

Destilación simulada ultrarrápida de destilados intermedios con el método D7798 de la ASTM en el cromatógrafo de gases Agilent Intuvo

Autor

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

El método D7798 de la ASTM está concebido para proporcionar datos de distribución del rango de ebullición del destilado intermedio en menos de tres minutos mediante técnicas de cromatografía de gases ultrarrápida. Se ha implementado este método en el sistema GC Agilent 9000 Intuvo con su exclusivo horno de columna de calentamiento directo y flujos de columna de alta precisión. Estas características proporcionaron el alto grado de precisión del tiempo de retención requerido para este método sin necesidad de manipular los datos durante el tiempo posterior al análisis. El rendimiento del instrumento se comprobó de tres maneras:

- Se ha demostrado que las calibraciones múltiples logran una precisión del tiempo de retención casi perfecta y que no producen discriminación en el inyector.
- El sistema Intuvo se validó con facilidad conforme a los protocolos de la ASTM.
- Los resultados de la distribución del rango de ebullición de tres muestras diferentes coincidieron con los del informe de investigación D7798 de la ASTM, así como con los de un estudio independiente en el que se utilizó el método de arbitraje D2887.

Introducción

La destilación simulada (Simdis) aporta datos fiables y rápidos sobre el punto de ebullición de las materias primas del petróleo y los productos acabados. El ASTM D2887 es un método Simdis de uso generalizado y diseñado específicamente para combustibles de destilados intermedios como el queroseno, el combustible de aviación, el combustible diésel y el gasóleo para calefacción.¹ Este método puede producir resultados de calidad en tan sólo ocho minutos, y es además el principal método de arbitraje para los destilados intermedios. Hace poco, la ASTM introdujo el método D7798, un método Simdis para destilados intermedios que utiliza columnas más cortas, flujos de transporte más rápidos y un calentamiento rápido del horno con el fin de reducir el tiempo de funcionamiento a aproximadamente tres minutos.²

El sistema GC Agilent 9000 Intuvo está concebido específicamente para ejecutar métodos de GC ultrarrápidos como el D7798 mediante el uso de columnas capilares de GC tradicionales. El exclusivo componente de calentamiento directo de columna se combina con el control electrónico de la neumática (EPC) de sexta generación para controlar con precisión tanto el calentamiento rápido de la columna como los elevados flujos de columna. El resultado son tiempos de retención extraordinariamente constantes, necesarios para lograr una destilación simulada ultrarrápida. Además, el sencillo mantenimiento del sistema y los diagnósticos inteligentes y automatizados de Intuvo resultan idóneos para los laboratorios que procuran optimizar su productividad.

Experimento

Configuración de los instrumentos y condiciones de funcionamiento

El sistema GC Agilent 9000 Intuvo se ha configurado de conformidad con el método D7798 de la ASTM, tal como se muestra en la Tabla 1.

La Tabla 2 muestra los parámetros de operación utilizados con el Intuvo para trabajar con el método D7798 de la ASTM. En estas condiciones, el tiempo máximo de análisis será inferior a los tres minutos.

Se preparó un estándar de calibración de punto de ebullición que contenía hidrocarburos normales de C5 a C44 mediante disolución de la mezcla de calibración Agilent D2887 (ref. G3440-85037) en 15 ml de disulfuro de carbono. El estándar de calibración se analizó cinco veces en el sistema GC

Intuvo con arreglo a las condiciones del instrumento enumeradas en la Tabla 2. Después de la calibración, se validó el rendimiento del sistema mediante el análisis de la muestra 1 de gasóleo de referencia (RGO) del lote 2 (ref. 5060-9086). A continuación se analizaron tres muestras de destilado intermedio, que representaban rangos de ebullición dentro del ámbito del D2887. La muestra de RGO y las tres muestras de destilado intermedio se analizaron sin dilución de disolvente ni precalentamiento.

Tabla 1. Sistema GC Agilent 9000 Intuvo configurado para el D7798 de la ASTM.

Muestreador automático de líquidos	Muestreador automático de líquidos Agilent 7650A
Jeringa	Jeringa para muestreador automático de 10 µl (ref. G4513-80203)
Inyector	Multimodo (MMI)
Liner de inyección	Baja caída de presión, Ultra Inerte con lana de vidrio (ref. 5190-2295)
Ruta de flujo Intuvo	Chip de Agilent Intuvo Guard Chip (ref. G4587-60565) Chip de flujo Agilent Intuvo (ref. G4581-60031) Chip de flujo Agilent Intuvo D1 (ref. G4581-60032)
Columna analítica	Columna Agilent DB-Sim-Dist J&W, 4 m × 0,25 mm d.i., 0,25 mm (ref. 122-4002-INT)
Detector	Detección de ionización de llama (FID)

Tabla 2. Condiciones de funcionamiento del sistema GC Agilent 9000 Intuvo para el D7798 de la ASTM.

Valores programados del muestreador automático de líquidos	
Volumen de inyección de la muestra	0,2 µl
Lavados con disolvente previos a la inyección	5 × 0,5 µl de disulfuro de carbono
Lavados con muestra previos a la inyección	Ninguno
Bombeos de muestra	5
Lavados con disolvente posteriores a la inyección	5 × 0,5 µl de disulfuro de carbono
Valores programados del inyector	
Modo	Relación de split de 30:1
Temperatura	360 °C
Valores programados de la columna analítica	
Gas portador	Helio
Flujo de la columna	Flujo constante de 4 ml/min
Valor programado de la ruta de flujo Intuvo	
Guard Chip	350 °C
Bus	350 °C
Valores programados del horno de columna	
Temperatura inicial	40 °C
Velocidad de rampa	160 °C/min
Temperatura final	360 °C
Tiempo de permanencia final	1 minuto
Valores programados del FID	
Temperatura	400 °C
Flujo de hidrógeno	30 ml/min
Flujo de aire	400 ml/min
Flujo de gas auxiliar	N ₂ a 25 ml/min

Resultados y comentarios

La figura 1 muestra una superposición de las cinco calibraciones realizadas en el sistema GC Agilent 9000 Intuvo. La precisión del tiempo de retención fue sumamente elevada y el rango de tiempo de retención más amplio, de 0,002 minutos, se observó en el pico *n*-C44. Este nivel de precisión es inherente a los datos primarios dada la falta de necesidad de manipulación posterior a la adquisición para alinear artificialmente los picos. No se observó ninguna discriminación significativa en el inyector y la transferencia de los alcanos a la columna fue casi completa. La recuperación media del *n*-C44 fue del 94 %.

Antes de analizar las muestras, se validó el rendimiento del sistema mediante el análisis de una muestra de RGO y la comparación de las temperaturas experimentales del punto de corte con los valores de referencia publicados. La figura 2 muestra una superposición de los cinco cromatogramas de RGO obtenidos con el sistema Intuvo. El análisis de RGO se completó en menos de 2,5 minutos. El cromatograma de inserción confirma la misma precisión del tiempo de retención elevada que se observa en el estándar de calibración. Además, el perfil de respuesta constante demuestra la transferencia completa de la muestra desde el inyector y a través de la ruta de flujo del sistema Intuvo.

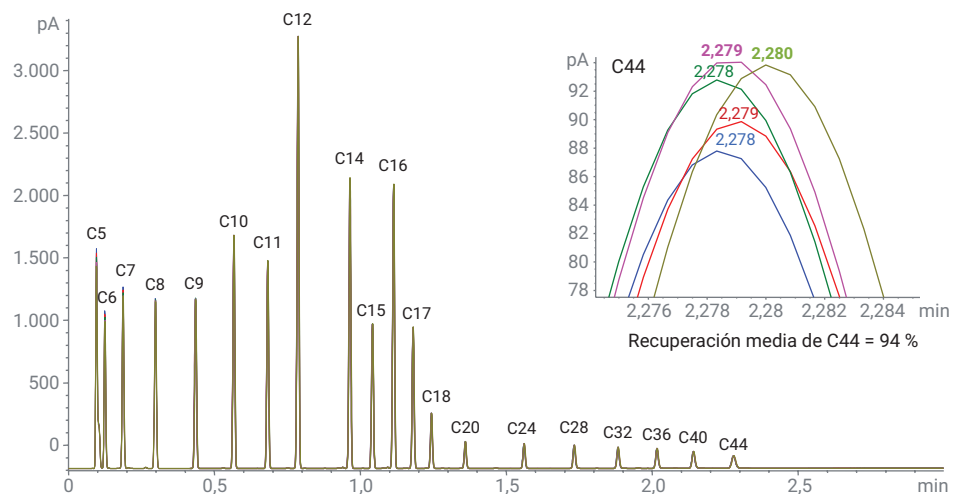


Figura 1. La superposición de cinco calibraciones se realiza en un sistema GC Agilent 9000 Intuvo. El recuadro muestra la precisión del tiempo de retención y la recuperación media del pico *n*-C44.

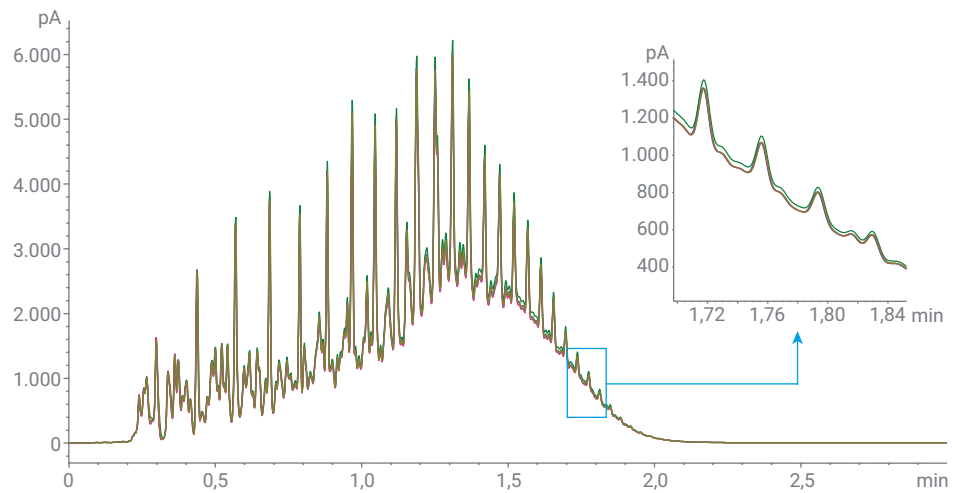


Figura 2. Superposición de cinco análisis de RGO en un sistema GC Agilent 9000 Intuvo. El recuadro muestra la misma precisión del tiempo de retención elevada que se observa en el análisis de calibración.

En la Tabla 3 se indican los resultados experimentales del rendimiento del RGO comparados con los valores de referencia de la ASTM. La precisión general en cada punto de corte de temperatura fue excepcional y las RSD fueron muy inferiores al 0,5 %. Las temperaturas experimentales en cada punto de corte se ajustaron casi perfectamente a los valores de referencia de la ASTM, todo ello dentro de la diferencia permitida.

Se analizaron tres muestras con el sistema Intuvo validado para el D7798. Las muestras elegidas fueron un combustible de aviación, un combustible diésel y un destilado parafínico, cada uno obtenido a partir del Estudio Interlaboratorios (ILS) del método D7798 de la ASTM³. La Figura 3 muestra los cromatogramas obtenidos para las tres muestras de Intuvo con el D7798. Los tiempos de análisis fueron muy rápidos, entre 1,5 y 2,5 minutos.

Tabla 3. Resultados del rendimiento de la validación de RGO en el sistema GC Agilent 9000 Intuvo.

% Desactivado	Referencia de la ASTM		Resultados experimentales*			
	°C	Dif. permitida (°C)	Promedio (°C)	Desv. Est. (°C)	RSD (%)	Dif. promedio (°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

*Promedio, Patrón. La desv., la RSD y la diferencia promedio se calcularon a partir de cinco análisis de RGO.

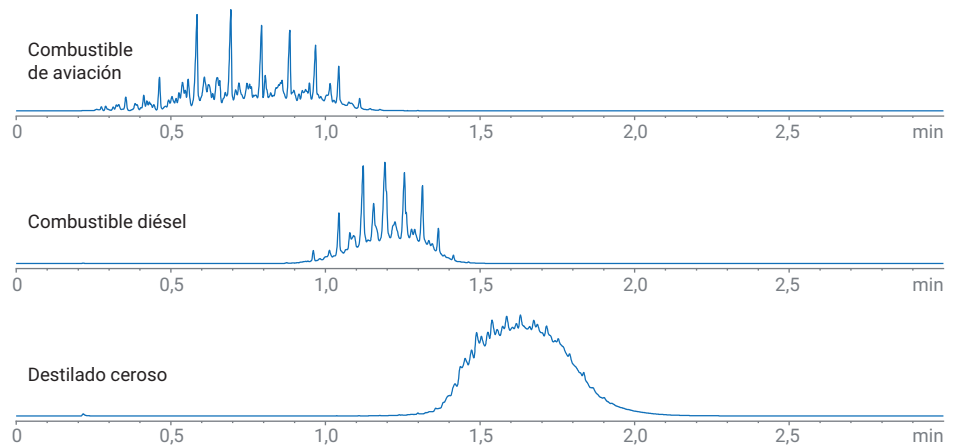


Figura 3. Cromatogramas de tres muestras de destilados intermedios analizadas en un sistema GC Agilent 9000 Intuvo con el método GC ultrarrápido D7798 de la ASTM para una destilación simulada.

Los resultados de la distribución del rango de ebullición se obtuvieron a partir de estos datos con el software Agilent Simdis para ChemStation. El uso de estas muestras de ILS permitió comparar los resultados del Intuvo D7798 con los divulgados en el ILS. Dado que el D2887 de la ASTM es el método Simdis de referencia para destilados intermedios, los resultados de la muestra de Intuvo D7798 se compararon también con los obtenidos en un estudio de D2887. Las Figuras 4, 5 y 6 presentan en formato de tabla los resultados de la distribución del rango de ebullición de las tres muestras. En las curvas del punto de ebullición se muestran gráficamente los datos de cada muestra. Para cada muestra, los resultados de Intuvo son casi idénticos a los obtenidos con el D2887 así como con el D7798 del ILS. Estos resultados garantizan cálculos exactos y precisos de la distribución del rango de ebullición cuando se utiliza el sistema Intuvo con el método D7798 de la ASTM. Además, los resultados de Intuvo combinados con los resultados del estudio ILS D7798 muestran que este método de GC ultrarrápido contrasta favorablemente con el D2887.

Conclusión

El método D7798 de la ASTM se ha concebido con objeto de facilitar datos de distribución de un rango de ebullición ultrarrápido para una amplia gama de combustibles e hidrocarburos de destilación intermedia. El sistema GC Agilent 9000 Intuvo ha demostrado ser un instrumento excelente para aplicar este método. Los tiempos de retención precisos que se requieren para la distribución simulada se obtuvieron mediante la combinación del horno rápido de columna directa de Intuvo y unos controles precisos del flujo de la columna. A diferencia de otros sistemas, no fue necesario utilizar un software de adquisición posterior para alinear artificialmente los tiempos de retención máximos. La validación del método D7798 se logró con facilidad mediante el

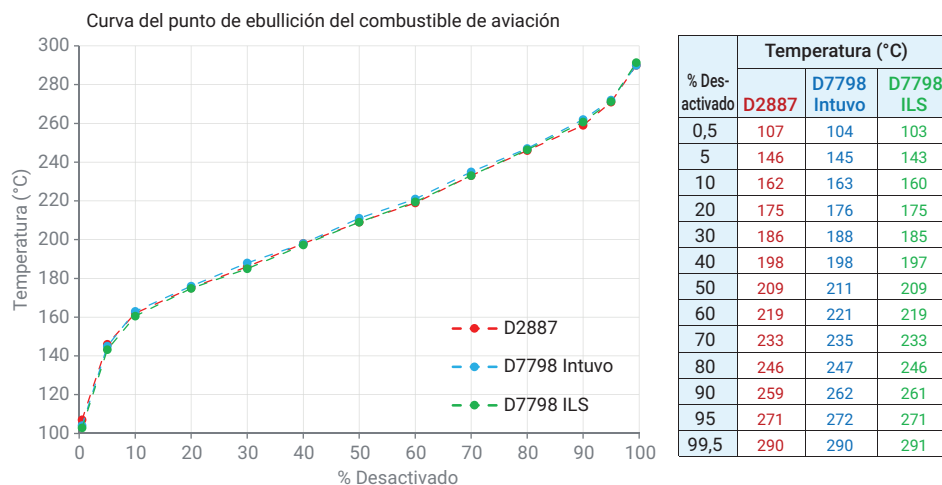


Figura 4. Comparación de la distribución del punto de ebullición del combustible de aviación obtenida a partir de un sistema GC Agilent 9000 Intuvo con el método de arbitraje D7798 (azul), D7798 ILS (verde), y D2887 (rojo).

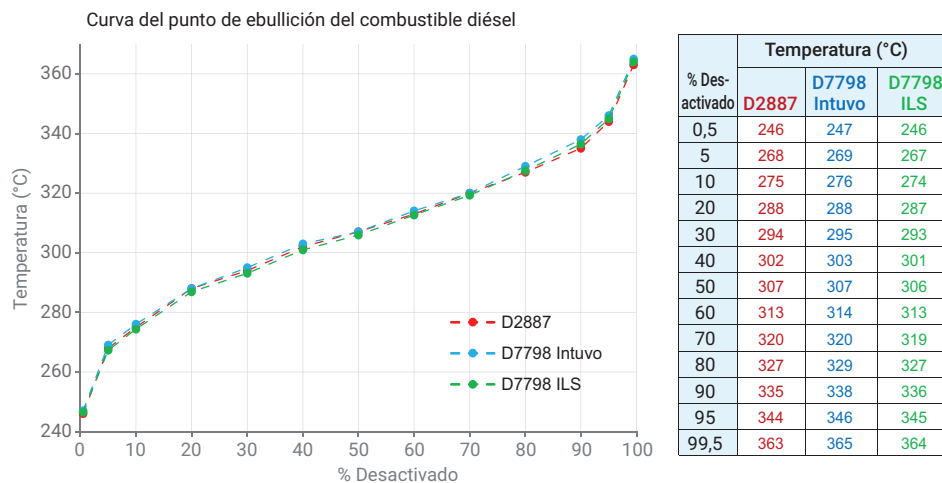


Figura 5. Comparación de la distribución del punto de ebullición del combustible diésel obtenida a partir de un sistema GC Agilent 9000 Intuvo con el método de arbitraje D7798 (azul), D7798 ILS (verde), y D2887 (rojo).

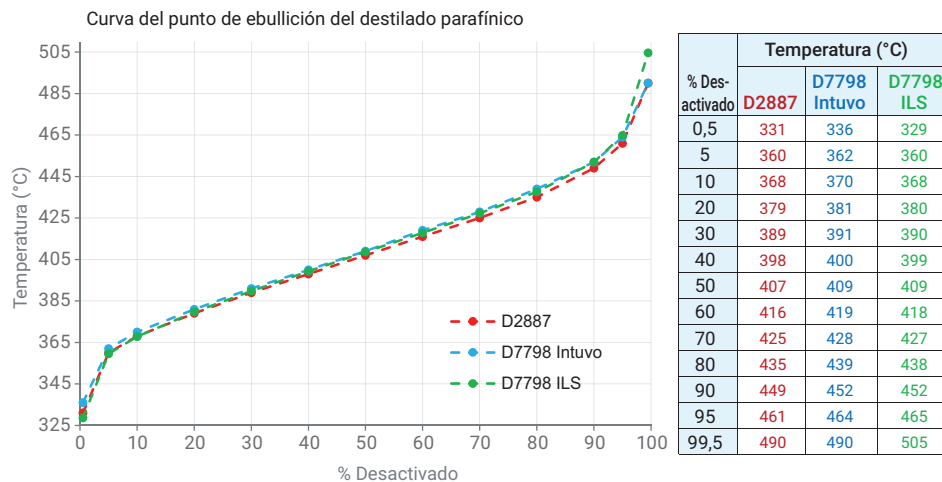


Figura 6. Comparación de la distribución del punto de ebullición del destilado parafínico obtenida a partir de un sistema GC Agilent 9000 Intuvo con el método de arbitraje D7798 (azul), D7798 ILS (verde), y D2887 (rojo).

sistema GC 9000 Intuvo y los resultados de la muestra fueron casi idénticos a los presentados en el informe de investigación D7798 de la ASTM, así como en un estudio independiente del D2887.

Referencias

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. Octubre de **2015**.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 14 de agosto de 2019
5994-1190ES