

Методика высокотемпературной имитированной дистилляции на газовом хроматографе Agilent 8890

Автор

James D. McCurry
(Джеймс Д. Мак-Карри), Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

В данной работе газовый хроматограф Agilent 8890 был сконфигурирован для выполнения высокотемпературной имитированной дистилляции по методике ASTM D6352. После калибровки системы для углеводородов от $n\text{-C}_{12}$ до $n\text{-C}_{102}$ ее пригодность проверялась с помощью стандартного образца ASTM 5010. Десять последовательных экспериментов со стандартным образцом ASTM 5010 продемонстрировали высокую воспроизводимость результатов системы. Кроме того, возможность откалибровать систему до $n\text{-C}_{102}$ позволяет увеличить точность определения конечной температуры кипения. При анализе пробы вакуумного газойля система Agilent 8890 легко удовлетворяет требования методики D6352 к воспроизводимости при повторном анализе.

Введение

Высокотемпературная имитированная дистилляция (SIMDIS) — это газохроматографическая техника, предназначенная для определения интервала температур кипения средних и тяжелых нефтяных дистиллятов. Для фракций с начальной температурой кипения не ниже 174 °С и с конечной температурой кипения не выше 700 °С применяется методика ASTM D6352¹. Однако получить приемлемые результаты по этой методике не так просто. Во-первых, температура термостата должна равномерно повышаться от 50 до 400 °С с довольно высокой скоростью — 35 °С/мин. В то же время поток газа-носителя через колонку должен составлять 18 мл/мин на протяжении всего эксперимента. Точное следование этим параметрам в каждом эксперименте абсолютно необходимо для получения высокой воспроизводимости времен удерживания, которой требует эта методика. Другой проблемой методики является неоднородность ввода при передаче углеводородов с длиной цепи от $n-C_{12}$ до $n-C_{90}$ из испарителя в аналитическую колонку. В идеальном случае разделение и обнаружение углеводородов с длиной цепи, близкой к $n-C_{100}$, позволяет значительно увеличить точность расчетных температур во всем диапазоне температур кипения. Данные методические рекомендации описывают применение газового хроматографа Agilent 8890 для выполнения анализа по методике ASTM D6352.

Конфигурация прибора и условия проведения эксперимента

Хроматограф Agilent 8890 настраивался в соответствии с требованиями методики ASTM D6352 (см. табл. 1). В связи с высокой конечной температурой термостата (400 °С) для работы применялась металлическая капиллярная колонка. Условия проведения эксперимента, приведенные в табл. 2, соответствуют требованиям методики ASTM.

Подготовка проб и стандартов

Калибровочный стандарт температуры кипения готовился растворением приблизительно 63 мг Polywax 655 (кат. № 5188-5317), 63 мг стандартной смеси для определения температуры кипения № 2 компании Agilent (кат. № 5080-8768) и 3 мг n -тетратетраконтана ($n-C_{44}$) в 10 мл сероуглерода. Этот раствор содержит углеводороды с длиной углеродной цепи от $n-C_{12}$ до $>n-C_{90}$. Добавление небольшого количества тетратетраконтана $n-C_{44}$ упрощает идентификацию пиков.

Таблица 1. Конфигурация Agilent 8890 для выполнения методики ASTM D6352

Параметр	Значение
Шприц	5 мкл (кат. № G4513-80206)
Испаритель	Холодного прямого ввода в колонку (СОС)
Капиллярная колонка	DB-HT-SIMDIS, 5 м × 0,53 мм, 0,1 мкм (кат. № 145-1009)
Детектор	Пламенно-ионизационный (ПИД)

Таблица 2. Условия проведения эксперимента по методике ASTM D6352

Испаритель СОС	
Режим ввода	Следование за термостатом
Начальная выдержка	0,1 мин
Скорость увеличения температуры	35 °С/мин
Финальная температура	400 °С
Колонка	
Скорость потока	Гелий, постоянный поток с расходом 18 мл/мин
Начальная температура	50 °С
Начальная выдержка	0,1 мин
Скорость увеличения температуры	35 °С/мин
Финальная температура	400 °С
ПИД	
Температура	450 °С
Расход водорода	32 мл/мин
Расход воздуха	400 мл/мин
Расход газа подпитки	N ₂ 24 мл/мин

Для проверки пригодности системы 63 мг стандартного образца ASTM 5010 растворялись в 5 мл сероуглерода. Идентичные пробы вакуумного газойля готовились растворением приблизительно 63 мг в 5 мл сероуглерода. Для проверки системы на пригодность тестовый образец анализировался десять раз подряд для оценки точности результатов. Каждая из идентичных проб вакуумного газойля анализировалась для проверки воспроизводимости с помощью хроматографа Agilent 8890.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана калибровочная кривая для методики ASTM D6352. Методика требует калибровки до 700 °С, при которой обнаруживается углеводород $n\text{-C}_{90}$. Однако разрешение и определение углеводородов с еще большей длиной цепи помогает увеличить точность определения диапазона температур кипения тяжелых нефтяных фракций. Врезка на хроматограмме на рис. 1 демонстрирует возможности системы Agilent 8890 по определению неразветвленных углеводородов с длиной цепи более $n\text{-C}_{90}$.

Перед выполнением анализа вакуумного газойля пригодность системы проверялась с помощью стандартного образца ASTM 5010. Для этого выполнялся анализ стандартного образца ASTM 5010; полученные результаты сравнивались с согласованными значениями, приведенными в методике ASTM D6352. На рис. 2 показаны наложенные друг на друга результаты десяти последовательных экспериментов со стандартным образцом ASTM 5010, на рис. 3 приведен пример типичного отчета о результатах эксперимента, созданного программой Agilent SimDis. Для всех десяти эталонных экспериментов хроматограф Agilent 8890 продемонстрировал великолепную воспроизводимость времен удержания.

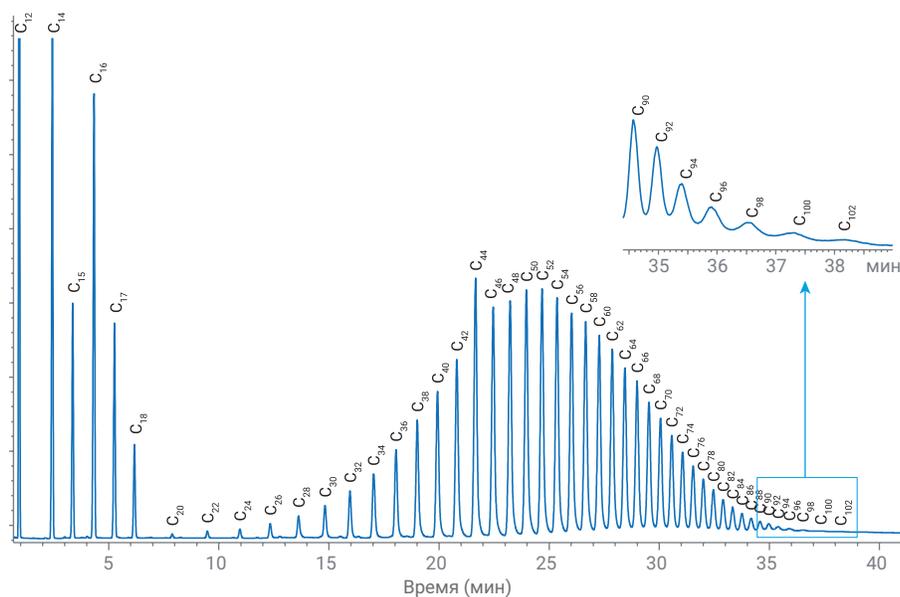


Рис. 1. Калибровочная хроматограмма для методики D6352, демонстрирующая элюирование углеводородов с длиной цепи от $n\text{-C}_{12}$ до $n\text{-C}_{102}$. На врезке приведен увеличенный участок хроматограммы с пиками углеводородов с длиной цепи больше $n\text{-C}_{90}$

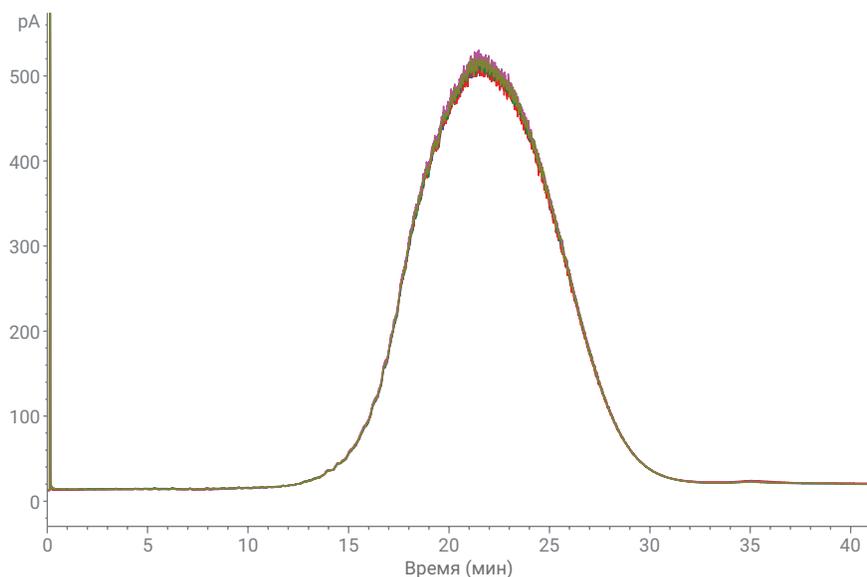


Рис. 2. Наложенные друг на друга результаты десяти последовательных экспериментов со стандартным образцом ASTM 5010

В табл. 3 приведены результаты анализов стандартного образца ASTM 5010, включая точность и соответствие требованиям методики ASTM D6352. Десять последовательных экспериментов продемонстрировали высокую точность определения температур выкипания для каждой фракции (процент выкипания), что является прямым результатом высокой воспроизводимости времен удерживания, показанной на рис. 1. Кроме того, температура выкипания каждой фракции соответствовала согласованному значению ASTM и с запасом укладывалась в разрешенную погрешность. Другим впечатляющим результатом была рассчитанная конечная температура кипения. При разрешенной погрешности 18 °С результаты для данных из табл. 3 продемонстрировали погрешность всего лишь 4 °С.

Такие результаты можно отнести на счет способности хроматографа Agilent 8890 разделять и обнаруживать неразветвленные углеводороды с длиной цепи больше C_{100} .

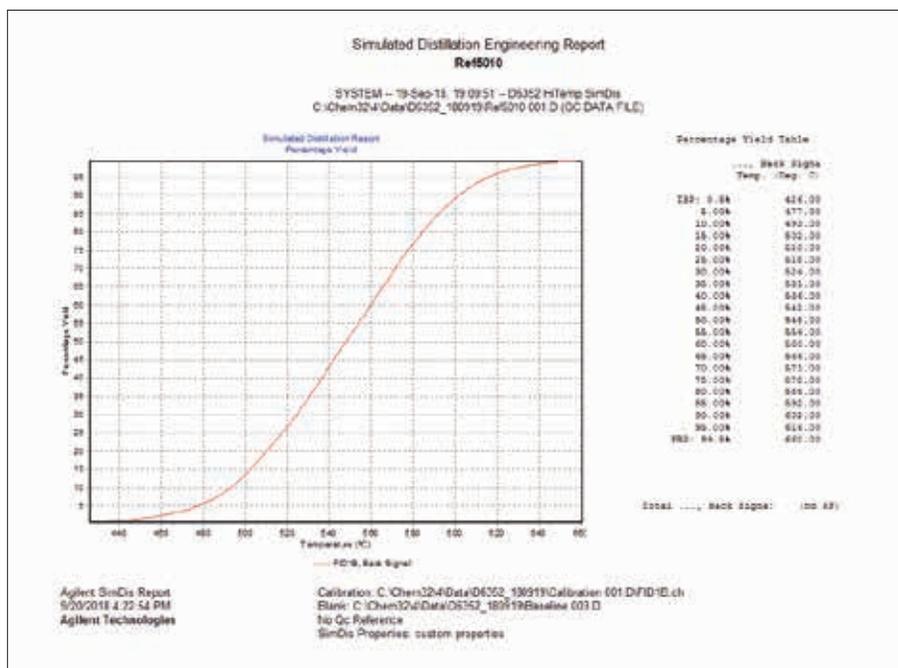


Рис. 3. Экспериментальный отчет по результатам анализа стандартного образца ASTM 5010. Отчет включает в себя кривую полноты перегонки и расчетные температуры выкипания для каждой фракции

Таблица 3. Сравнение результатов, полученных в ходе анализа стандартного образца ASTM 5010, со спецификацией ASTM

% выкипания	Значения ASTM		Экспериментальные значения *		
	Темп. (°C)	Разреш. погрешн. (°C)	Средн. темп. (°C)	Станд. откл. (°C)	Средн. погрешн. (°C)
Нач. точка кип. (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
Конечн. точка кип. (99,5)	655	18	659	2,74	4

* Десять анализов стандартного образца ASTM 5010.

На рис. 4 приведены хроматограммы имитированной дистилляции идентичных проб вакуумного газойля. Как и в случае со стандартным образцом ASTM 5010, эти хроматограммы демонстрируют высокую воспроизводимость времен удерживания. Значение воспроизводимости (r) для этих проб приведено в табл. 4. Для всех температур, для которых методика ASTM D6352 приводит требования к воспроизводимости, результаты анализа попадали в диапазон разрешенной погрешности.

Выводы

Система газовой хроматографии Agilent 8890 показала свою пригодность для выполнения высокотемпературной имитированной дистилляции, например по методике ASTM D6352. Исключительная воспроизводимость времен удерживания, а также возможность разделения и обнаружения неразветвленных углеводородов с длиной цепи более C_{90} делают результаты анализа очень точными и воспроизводимыми. Пригодность системы была успешно продемонстрирована с помощью анализа стандартного образца ASTM 5010 и двух идентичных проб вакуумного газойля. Все полученные результаты соответствовали требованиям ASTM к воспроизводимости.

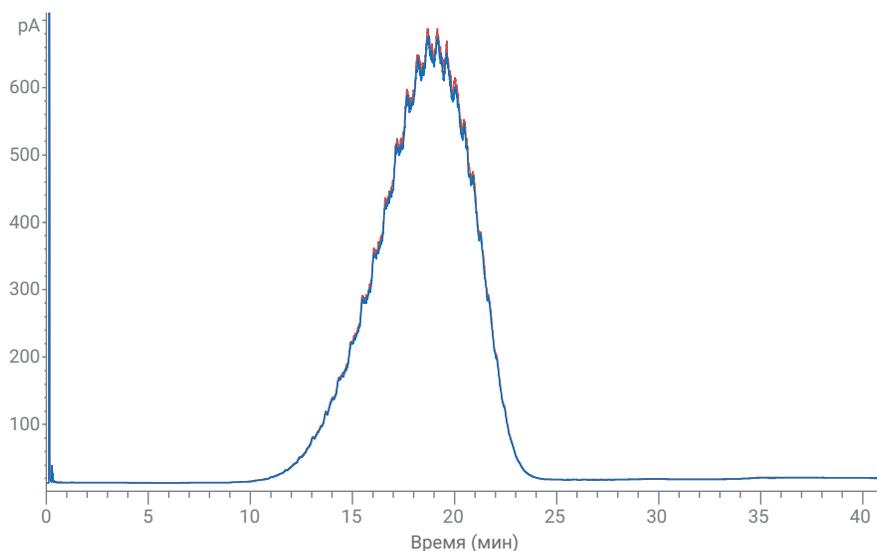


Рис. 4. Наложенные друг на друга хроматограммы анализа идентичных проб вакуумного газойля. В табл. 4 приведены результаты из экспериментального отчета, созданного программой Agilent SimDis, и значение воспроизводимости (r) в сравнении с требованиями к воспроизводимости методики ASTM D6523

Таблица 4. Результаты и точность для анализа вакуумного газойля

% выкипания	Температура		Воспроизводимость	
	Анализ 1	Анализ 2	Расчетн. знач. r	Требуемое ASTM знач. r
Нач. точка кип. (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
Конечн. точка кип. (99,5)	570	566	4	13,9

Литература

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

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 23 января 2019 г.
5994-0637RU