

Desempenho da destilação simulada de alta temperatura usando o cromatógrafo gasoso Agilent 8890

Autor

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

Resumo

O cromatógrafo gasoso Agilent 8890 foi configurado para realizar a destilação simulada de alta temperatura de acordo com o método D6352 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). Demonstrou-se a calibração de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{102}$ seguida pela verificação do desempenho usando-se o material de referência 5010 da ASTM. Observou-se um alto grau de precisão do sistema por meio da execução de 10 análises sequenciais do material de referência 5010. Além disso, a capacidade de calibração do sistema até $n\text{-C}_{102}$ permitiu um melhor desempenho para a determinação do ponto de ebulição final. O sistema 8890 atendeu facilmente aos requisitos de repetibilidade D6352 para análise em duplicata com o uso de uma amostra de gasóleo de vácuo.

Introdução

A destilação simulada de alta temperatura (SIMDIS) é uma técnica de cromatografia gasosa usada para caracterizar as distribuições do ponto de ebulição de frações de petróleo médias e pesadas. O método da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) D6352 é indicado para frações com pontos de ebulição iniciais de 174°C até pontos de ebulição finais de 700°C¹. A obtenção de resultados bons e precisos com este método pode levantar alguns desafios operacionais. Em primeiro lugar, a temperatura do forno deve ser programada para subir de forma constante de 50 para 400°C a uma taxa relativamente rápida de 35°C/minuto. Simultaneamente, o fluxo de coluna deve ser mantido a 18 mL/minuto de forma constante durante toda a corrida. É essencial que essas condições sejam mantidas em cada corrida para obter uma alta precisão do tempo de retenção necessária para o método. Outro desafio é eliminar a discriminação de entrada enquanto os hidrocarbonetos são transferidos de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{90}$ para a coluna analítica. Idealmente, a separação e a detecção de hidrocarbonetos mais próximos de $n\text{-C}_{100}$ melhora o rendimento dos cálculos da temperatura ao longo de toda a faixa de ebulição. Esta nota de aplicação descreve o desempenho do GC 8890 usando o método ASTM D6352.

Configuração de instrumentos e condições de operação

O GC 8890 foi configurado de acordo com o ASTM D6352, como mostrado na Tabela 1. Deve-se utilizar uma coluna capilar metálica que suporte a temperatura operacional de 400°C do forno. As condições de operação mostradas na Tabela 2 estão de acordo com as publicadas no método da ASTM.

Preparo de amostras e padrão

Um padrão de calibração do ponto de ebulição foi preparado dissolvendo-se aproximadamente 63 mg de Polywax 655 (p/n 5188-5317), 63 mg de Mistura de ponto de ebulição Agilent nº 2 (p/n 5080-8768) e 3 mg de n -tetratetracontano ($n\text{-C}_{44}$) em 10 mL de dissulfeto de carbono. Essa solução contém hidrocarbonetos de $n\text{-C}_{12}$ a $>n\text{-C}_{90}$. A adição da pequena quantidade de $n\text{-C}_{44}$ facilitou as atribuições de pico.

Tabela 1. GC 8890 configurado para o ASTM D6352.

Parâmetro	Valor
Seringa	5 µL (p/n G4513-80206)
Injetor	Cool-on-column (COC)
Coluna capilar	DB-HT-SIMDIS, 5 m × 0,53 mm, 0,1 µm (p/n 145-1009)
Detector	Ionização de chama (FID)

Tabela 2. Condições de operação para o ASTM D6352.

Entrada do COC	
Modo	Oven-track
Tempo de espera inicial	0,1 minutos
Taxa de aumento	35°C/min
Temperatura final	400°C
Coluna	
Taxa de fluxo	Hélio, fluxo constante de 18 mL/min
Temperatura inicial	50°C
Tempo de espera inicial	0,1 minutos
Taxa de aumento	35°C/min
Temperatura final	400°C
FID	
Temperatura	450°C
Fluxo de hidrogênio	32 mL/min
Fluxo de ar	400 mL/min
Fluxo de make-up	N ₂ a 24 mL/min

Uma amostra de desempenho foi preparada dissolvendo-se 63 mg de material de referência 5010 em 5 mL de dissulfeto de carbono. Amostras duplicadas de gásóleo de vácuo foram preparadas para análise dissolvendo-se aproximadamente 63 mg em 5 mL de dissulfeto de carbono. A amostra de desempenho foi executada 10 vezes para avaliar a precisão de desempenho do sistema. Cada duplicata do gásóleo de vácuo foi analisada para determinar a repetibilidade com o uso do GC 8890.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a corrida de calibração do D6352. O método da ASTM exige calibração até 700°C, como mostrado com a detecção de n -C₉₀. No entanto, os resultados da faixa de ebulição para frações pesadas de petróleo podem ser melhorados com a resolução e a detecção de parafinas com número de carbonos ainda mais alto. O cromatograma de inserção na Figura 1 mostra o desempenho de calibração para parafinas normais acima de C₉₀ obtido com o GC 8890.

Antes de executar as amostras, o desempenho do sistema foi verificado usando o material de referência 5010. Foram feitas dez injeções da referência 5010 e cada resultado foi comparado com os valores de consenso publicados no método da ASTM. A Figura 2 mostra uma sobreposição para 10 injeções do material de referência 5010 e a Figura 3 mostra um relatório típico de resultados de engenharia gerado pelo software Agilent SimDis. O GC 8890 ofereceu uma excelente precisão do tempo de retenção para as 10 corridas de referência.

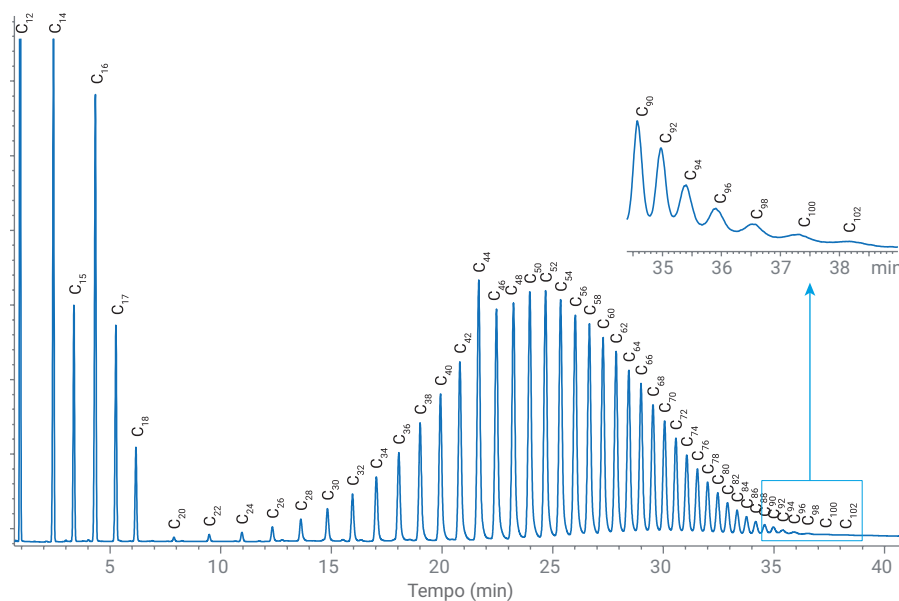


Figura 1. Calibração D6352 mostrando a eluição das parafinas de n -C₁₂ a n -C₁₀₂. A inserção mostra detalhes da detecção de parafina maiores que n -C₉₀.

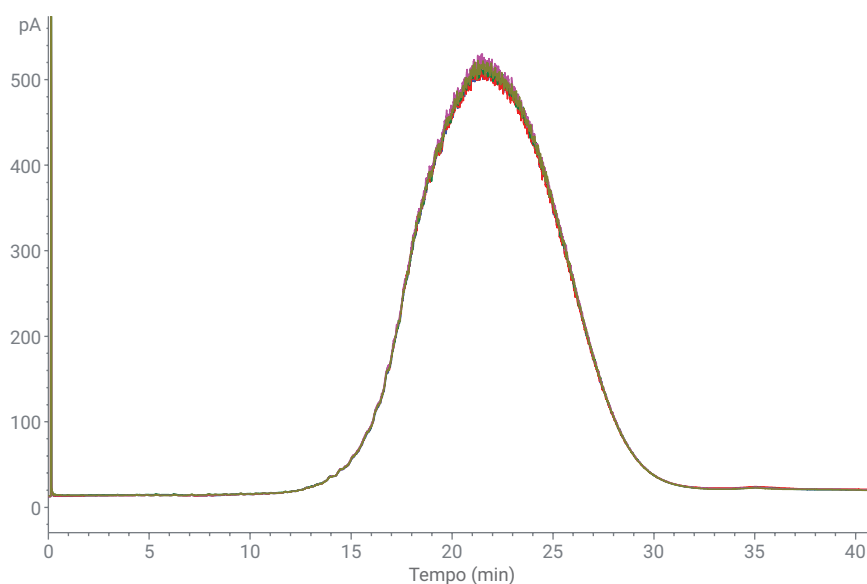


Figura 2. Sobreposição de 10 análises para o material de referência 5010.

A Tabela 3 mostra os resultados para as análises do material de referência 5010, incluindo precisão e conformidade com os requisitos da ASTM. As 10 corridas mostraram alta precisão das temperaturas calculadas em cada rendimento percentual (% Off); resultado direto da excelente precisão do tempo de retenção mostrado na Figura 1. Além disso, a temperatura para cada rendimento percentual foi compatível com o valor de consenso da ASTM e ficou dentro da diferença de temperatura permitida. Outro resultado notável foi a temperatura calculada para o corte final do ponto de ebulição (FBP). Enquanto a diferença permitida é de 18°C, a diferença média foi de apenas 4°C para os dados mostrados na Tabela 3. Esse resultado pode ser atribuído à capacidade do 8890 de separar e detectar parafinas normais com números de carbono maiores que C₁₀₀.

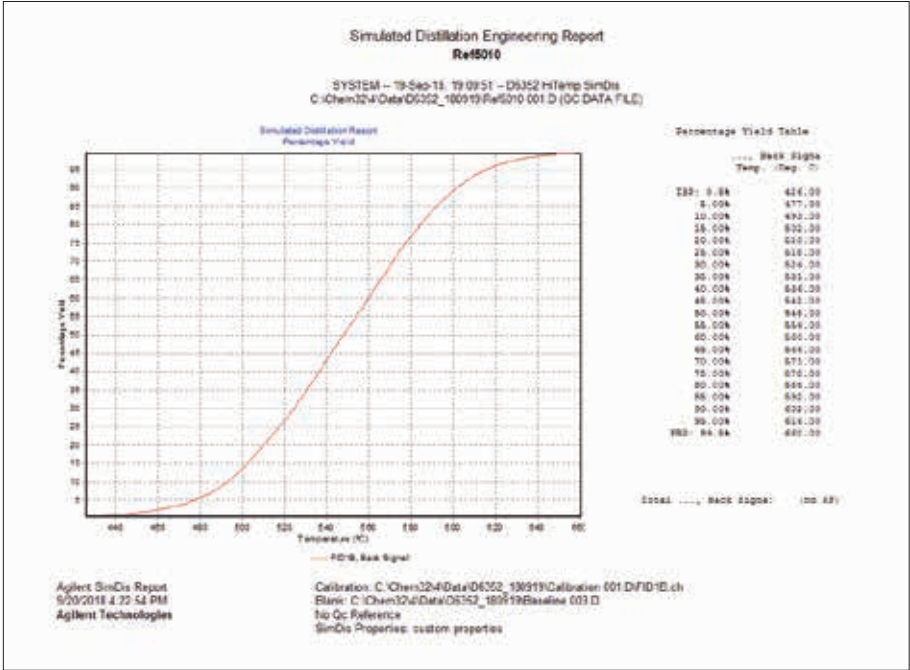


Figura 3. Relatório de engenharia para a análise do material de referência 5010. O relatório mostra a curva de rendimento do ponto de ebulição e lista as temperaturas calculadas para cada rendimento percentual.

Tabela 3. Comparação do material de referência 5010 com as especificações da ASTM.

% Off	Valores da ASTM		Observados*		
	Temp. (°C)	Dif. permitida (°C)	Temp. média (°C)	Desvio padrão (°C)	Dif. média (°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

*Dez corridas do material de referência 5010

A Figura 4 mostra cromatogramas de destilação simulada para as duplicatas de gasóleo de vácuo. Assim como no material de referência 5010, os cromatogramas do gasóleo de vácuo mostram um alto grau de precisão do tempo de retenção. A Tabela 4 mostra o desempenho de repetibilidade (r) para essa amostra. Nos níveis de ponto de corte onde a ASTM designou uma especificação de repetibilidade de temperatura, os resultados da amostra estavam bem dentro dos valores exigidos.

Conclusões

O sistema de cromatografia gasosa 8890 mostrou-se um excelente instrumento para a análise de destilação simulada de alta temperatura, como o ASTM D6352. O desempenho excepcional para este método resulta de um alto nível de precisão do tempo de retenção combinado com a fácil separação e detecção de parafinas normais com números de carbono maiores que C₉₀. O sistema foi verificado com sucesso utilizando o material de referência 5010, e as corridas de amostras duplicadas de gasóleo de vácuo atenderam à especificação de repetibilidade da ASTM.

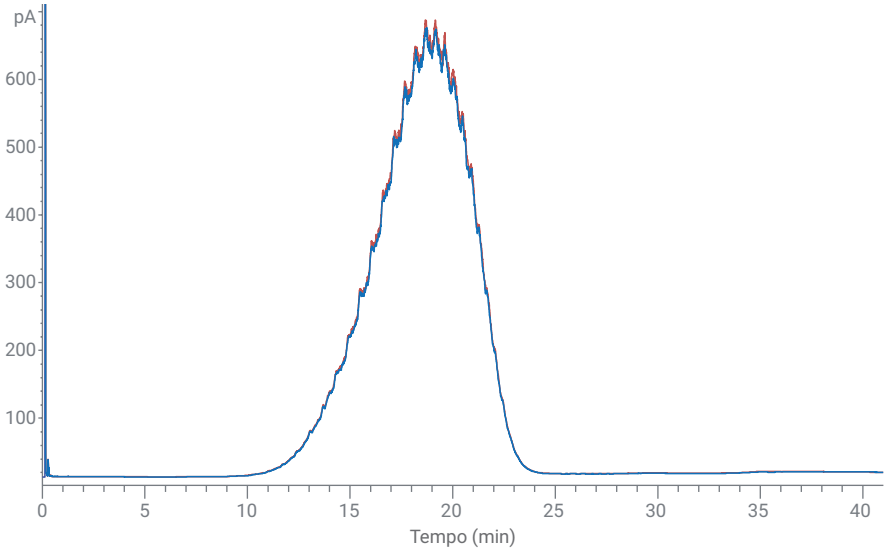


Figura 4. Sobreposição de análises duplicadas de amostras de gasóleo de vácuo. A Tabela 4 mostra os resultados do relatório de engenharia do software Agilent SimDis, juntamente com o desempenho de repetibilidade (r) em comparação com os limites de repetibilidade D6523 da ASTM.

Tabela 4. Resultados e precisão para o gasóleo de vácuo.

% Off	Temperatura		Repetibilidade	
	Corrida 1	Corrida 2	Cálc. 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

Referência

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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 23 de janeiro de 2019
5994-0637PTBR