer la précision des performances du système. Chaque échantillon de gazole sous vide en double exemplaire a été analysé pour déterminer la reproductibilité du GC 8890.

Résultats et discussion

La Figure 1 présente l'analyse d'étalonnage selon la méthode D6352. La méthode ASTM requiert l'étalonnage jusqu'à 700 °C comme le montre la détection de $n\text{-C}_{90}$. Cependant, la détermination de la plage d'ébullition pour les coupes pétrolières lourdes peut être améliorée avec la résolution et la détection de paraffines avec des nombres de carbones encore plus élevés. L'agrandissement du chromatogramme en encart dans la Figure 1 illustre les performances de l'étalonnage obtenues avec le GC 8890 pour les paraffines normales au-delà de C_{90} .

Avant d'analyser les échantillons, les performances du système ont été vérifiées avec le matériau de référence 5010. Dix injections du matériau de référence 5010 ont été effectuées et chaque résultat a été comparé aux valeurs de consensus publiées dans la méthode ASTM. La Figure 2 présente la superposition de 10 injections du matériau de référence 5010 et la Figure 3 présente un rapport technique typique généré par le logiciel Agilent SimDis. La précision des temps de rétention sur le GC 8890 a été excellente pour les 10 analyses du matériau de référence.

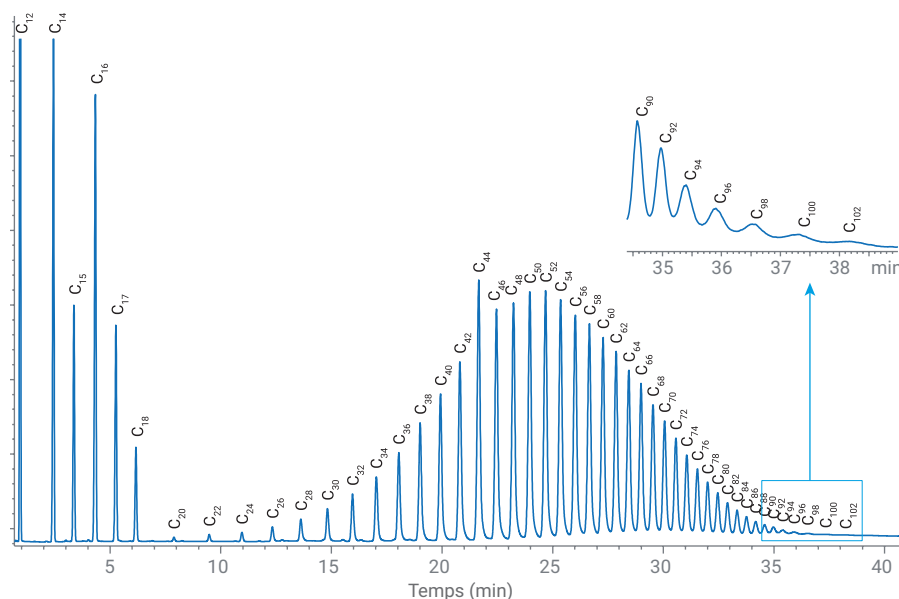


Figure 1. Étalonnage selon la méthode D6352 montrant l'élution des paraffines $n\text{-C}_{12}$ à $n\text{-C}_{102}$. L'encart montre les détails de la détection des paraffines avec un nombre de carbones supérieur à $n\text{-C}_{90}$.

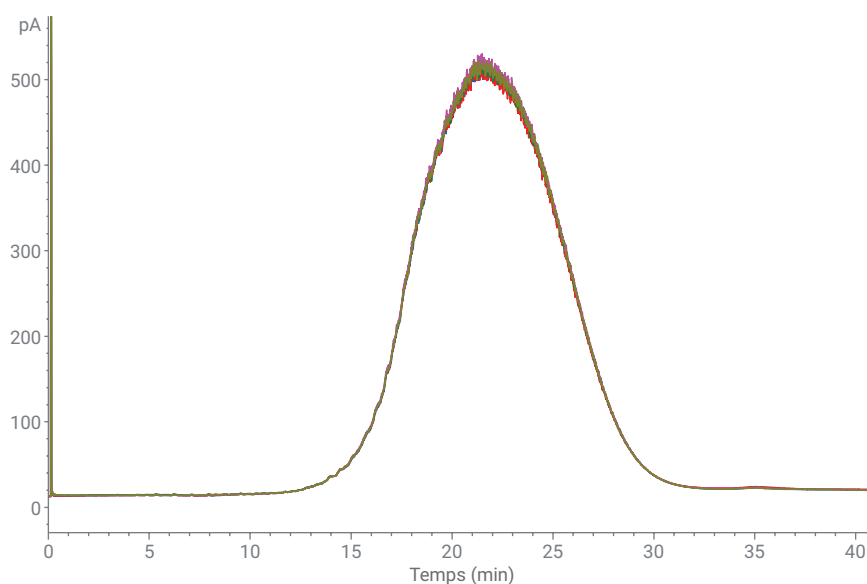


Figure 2. Superposition de 10 analyses pour le matériau de référence 5010.

Les résultats des analyses du matériau de référence 5010, notamment la précision et la conformité avec les exigences de l'ASTM, sont indiqués dans le Tableau 3. Les 10 analyses ont démontré une très haute précision des températures calculées pour chaque pourcentage de rendement, un résultat direct de l'excellente précision des temps de rétention illustrée dans la Figure 1. En outre, la température pour chaque pourcentage de rendement correspondait bien à la valeur de consensus de l'ASTM et se situait dans la plage de température tolérée. La température calculée du point d'ébullition final de la coupe (FBP) est un autre résultat impressionnant. Tandis que l'écart toléré est de 18 °C, l'écart moyen était de seulement 4 °C pour les données indiquées dans le Tableau 3. Ce résultat peut être attribué à la capacité du 8890 à séparer et détecter des paraffines normales avec un nombre de carbones supérieur à C₁₀₀.

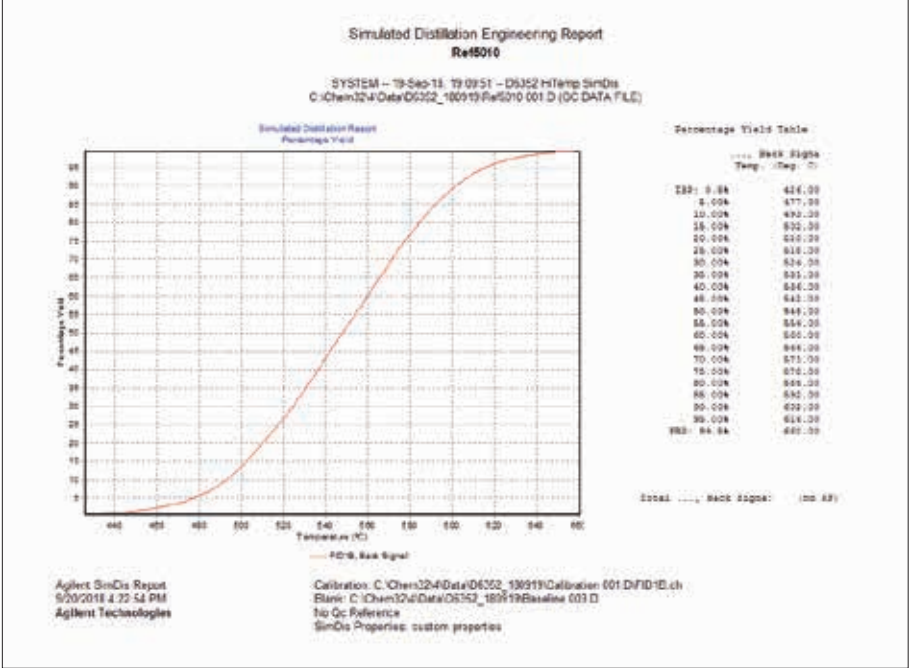


Figure 3. Rapport technique pour l'analyse du matériau de référence 5010. Le rapport présente la courbe de rendement en fonction des points d'ébullition et les températures calculées pour chaque pourcentage de rendement.

Tableau 3. Comparaison du matériau de référence 5010 aux spécifications de l'ASTM.

%	Valeurs de l'ASTM		Valeurs observées		
	Temp. (°C)	Écart autorisé (°C)	Temp. moy. (°C)	Écart type (°C)	Écart. moy. (°C)
Pt init. ébull. (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
Pt fin. ébull. (99,5)	655	18	659	2,74	4

* Dix analyses du matériau de référence 5010

La Figure 4 présente les chromatogrammes de distillation simulée obtenus pour les analyses en double exemplaire d'échantillons de gazole sous vide. Comme avec le matériau de référence 5010, les chromatogrammes du gazole sous vide démontrent un haut degré de précision des temps de rétention. Le Tableau 4 illustre les performances de reproductibilité (r) pour cet échantillon. Aux points de coupe pour lesquels l'ASTM a spécifié un critère de reproductibilité de la température, les résultats de l'échantillon se situaient bien en deçà des valeurs requises.

Conclusions

Le chromatographe en phase gazeuse Agilent 8890 s'est avéré excellent dans l'analyse de distillation simulée à haute température selon la méthode ASTM D6352. Les performances exceptionnelles obtenues avec cette méthode résultent du haut degré de précision des temps de rétention et de la facilité de séparation et de détection des paraffines normales avec des nombres de carbones supérieurs à C₉₀. Les performances du système ont été validées avec le matériau de référence 5010 et les analyses en double exemplaire d'échantillons de gazole sous vide ont satisfait aux exigences de reproductibilité de l'ASTM.

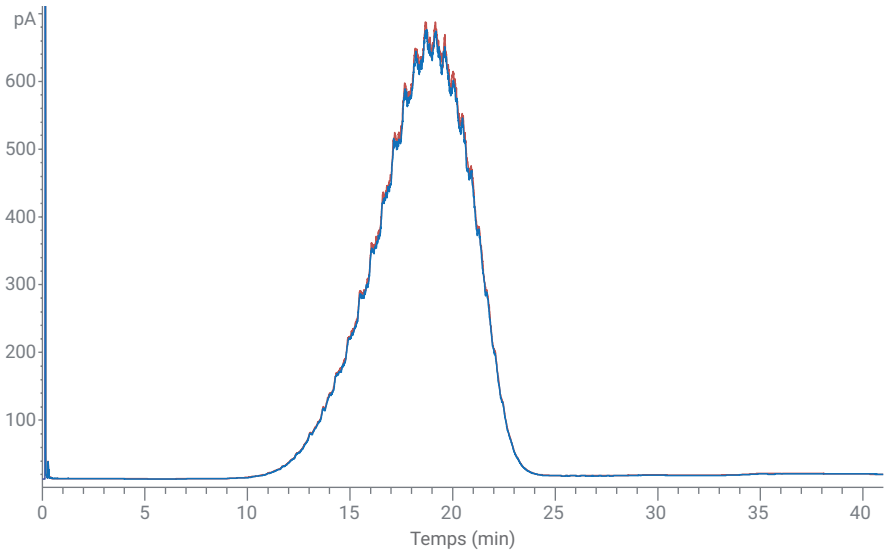


Figure 4. Superposition des analyses en double exemplaire des échantillons de gazole sous vide. Le Tableau 4 présente les résultats du rapport technique du logiciel Agilent SimDis et les performances de reproductibilité (r) comparées aux limites de reproductibilité de la méthode ASTM D6523.

Tableau 4. Résultats et précision pour le gazole sous vide.

%	Température		Reproductibilité	
	Analyse 1	Analyse 2	r calc.	r de l'ASTM
Pt init. ébull. (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
Pt fin. ébull. (99,5)	570	566	4	13,9

Référence

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

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 23 janvier 2019
5994-0637FR