

Ultraschnelle simulierte Destillation von Mitteldestillaten nach der der ASTM-Methode D7798 auf dem Agilent Intuvo Gaschromatographen

Autor

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

ASTM-Methode D7798 stützt sich auf Techniken der ultraschnellen Gaschromatographie und ist dafür konzipiert, Daten zur Siedebereichsverteilung von Mitteldestillat in weniger als drei Minuten zu liefern. Die Methode wurde auf dem Agilent Intuvo 9000 GC mit seiner speziellen direkten Heizung des Säulenofens und seinem präzisen Säulenfluss durchgeführt. Diese Merkmale ermöglichten die für die Methode erforderliche hohe Präzision der Retentionszeit, ohne dass die erhaltenen Daten nach dem Lauf bearbeitet werden mussten. Die Geräteleistung wurde auf drei Arten demonstriert:

- Es wurde gezeigt, dass mehrere Kalibrierungsläufe eine nahezu perfekte Präzision der Retentionszeit und keinerlei Einlassdiskriminierung aufwiesen.
- Das Intuvo ließ sich einfach gemäß der ASTM-Protokolle validieren.
- Die Ergebnisse zur Siedebereichsverteilung für drei verschiedene Proben stimmten mit denen im ASTM-D7798-Forschungsbericht sowie denen aus einer separaten Studie, in der die Referee-Methode D2887 verwendet wurde, überein.

Einführung

Die simulierte Destillation (Simdis) liefert zuverlässig und schnell Daten zur Siedepunktverteilung für Erdölrohstoffe und -endprodukte. ASTM D2887 ist eine weithin angewendete Simdis-Methode, die speziell für Mitteldestillat-Treibstoffe wie Kerosin, Düsenkraftstoff, Dieselmotorkraftstoff und Heizöl entwickelt wurde.¹ Diese Methode kann Qualitätsergebnisse in nicht mehr als acht Minuten liefern und ist darüber hinaus die Referee-Methode für Mitteldestillate. Kürzlich hat die ASTM die Methode D7798 eingeführt, eine Simdis-Methode für Mitteldestillate, bei der kürzere Säulen, höhere Trägergas-Flussraten und schnelle Ofenheizungen verwendet werden, um die Laufzeit auf etwa drei Minuten zu reduzieren.²

Das Intuvo 9000 GC ist speziell für die Durchführung ultraschneller GC-Methoden wie der D7798 unter Verwendung herkömmlicher GC-Kapillarsäulen konzipiert. Das spezielle direkte Säulenheizelement in Kombination mit der elektronischen Pneumatiksteuerung (EPC) der sechsten Generation gewährleistet eine präzise Kontrolle sowohl der schnellen Säulenheizung als auch der hohen Säulenflussraten. Das Ergebnis sind hervorragend konsistente Retentionszeiten, wie sie für die ultraschnelle simulierte Destillation erforderlich sind. Darüber hinaus sind die einfache Systemwartung und die intelligente automatisierte Diagnostik des Intuvo ideal geeignet für Labore, die ihre Produktivität steigern möchten.

Experimentelles

Gerätekonfiguration und Betriebsbedingungen

Ein Agilent Intuvo 9000 GC wurde für die Anwendung von ASTM D7798 konfiguriert, wie in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 2 zeigt die bei der Durchführung von ASTM D7798 auf dem Intuvo eingestellten Bedienparameter. Unter diesen Bedingungen beträgt die maximale Analysendauer weniger als drei Minuten.

Ein Siedepunkt-Kalibrierungsstandard, der normale Kohlenwasserstoffe von C5 bis C44 enthielt, wurde durch Auflösen der Agilent D2887 Kalibrierungsmischung (Best.-Nr. G3440-85037) in 15 ml Schwefelkohlenstoff hergestellt. Der Kalibrierungsstandard wurde unter Verwendung der in Tabelle 2 aufgelisteten Gerätebedingungen fünfmal auf dem Intuvo GC analysiert. Nach der Kalibrierung wurde die

Systemleistung durch Analyse einer Referenz-Dieselöl(RGO)-Probe 1, Batch 2 (Best.-Nr. 5060-9086) validiert. Anschließend wurden drei Mitteldestillat-Treibstoffproben, die Siedebereiche über den gesamten Anwendungsbereich von D2887 hinweg repräsentieren, analysiert. Die RGO-Probe und die drei analysierten Mitteldestillat-Proben wurden ohne Lösemittelverdünnung oder Vortemperierung untersucht.

Tabelle 1. Agilent Intuvo 9000 GC konfiguriert für ASTM D7798.

Automatischer Flüssigprobengeber	Agilent 7650A Automatischer Flüssigprobengeber (ALS)
Spritze	10- μ l-Spritze für automatischen Probengeber (Best.-Nr. G4513-80203)
Einlass	Multimode (MMI)
Einlass-Liner	Geringer Druckabfall, Ultra Inert, mit Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2295)
Intuvo Flussweg	Agilent Intuvo Guard Chip (Best.-Nr. G4587-60565) Agilent Intuvo Flow-Chip (Best.-Nr. G4581-60031) Agilent D1 Intuvo Flow-Chip (Best.-Nr. G4581-60032)
Analysesäule	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 m \times 0,25 mm ID, 0,25 mm (Best.-Nr. 122-4002-INT)
Detektor	Flammenionisationsdetektion (FID)

Tabelle 2. Betriebsbedingungen des Agilent Intuvo 9000 GC für ASTM D7798.

ALS-Sollwerte	
Probeninjektionsvolumen	0,2 μ l
Lösemittelspülgänge vor Injektion	5 \times 0,5 μ l Schwefelkohlenstoff
Probenspülgänge vor Injektion	Keine
Probenpumpen	5
Lösemittelspülgänge nach Injektion	5 \times 0,5 μ l Schwefelkohlenstoff
Einlass-Sollwerte	
Modus	Splitverhältnis 30:1
Temperatur	360 °C
Sollwerte für die Analysensäule	
Trägergas	Helium
Säulenfluss	4 ml/min, konstanter Fluss
Sollwerte für den Intuvo Flussweg	
Guard Chip	350 °C
Bus	350 °C
Sollwerte für den Säulenofen	
Anfangstemperatur	40 °C
Anstiegsrate	160 °C/min
Endtemperatur	360 °C
Endhaltezeit	1 Minute
FID-Sollwerte	
Temperatur	400 °C
Wasserstofffluss	30 ml/min
Luftstrom	400 ml/min
Makeup-Fluss	N ₂ bei 25 ml/min

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt eine überlagerte Darstellung der fünf auf dem Intuvo 9000 GC-System durchgeführten Kalibrierungsläufe. Die Präzision der Retentionszeit war außerordentlich hoch, wobei der breiteste Retentionszeitbereich von 0,002 Minuten beim *n*-C44-Peak beobachtet wurde. Diesen Grad an Präzision zeigen bereits die Rohdaten selbst, sodass nach der Akquisition keinerlei Datenmanipulationen erforderlich sind, um die Peaks künstlich abzugleichen. Eine signifikante Einlassdiskriminierung wurde nicht beobachtet, und der Transfer sämtlicher Alkane auf die Säule war nahezu vollständig. Die durchschnittliche Wiederfindung von *n*-C44 betrug 94 %.

Vor der Analyse der Proben wurde die Systemleistung durch Analyse einer RGO-Probe und Vergleich der experimentellen Schnittpunkttemperaturen mit den Referenzwerten aus der Literatur validiert. Abbildung 2 zeigt eine überlagerte Darstellung der fünf mit dem Intuvo-System erhaltenen RGO-Chromatogramme. Die RGO-Analyse war in weniger als 2,5 Minuten abgeschlossen. Der Chromatogrammausschnitt bestätigt, dass dieselbe hohe Präzision der Retentionszeit wie bereits beim Kalibrierungsstandard beobachtet wurde. Darüber hinaus zeigt das konstante Response-Profil den vollständigen Transfer der Probe vom Einlass durch den Intuvo Flussweg.

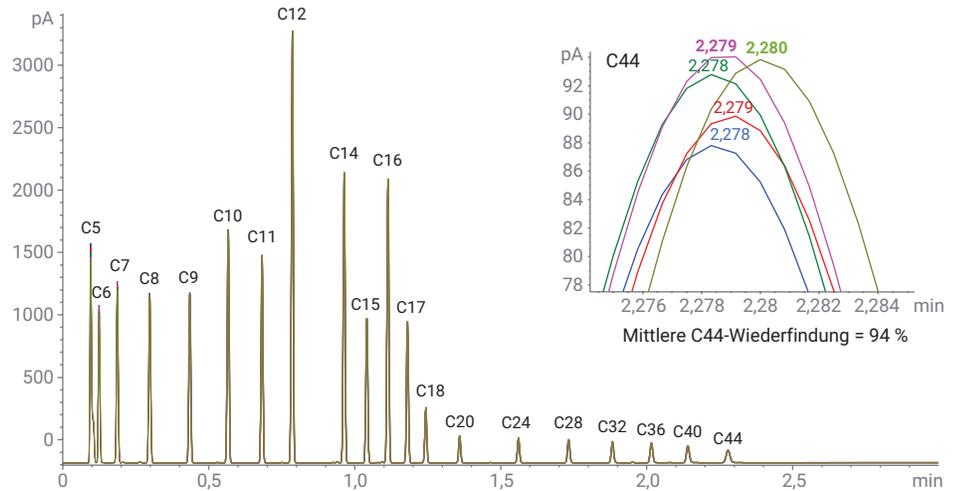


Abbildung 1. Überlagerte Darstellung von fünf Kalibrierungsläufen auf einem Agilent Intuvo 9000 GC. Der Ausschnitt zeigt die Präzision der Retentionszeiten und durchschnittliche Wiederfindung für den *n*-C44-Peak.

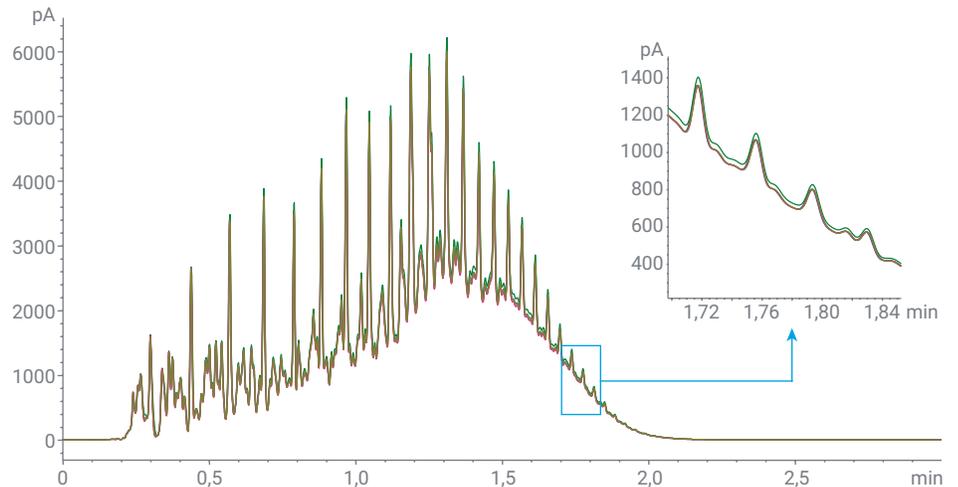


Abbildung 2. Überlagerte Darstellung von fünf RGO-Analysen auf einem Agilent Intuvo 9000 GC. Der Ausschnitt belegt dieselbe hohe Präzision der Retentionszeit wie bei den Kalibrierungsläufen.

In Tabelle 3 sind die in dem Experiment erhaltenen Leistungsergebnisse für die RGO-Probe im Vergleich zu den ASTM-Referenzwerten aufgeführt. Die Gesamtpräzision bei allen Schnittpunkttemperaturen war ausgezeichnet, wobei die relativen Standardabweichungen deutlich unter 0,5 % lagen. Die experimentellen Temperaturen bei allen Schnittpunkttemperaturen stimmten nahezu perfekt mit den ASTM-Referenzwerten überein und lagen allesamt innerhalb der zulässigen Differenz.

Mit dem gemäß D7798 validierten Intuvo-System wurden drei Proben analysiert. Bei den ausgewählten Proben handelte es sich um einen Düsenkraftstoff, einen Diesekraftstoff und ein Wachsdestillat, die alle von der D7798 ASTM Interlaboratory Study (ILS) stammten.³ Abbildung 3 zeigt die Chromatogramme aller drei Proben, die auf dem Intuvo nach D7798 analysiert wurden. Die Analysendauer war jeweils sehr kurz und lag zwischen 1,5 und 2,5 Minuten.

Tabelle 3. Leistung des Agilent Intuvo 9000 GC-Systems bei der Validierung anhand eines RGO-Gemisches.

% Off	ASTM-Referenz		Ergebnisse des Experiments*			
	°C	Zulässige Differenz (°C)	Mittelwert (°C)	Std.- Abw. (°C)	RSD (%)	Abweichung des Mittelwerts (°C)
IPB 0,5 %	115	7,5	114	0,00	0,000	1,0
5	151	3,8	151	0,00	0,000	0,0
10	176	4,1	175	0,00	0,000	1,0
15	201	4,5	202	0,55	0,272	0,6
20	224	4,9	225	0,45	0,199	1,2
25	243		244	0,55	0,224	
30	259	4,7	261	0,45	0,171	1,8
35	275		276	0,00	0,000	
40	289	4,3	290	0,45	0,154	1,2
45	302		304	0,55	0,180	
50	312	4,3	314	0,00	0,000	2,0
55	321	4,3	323	0,00	0,000	2,0
60	332	4,3	333	0,00	0,000	1,0
65	343	4,3	344	0,45	0,130	1,2
70	354	4,3	355	0,00	0,000	1,0
75	365	4,3	367	0,00	0,000	2,0
80	378	4,3	380	0,45	0,118	1,8
85	391	4,3	393	0,45	0,114	1,8
90	407	4,3	409	0,45	0,109	1,8
95	428	5	431	0,45	0,104	2,8
FBP 99,5 %	475	11,8	477	2,24	0,469	2,8

*Aus fünf RGO-Analysen wurden Mittelwert, Std.-Abw., rel. Std.-Abw. (RSD) und Abweichung des Mittelwerts berechnet.

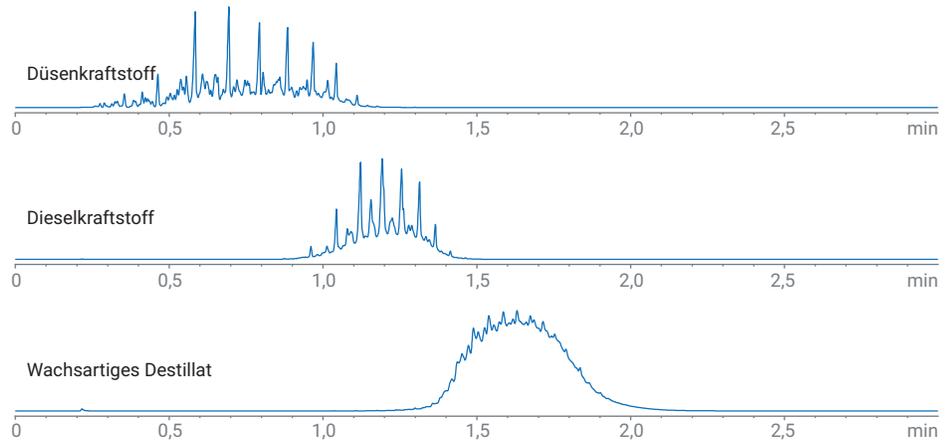


Abbildung 3. Chromatogramme von drei Mitteldestillat-Proben, analysiert auf einem Agilent Intuvo 9000 GC anhand der ultraschnellen GC-Methode ASTM D7798 für die simulierte Destillation.

Die Ergebnisse zur Siedebereichsverteilung für diese Daten wurden mit der Agilent Simdis-Software für ChemStation erhalten. Die Verwendung dieser ILS-Proben ermöglichte den Vergleich der mit dem Intuvo erhaltenen D7798-Ergebnisse mit den in der ILS publizierten. Da ASTM D2887 die Referee-Methode für die simulierte Destillation von Mitteldestillaten ist, wurden die mit dem Intuvo nach D7798 ermittelten Probenergebnisse auch mit den bei einer Studie nach D2887 erhaltenen verglichen. In den Abbildungen 4, 5 und 6 sind die Ergebnisse zur Siedebereichsverteilung für die drei Proben tabellarisch aufgeführt; die Daten jeder Probe sind anhand von Siedepunktkurven grafisch dargestellt. Bei jeder Probe waren die mit dem Intuvo ermittelten Ergebnisse nahezu identisch mit den Daten der D2887-Studie und der D7798-ILS. Diese Resultate gewährleisten genaue und präzise Berechnungen der Siedebereichsverteilung bei Verwendung des Intuvo zusammen mit der Methode ASTM D7798. Darüber hinaus belegen die mit dem Intuvo ermittelten Ergebnisse in Kombination mit den publizierten D7798-ILS-Ergebnissen, dass diese ultraschnelle GC-Methode im Vergleich zu D2887 günstig abschneidet.

Schlussfolgerung

Die ASTM-Methode D7798 wurde entwickelt, um besonders schnell Daten zur Siedebereichsverteilung für ein breites Spektrum von Mitteldestillat-Treibstoffen und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Das Agilent Intuvo 9000 GC-System erwies sich als ein Gerät, das für die Durchführung dieser Methode hervorragend geeignet ist. Die für die simulierte Verteilung erforderlichen präzisen Retentionszeiten wurden mithilfe der Kombination des schnellen direkten Säulenofens des Intuvo mit der präzisen Säulenflusssteuerung bestimmt. Anders als bei anderen Systemen war nach der Akquisition ein künstlicher Abgleich der Retentionszeiten der Peaks mithilfe entsprechender Software nicht erforderlich. Die Validierung nach Methode D7798 ließ sich mit dem Intuvo 9000 GC problemlos durchführen, und die Probenergebnisse waren nahezu identisch mit den im ASTM-D7798-Forschungsbericht sowie den in einer separaten D2887-Studie publizierten Resultaten.

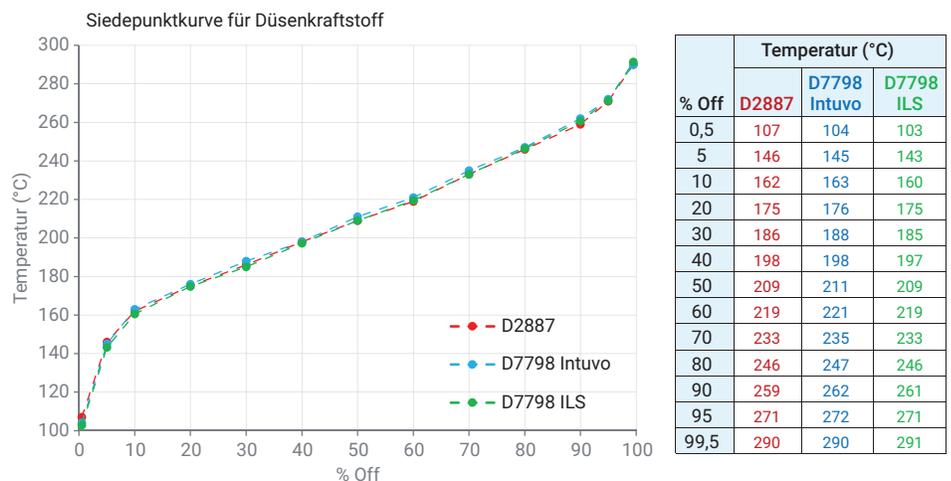


Abbildung 4. Vergleich der Siedepunktverteilung von Düsenkraftstoff, ermittelt auf einem Agilent Intuvo 9000 GC anhand der D7798- (blau), der D7798-ILS- (grün) und der D2887-Referee-Methode (rot).

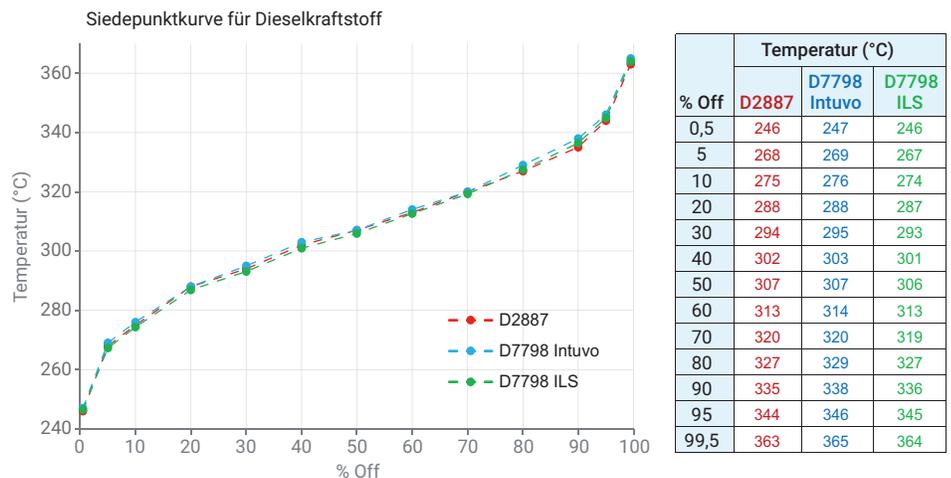


Abbildung 5. Vergleich der Siedepunktverteilung von Dieseldkraftstoff, ermittelt auf einem Agilent Intuvo 9000 GC anhand der D7798- (blau), der D7798-ILS- (grün) und der D2887-Referee-Methode (rot).

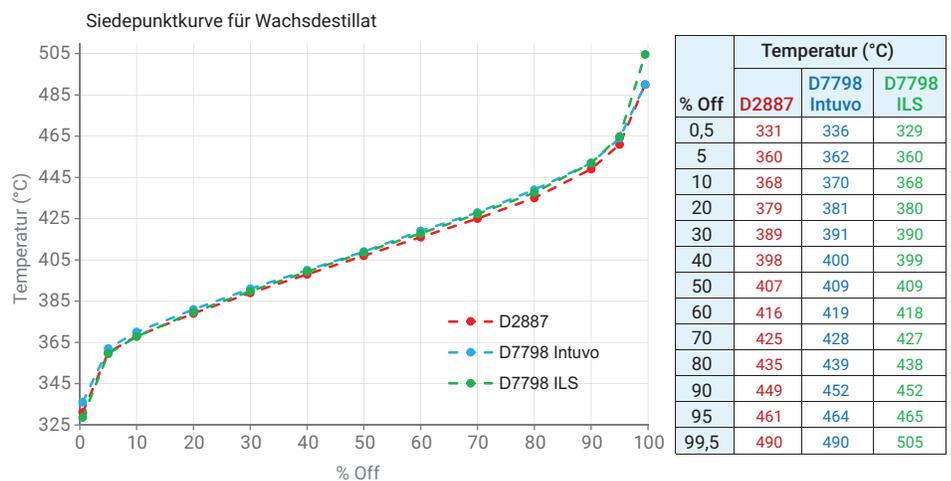


Abbildung 6. Vergleich der Siedepunktverteilung von Wachsdestillat, ermittelt auf einem Agilent Intuvo 9000 GC anhand der D7798- (blau), der D7798-ILS- (grün) und der D2887-Referee-Methode (rot).

Literatur

1. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**, www.astm.org.
2. ASTM D7798-15, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates with Final Boiling Points up to 538 °C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org.
3. Research Report RR:D02-1806, Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7798, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates With Final Boiling Points up to 538°C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org. Oktober **2015**.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 14. August 2019
5994-1190DEE