

Prestazioni della distillazione simulata ad alta temperatura utilizzando il gascromatografo Agilent 8890

Autore

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

Abstract

Un gascromatografo Agilent 8890 è stato configurato per l'analisi della distillazione simulata ad alta temperatura secondo il metodo ASTM D6352. E' stata dimostrata la calibrazione da $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{102}$ ed è stata seguita dalla verifica delle prestazioni usando il materiale di riferimento ASTM 5010. E' stato osservato un elevato grado di precisione del sistema effettuando 10 analisi sequenziali del materiale di riferimento 5010. Inoltre, la capacità di calibrare il sistema fino a $n\text{-C}_{102}$ ha permesso di determinare in modo più efficiente il punto di ebollizione finale. Usando un campione di gasolio da vuoto, il sistema 8890 ha facilmente soddisfatto i requisiti di ripetibilità del metodo D6352 per l'analisi in duplicato.

Introduzione

La distillazione simulata ad alta temperatura (SIMDIS) è una tecnica gascromatografica utilizzata per caratterizzare la distribuzione dei punti di ebollizione delle frazioni di petrolio intermedie e pesanti. Il metodo ASTM D6352 è destinato a frazioni con punti di ebollizione iniziali di 174 °C e punti di ebollizione finali di 700 °C¹. Alcuni problemi operativi possono impedire di ottenere risultati corretti e precisi con questo metodo. Innanzitutto, la temperatura del forno deve essere costantemente programmata da 50 °C a 400 °C alla velocità relativamente elevata di 35 °C/minuto. Allo stesso tempo, il flusso in colonna deve essere mantenuto costante a 18 mL/minuto durante l'intera analisi. Il mantenimento di queste condizioni da un'analisi all'altra è fondamentale per ottenere l'elevata precisione del tempo di ritenzione necessaria per questo metodo. Un altro problema consiste nell'eliminare la discriminazione dell'iniettore durante il trasferimento degli idrocarburi da $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{90}$ alla colonna analitica. Idealmente, la separazione e la rilevazione degli idrocarburi più vicini a $n\text{-C}_{100}$ migliora i calcoli della resa in funzione della temperatura nell'intero intervallo di ebollizione. La presente nota applicativa descrive le prestazioni del GC 8890 quando impiega il metodo ASTM D6352.

Configurazione dello strumento e condizioni operative

Un GC 8890 è stato configurato secondo il metodo ASTM D6352, come illustrato nella Tabella 1. Deve essere usata una colonna capillare in metallo per sopportare la temperatura operativa massima del forno, pari a 400 °C. Le condizioni operative illustrate nella Tabella 2 sono conformi a quelle pubblicate nel metodo ASTM.

Preparazione di standard e di campioni

Uno standard di calibrazione del punto di ebollizione è stato preparato dissolvendo all'incirca 63 mg di Polywax 655 (codice 5188-5317), 63 mg di Agilent Boiling Point Mixture n. 2 (codice 5080-8768) e 3 mg di n -tetratetracontano ($n\text{-C}_{44}$) in 10 mL di disolfuro di carbonio. Questa soluzione contiene idrocarburi da $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{90}$. L'aggiunta di una piccola quantità di $n\text{-C}_{44}$ ha facilitato l'assegnazione dei picchi.

Tabella 1. GC 8890 configurato per il metodo ASTM D6352.

Parametro	Valore
Siringa	5 µL (codice G4513-80206)
Iniettore	On-column a freddo (COC)
Colonna capillare	DB-HT-SIMDIS, 5 m × 0,53 mm, 0,1 µm (codice 145-1009)
Rivelatore	Ionizzazione di fiamma (FID)

Tabella 2. Condizioni operative per il metodo ASTM D6352.

Iniettore COC	
Modalità	Oven track
Isoterma iniziale	0,1 minuti
Velocità di rampa	35 °C/min
Temperatura finale	400 °C
Colonna	
Flusso	Elio, 18 mL/min flusso costante
Temperatura iniziale	50 °C
Isoterma iniziale	0,1 minuti
Velocità di rampa	35 °C/min
Temperatura finale	400 °C
FID	
Temperatura	450 °C
Flusso di idrogeno	32 mL/min
Flusso d'aria	400 mL/min
Flusso di make-up	N ₂ a 24 mL/min

È stato preparato un campione per la verifica delle prestazioni dissolvendo 63 mg di materiale di riferimento 5010 in 5 mL di disolfuro di carbonio. Campioni di gasolio da vuoto sono stati preparati in duplicato per l'analisi dissolvendo all'incirca 63 mg in 5 mL di disolfuro di carbonio. Il campione per la verifica delle prestazioni è stato analizzato 10 volte per valutare la precisione del sistema. Ogni duplicato del gasolio da vuoto è stato analizzato per determinare la riproducibilità del GC 8890.

Risultati e discussione

La Figura 1 mostra l'analisi per la calibrazione del D6352. Il metodo ASTM richiede la calibrazione fino a 700 °C come mostrato con la rilevazione di $n\text{-C}_{90}$. I risultati relativi all'intervallo di ebollizione per le frazioni pesanti di petrolio possono però essere migliorati con la risoluzione e la rilevazione di paraffine con numero di atomi di carbonio addirittura superiore. La sezione ingrandita del cromatogramma nella Figura 1 mostra le prestazioni in termini di calibrazione per paraffine normali superiori a C_{90} , ottenute con il GC 8890.

Prima di analizzare i campioni, le prestazioni del sistema sono state verificate usando il materiale di riferimento 5010. Sono state effettuate 10 iniezioni del riferimento 5010 e ogni risultato è stato confrontato con i valori di consenso pubblicati nel metodo ASTM. La Figura 2 mostra la sovrapposizione di 10 iniezioni del materiale di riferimento 5010; la Figura 3 mostra un tipico report dei risultati generato con il software Agilent SimDis. Il GC 8890 ha fornito un'eccellente precisione del tempo di ritenzione per le 10 analisi del riferimento.

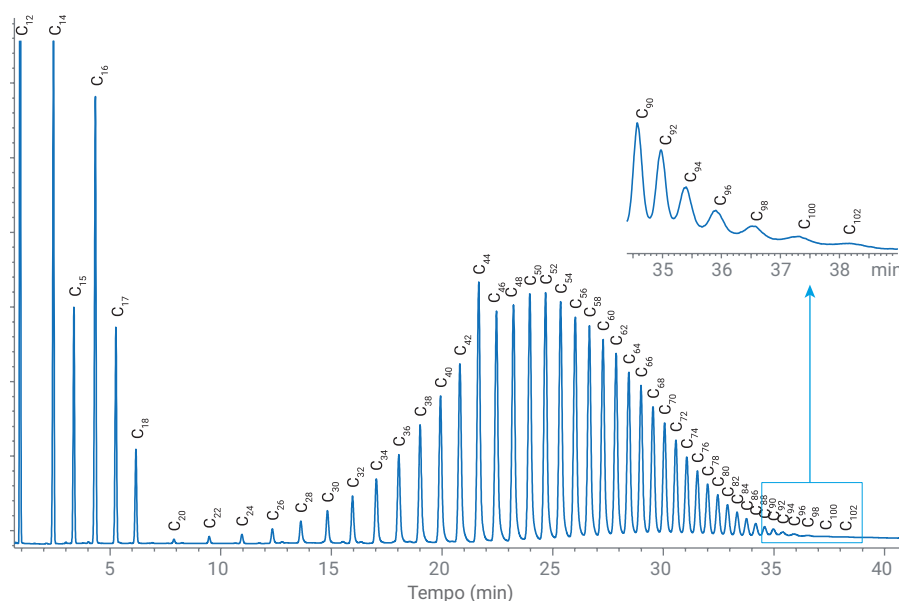


Figura 1. Calibrazione del D6352 che mostra l'eluizione delle paraffine da $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{102}$. L'ingrandimento mostra dettagli della rilevazione di paraffine superiori a $n\text{-C}_{90}$.

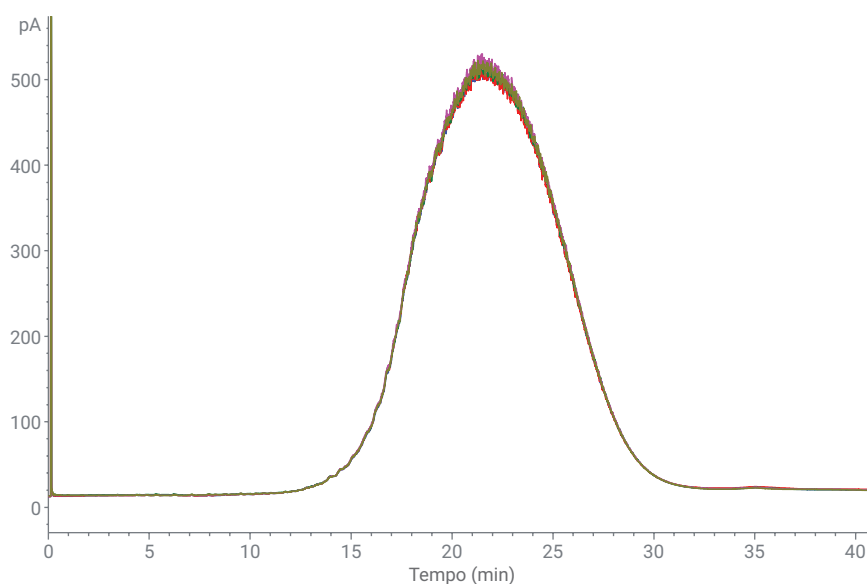


Figura 2. Sovrapposizione di 10 analisi del materiale di riferimento 5010.

La Tabella 3 mostra i risultati delle analisi del materiale di riferimento 5010, incluse precisione e conformità ai requisiti ASTM. Le 10 analisi hanno mostrato una precisione estremamente elevata delle temperature calcolate a ogni resa percentuale (% Off); un risultato diretto dell'eccellente precisione del tempo di ritenzione mostrata nella Figura 1. Inoltre, la temperatura per ogni resa percentuale corrispondeva bene al valore di consenso dell'ASTM e rientrava perfettamente nella differenza di temperatura permessa. Un altro notevole risultato è stata la temperatura calcolata per il punto di ebollizione finale (FBP). La differenza permessa è di 18 °C ma la differenza media è stata di soli 4 °C per i dati mostrati nella Tabella 3. Questo risultato deve essere attribuito alla capacità del sistema 8890 di separare e rilevare le paraffine normali con numero di atomi di carbonio superiore a C₁₀₀.

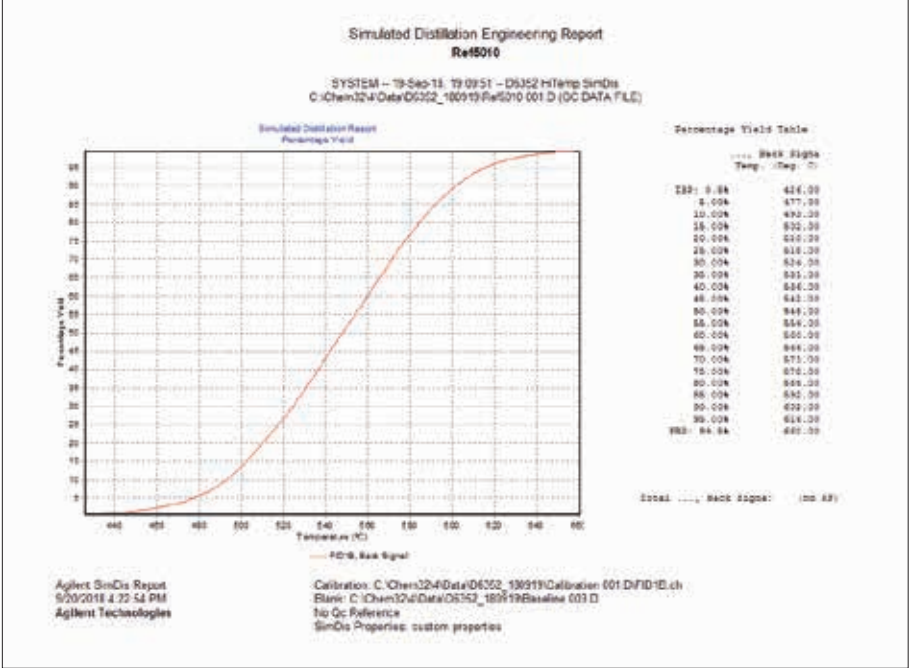


Figura 3. Report di analisi del materiale di riferimento 5010. Il report mostra la curva di resa in funzione del punto di ebollizione ed elenca le temperature calcolate per ogni resa percentuale.

Tabella 3. Confronto tra il materiale di riferimento 5010 e le specifiche dell'ASTM.

% Off	Valori ASTM		Osservati*		
	Temp (°C)	Diff. permessa (°C)	Temp. media (°C)	Dev. std (°C)	Diff. media (°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

* Dieci analisi del materiale di riferimento 5010

La Figura 4 mostra i cromatogrammi della distillazione simulata per i duplicati di gasolio da vuoto. Come con il materiale di riferimento 5010, i cromatogrammi di gasolio da vuoto mostrano un grado elevato di precisione del tempo di ritenzione. La Tabella 4 mostra le prestazioni in termini di ripetibilità (r) per questo campione. Ai punti di taglio, per i quali ASTM ha indicato le specifiche di ripetibilità della temperatura, i risultati del campione rientravano perfettamente nei valori richiesti.

Conclusioni

Il sistema GC 8890 ha mostrato di essere uno strumento eccellente per effettuare analisi con distillazione simulata ad alta temperatura secondo il metodo ASTM D6352. Le eccezionali prestazioni di questo metodo derivano da un livello elevato di precisione del tempo di ritenzione combinato con la facile separazione e rilevazione di paraffine normali con numero di atomi di carbonio superiore a C₉₀. Il sistema è stato verificato con successo usando il materiale di riferimento 5010 e le analisi di campioni in duplicato di gasolio da vuoto hanno soddisfatto le specifiche di ripetibilità dell'ASTM.

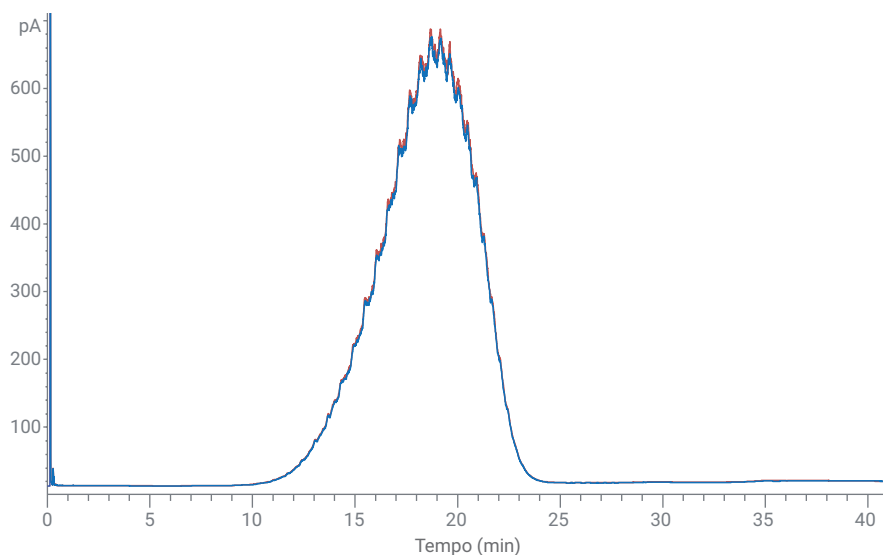


Figura 4. Sovrapposizione delle analisi in duplicato di campioni di gasolio da vuoto. La Tabella 4 mostra i risultati del report del software Agilent SimDis insieme alle prestazioni in termini di ripetibilità (r) rispetto ai limiti di ripetibilità del metodo ASTM D6523.

Tabella 4. Risultati e precisione per il gasolio da vuoto.

% Off	Temperatura		Ripetibilità	
	Analisi 1	Analisi 2	r calc.	r ASTM
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

Bibliografia

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 23 gennaio 2019
5994-06371TE