

# Rendimiento de la destilación simulada a altas temperaturas mediante el cromatógrafo de gases Agilent 8890

## Autor

Dr. James D. McCurry  
Agilent Technologies, Inc.

## Resumen

Se configuró un cromatógrafo de gases Agilent 8890 para realizar una destilación simulada a alta temperatura según el método D6352 de la ASTM. Se demostró la calibración desde  $n\text{-C}_{12}$  hasta  $n\text{-C}_{102}$ , seguida de una verificación del rendimiento con el material de referencia ASTM 5010. Se observó un alto grado de precisión del sistema al realizar 10 análisis consecutivos del material de referencia 5010. Además, la posibilidad de calibrar el sistema hasta  $n\text{-C}_{102}$  proporcionó un mejor rendimiento para la determinación del punto de ebullición final. Al utilizar una muestra de gasóleo de vacío, el sistema 8890 cumplió fácilmente con los requisitos de reproducibilidad de D6352 para el análisis duplicado.

## Introducción

La destilación simulada a alta temperatura (SIMDIS) es una técnica cromatográfica de gases utilizada para caracterizar las distribuciones del punto de ebullición de las fracciones medias y pesadas del petróleo. El método D6352 de la ASTM se aplica a fracciones con un punto de ebullición inicial de 174 °C hasta un punto de ebullición final de 700 °C<sup>1</sup>. La obtención de resultados buenos y precisos con este método puede plantear algunos retos operativos. En primer lugar, la temperatura del horno debe programarse de manera constante de 50 °C a 400 °C a una velocidad relativamente rápida de 35 °C/minuto. Al mismo tiempo, el flujo de la columna debe mantenerse constante a 18 ml/minuto durante todo el análisis. El mantenimiento de estas condiciones de un ensayo a otro es crucial para obtener la alta precisión del tiempo de retención necesaria para este método. Otro desafío es la eliminación de la discriminación en el inyector mientras se transfieren los hidrocarburos de  $n\text{-C}_{12}$  a  $n\text{-C}_{90}$  a la columna analítica. Idealmente, separar y detectar los hidrocarburos más cercanos a  $n\text{-C}_{100}$  mejora los cálculos de temperatura de rendimiento en todo el rango de ebullición. Esta nota de aplicación describe el rendimiento del GC 8890 cuando se utiliza el método D6352 de la ASTM.

## Configuración de los instrumentos y condiciones de funcionamiento

Se configuró un GC 8890 de acuerdo con el método D6352 de la ASTM, tal como se muestra en la Tabla 1. Se debe utilizar una columna capilar metálica para soportar la temperatura superior de funcionamiento del horno de 400 °C. Las condiciones de funcionamiento que se muestran en la Tabla 2 se ajustan a las publicadas en el método de la ASTM.

## Preparación de patrones y muestras

Se preparó un patrón de calibración del punto de ebullición mediante la disolución de aproximadamente 63 mg de Polywax 655 (ref. 5188-5317), 63 mg de mezcla de punto de ebullición Agilent #2 (ref. 5080-8768) y 3 mg de  $n\text{-tetratetracontano}$  ( $n\text{-C}_{44}$ ) en 10 ml de disulfuro de carbono. Esta solución contiene hidrocarburos desde  $n\text{-C}_{12}$  hasta  $>n\text{-C}_{90}$ . La adición de una pequeña cantidad de  $n\text{-C}_{44}$  facilitó las asignaciones de picos.

Tabla 1. GC 8890 configurado para el D6352 de la ASTM.

Parámetro	Valor
Jeringa	5 µl (ref. G4513-80206)
Inyector	Frío en columna (COC)
Columna capilar	DB-HT-SIMDIS, 5 m × 0,53 mm, 0,1 µm (ref. 145-1009)
Detector	Ionización de llama (FID)

Tabla 2. Condiciones de funcionamiento para el método D6352 de la ASTM.

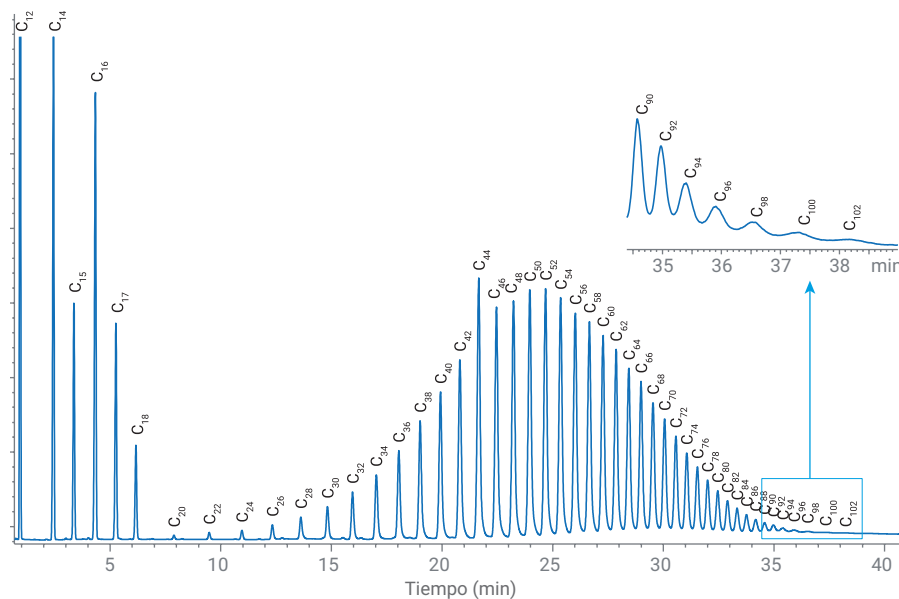
Inyector COC	
Modo	Seguimiento de horno
Tiempo de permanencia inicial	0,1 minutos
Velocidad de rampa	35 °C/min
Temperatura final	400 °C
Columna	
Flujo	Helio, a un flujo constante de 18 ml/min
Temperatura inicial	50 °C
Tiempo de permanencia inicial	0,1 minutos
Velocidad de rampa	35 °C/min
Temperatura final	400 °C
FID	
Temperatura	450 °C
Flujo de hidrógeno	32 ml/min
Flujo de aire	400 ml/min
Flujo de gas auxiliar	N <sub>2</sub> a 24 ml/min

Se preparó una muestra de comprobación del rendimiento mediante la disolución de 63 mg de material de referencia 5010 en 5 ml de disulfuro de carbono. Se prepararon muestras duplicadas de gasóleo de vacío para su análisis por disolución de aproximadamente 63 mg en 5 ml de disulfuro de carbono. La muestra de comprobación del rendimiento se analizó 10 veces para evaluar la precisión del rendimiento del sistema. Todos los duplicados de gasóleo de vacío se analizaron para determinar la reproducibilidad con el GC 8890.

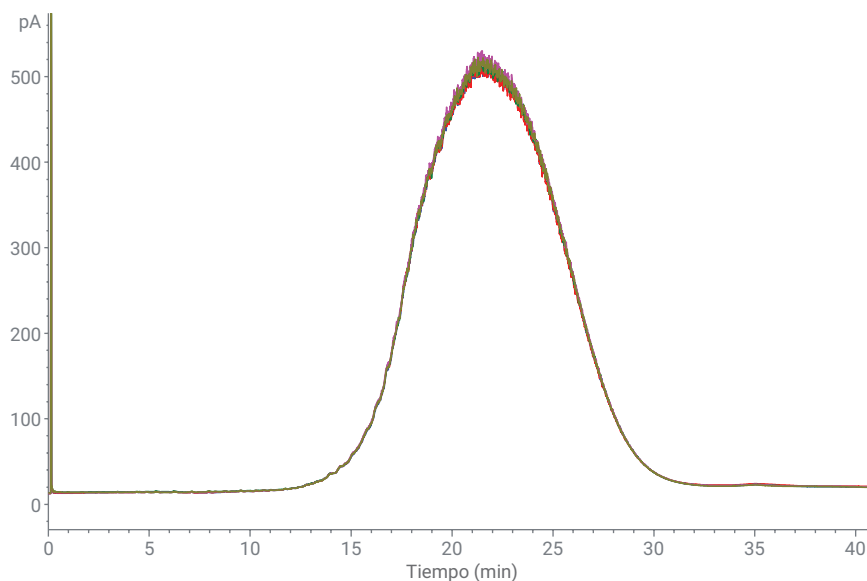
## Resultados y comentarios

La figura 1 muestra el análisis de calibración del método D6352. El método de la ASTM requiere una calibración hasta 700 °C, tal y como se muestra en la detección de  $n$ -C<sub>90</sub>. Sin embargo, los resultados del rango de ebullición para las fracciones de petróleo pesado pueden mejorarse con la resolución y la detección de parafinas con un número de carbonos aún mayor. El cromatograma incluido en la Figura 1 muestra el rendimiento de calibración para parafinas normales de más de C<sub>90</sub> alcanzado con el GC 8890.

Antes de analizar las muestras, se verificó el rendimiento del sistema con el material de referencia 5010. Se realizaron diez inyecciones de la referencia 5010, y todos los resultados se compararon con los valores de consenso publicados en el método de la ASTM. En la Figura 2 se muestra una superposición de 10 inyecciones del material de referencia 5010; en la Figura 3 se muestra un informe típico de resultados de ingeniería generado por el software Agilent SimDis. El GC 8890 proporcionó una excelente precisión del tiempo de retención para los 10 análisis de referencia.

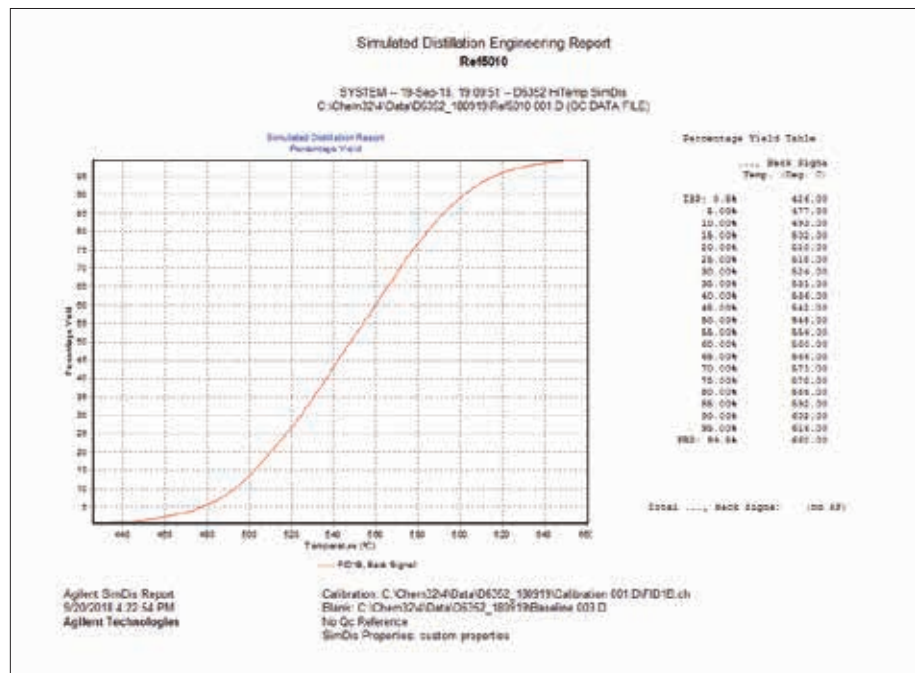


**Figura 1.** Calibración D6352 que muestra la elución de parafinas de  $n$ -C<sub>12</sub> a  $n$ -C<sub>102</sub>. El recuadro muestra detalles de la detección de parafina superior a  $n$ -C<sub>90</sub>.



**Figura 2.** Superposición de 10 análisis para el material de referencia 5010.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los análisis del material de referencia 5010, lo que incluye la precisión y la conformidad con los requisitos de la ASTM. Los 10 análisis mostraron una precisión sumamente alta de las temperaturas calculadas en cada porcentaje de rendimiento (% Desactivado); la Figura 1 muestra un resultado directo de la excelente precisión del tiempo de retención. Además, la temperatura de cada uno de los porcentajes de rendimiento se ajustó bien al valor consensuado de la ASTM, y se mantuvo dentro de la diferencia de temperatura permitida. Otro resultado notable fue la temperatura calculada para el punto de ebullición final (PEF). Mientras que la diferencia permitida es de 18 °C, la diferencia promedio fue de sólo 4 °C para los datos que figuran en la Tabla 3. Este resultado puede atribuirse a la posibilidad que ofrece el 8890 de separar y detectar parafinas normales con un número de carbonos superior a C<sub>100</sub>.



**Figura 3.** Informe de ingeniería para el análisis del material de referencia 5010. El informe muestra la curva de rendimiento del punto de ebullición y muestra las temperaturas calculadas para cada porcentaje de rendimiento.

**Tabla 3.** Comparación del material de referencia 5010 con las especificaciones de la ASTM.

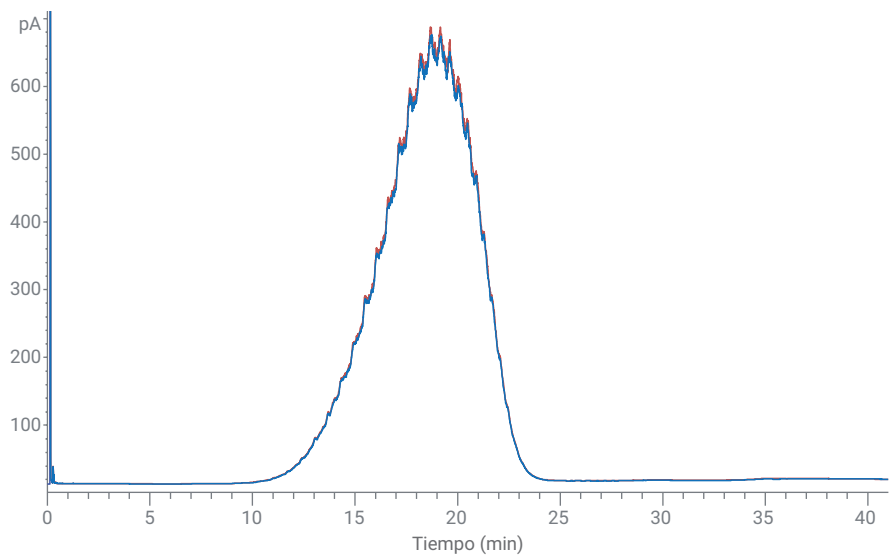
% Desactivado	Valores de la ASTM		Observación*		
	Temperatura (°C)	Dif. permitida (°C)	Temp. media (°C)	Desv. est. (°C)	Dif. media (°C)
PEI (0,5)	428	9	427	1,22	1
5	477	3	478	0,45	1
10	493	3	493	0,00	0
15	502	3	503	0,45	1
20	510	3	510	0,55	0
25	518	4	518	0,00	0
30	524	4	525	0,00	1
35	531	4	531	0,00	0
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
PEF (99,5)	655	18	659	2,74	4

\* Diez análisis de material de referencia 5010

En la Figura 4 se muestran cromatogramas de destilación simulada para los duplicados de gasóleo al vacío. Al igual que sucede con el material de referencia 5010, los cromatogramas de gasóleo al vacío muestran un alto grado de precisión del tiempo de retención. La Tabla 4 muestra el rendimiento de reproducibilidad (r) para esta muestra. En los niveles de punto de corte en los que la ASTM ha establecido una especificación de reproducibilidad de la temperatura, los resultados de la muestra se encontraban muy ajustados a los valores requeridos.

## Conclusiones

El sistema de cromatografía de gases 8890 demostró ser un instrumento excelente para realizar análisis de destilación simulada a alta temperatura, como el del método D6352 de la ASTM. El rendimiento excepcional de este método es el resultado de un alto nivel de precisión del tiempo de retención combinado con la fácil separación y detección de parafinas normales con un número de carbonos superior a C<sub>90</sub>. El sistema se verificó con éxito con ayuda del material de referencia 5010, y las series de muestras duplicadas de gasóleo de vacío cumplieron con la especificación de reproducibilidad de la ASTM.



**Figura 4.** Superposición de análisis duplicados de muestras de gasóleo al vacío. En la Tabla 4 se muestran los resultados del informe de ingeniería de software SimDis de Agilent junto con el rendimiento de reproducibilidad (r) comparado con los límites de reproducibilidad del método D6523 de la ASTM.

**Tabla 4.** Resultados y precisión para el gasóleo de vacío.

%	Temperatura		Reproducibilidad	
	Análisis 1	Análisis 2	r calc.	r ASTM
Desactivado				
PEI (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
PEF (99,5)	570	566	4	13,9

## Referencia

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](http://www.astm.org)

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Impreso en EE. UU., 23 de enero de 2019  
5994 -0637ES