

Distillation simulée ultrarapide de distillats moyens sur le chromatographe en phase gazeuse Agilent Intuvo selon la méthode ASTM D7798

Auteur

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

La méthode ASTM D7798 est conçue pour fournir des données sur la distribution de la plage d'ébullition des distillats moyens en moins de trois minutes à l'aide de techniques de chromatographie en phase gazeuse ultrarapide. Cette méthode a été implémentée sur un GC Agilent Intuvo 9000, qui dispose d'un four de colonne à chauffage direct unique et de débits de colonne précis. Ces caractéristiques ont fourni le haut degré de précision des temps de rétention nécessaires à cette méthode sans requérir de manipulation des données postanalyse.

Les performances instrumentales ont été démontrées de trois façons :

- Plusieurs analyses d'étalonnage présentaient une précision des temps de rétention quasi parfaite sans discrimination de l'injecteur.
- L'Intuvo a été validé facilement en suivant les protocoles de l'ASTM.
- Les résultats de la distribution de la plage d'ébullition pour trois échantillons différents correspondaient à ceux du rapport de recherche de la méthode ASTM D7798 et à ceux d'une étude indépendante utilisant la méthode d'arbitrage D2887.

Introduction

La distillation simulée (Simdis) fournit avec rapidité et fiabilité des données de distribution des points d'ébullition pour les combustibles pétroliers et les produits finis. La méthode ASTM D2887 est une méthode Simdis largement utilisée, qui est spécialement conçue pour les combustibles de distillats moyens tels que kérosène, carburéacteur, carburant diesel et fioul¹. Cette méthode permet d'obtenir des résultats de qualité en moins de huit minutes et est aussi la méthode d'arbitrage pour les distillats moyens. L'ASTM a récemment présenté la méthode D7798, une méthode Simdis pour les distillats moyens utilisant des colonnes plus courtes, des débits de gaz vecteur plus élevés et un chauffage de four rapide pour réduire le temps d'analyse à environ trois minutes².

Le GC Intuvo 9000 est spécialement conçu pour appliquer des méthodes GC ultrarapides telles que la D7798 à l'aide de colonnes GC capillaires conventionnelles. Le module unique de chauffage de colonne direct associé avec le contrôle électronique de pression (EPC) de sixième génération assure la régulation précise du chauffage rapide de la colonne et des débits de colonne élevés. Cela permet d'obtenir la précision des temps de rétention requise pour les distillations simulées ultrarapides. De plus, la maintenance simplifiée de l'Intuvo et ses diagnostics intelligents automatisés en font l'instrument idéal des laboratoires cherchant à optimiser la productivité.

Données expérimentales

Configuration de l'instrument et conditions d'utilisation

Un GC Agilent Intuvo 9000 a été configuré comme indiqué dans le tableau 1 pour appliquer la méthode ASTM D7798.

Le tableau 2 présente les paramètres opérationnels utilisés avec l'Intuvo pour appliquer la méthode ASTM D7798. Dans ces conditions, le temps d'analyse maximal était inférieur à trois minutes.

Un mélange étalon pour points d'ébullition contenant des hydrocarbures entre C5 et C44 a été préparé en dissolvant le mélange étalon Agilent D2887 (réf. G3440-85037) dans 15 mL de disulfure de carbone. Ce mélange étalon a été analysé cinq fois sur le GC Intuvo dans les conditions indiquées dans le tableau 2. Après l'étalonnage, les performances du système ont été validées en analysant

l'échantillon de gazole de référence 1, lot 2 (RGO, réf. 5060-9086). Trois échantillons de distillat moyen présentant des plages d'ébullition correspondant au champ d'application de la méthode D2887 ont été analysés. L'échantillon de RGO et les trois échantillons de distillat moyen ont été analysés sans dilution de solvant ni préchauffage.

Tableau 1. GC Agilent Intuvo 9000 configuré pour la méthode ASTM D7798.

Injecteur automatique d'échantillons liquides	Injecteur automatique de liquides Agilent 7650A
Seringue	Seringue pour échantillonneurs automatiques de 10 µL (réf. G4513-80203)
Injecteur	Injecteur multimode (MMI)
Insert d'injection	Insert Ultra Inert, à faible perte de charge, avec laine de verre (réf. 5190-2295)
Circuit de l'Intuvo	Guard Chip Agilent Intuvo (réf. G4587-60565) Flow Chip Agilent Intuvo (réf. G4581-60031) Flow Chip Agilent D1 Intuvo (réf. G4581-60032)
Colonne analytique	DB-Sim-Dist Agilent J&W, 4 m × d.i. 0,25 mm, 0,25 µm (réf. 122-4002-INT)
Détecteur	Détection à ionisation de flamme (FID)

Tableau 2. Conditions d'utilisation du GC Agilent Intuvo 9000 pour la méthode ASTM D7798.

Consignes du passeur automatique de liquides	
Volume d'injection des échantillons	0,2 µL
Rinçages au solvant avant injection	5 × 0,5 µL de disulfure de carbone
Rinçages avec l'échantillon avant injection	Aucun
Pompages d'échantillon	5
Rinçages au solvant après injection	5 × 0,5 µL de disulfure de carbone
Consignes de l'injecteur	
Mode	Rapport de division de 30:1
Température	360 °C
Consignes de la colonne analytique	
Gaz vecteur	Hélium
Débit de la colonne	4 mL/min, débit constant
Consignes du circuit de l'Intuvo	
Guard Chip	350 °C
Bus	350 °C
Consignes du four de colonne	
Température initiale	40 °C
Vitesse de montée en température	160 °C/min
Température finale	360 °C
Durée du palier final	1 minute
Consignes du FID	
Température	400 °C
Débit d'hydrogène	30 mL/min
Débit d'air	400 mL/min
Débit du gaz d'appoint	N ₂ à 25 mL/min

Résultats et discussion

La figure 1 présente une superposition des chromatogrammes des cinq analyses d'étalonnage effectuées sur le GC Intuvo 9000. La précision des temps de rétention était très élevée : la plage de temps de rétention la plus large, observée pour le pic *n*-C44, était de seulement 0,002 minute. Ce niveau de précision a été atteint avec les données brutes sans requérir de manipulation postacquisition pour aligner les pics artificiellement. Aucune discrimination notable de l'injecteur n'a été observée, avec un transfert quasi complet de tous les alcanes sur la colonne. Le recouvrement moyen de *n*-C44 était de 94 %.

Les performances du système ont été validées avant l'analyse des échantillons avec un échantillon de RGO en comparant les températures des points de coupe expérimentaux avec les valeurs de référence publiées. La figure 2 présente une superposition des chromatogrammes des cinq analyses du RGO réalisées sur l'Intuvo. L'analyse du RGO a été effectuée en moins de 2,5 minutes. L'agrandissement du chromatogramme en encart confirme la haute précision des temps de rétention, qui était aussi élevée qu'avec le mélange étalon. En outre, l'homogénéité des profils de réponse démontre le transfert complet de l'échantillon de l'injecteur au circuit de l'Intuvo.

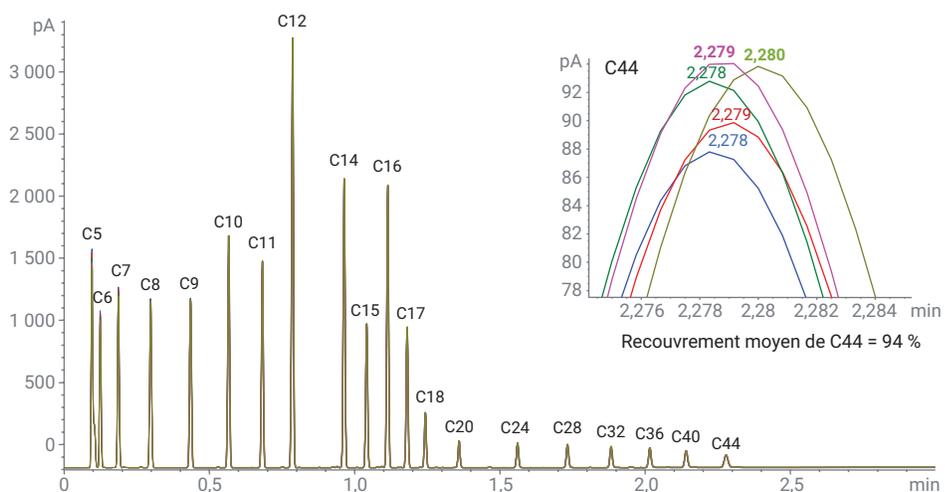


Figure 1. Superposition de cinq analyses d'étalonnage sur un GC Agilent Intuvo 9000. L'agrandissement en encart montre la précision des temps de rétention et le recouvrement moyen pour le pic *n*-C44.

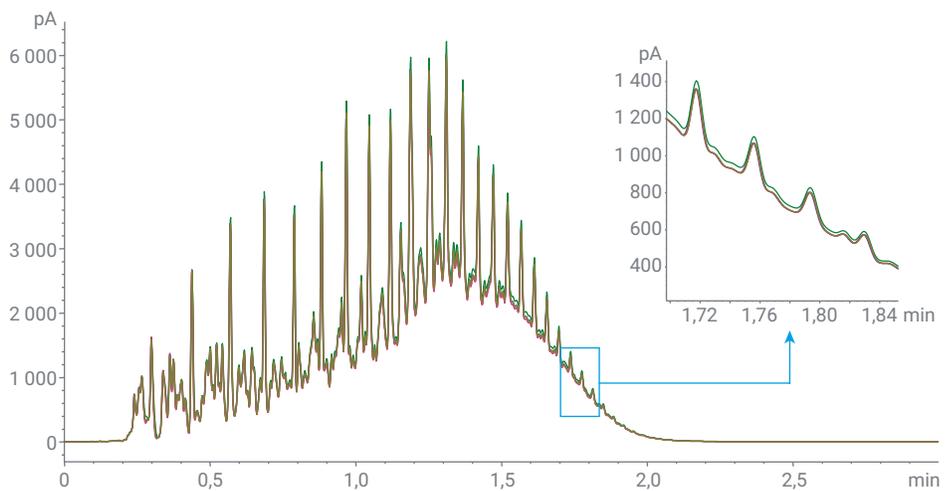


Figure 2. Superposition de cinq analyses de RGO sur un GC Agilent Intuvo 9000. L'agrandissement en encart démontre que la précision des temps de rétention est aussi élevée qu'avec le mélange étalon.

Le tableau 3 liste les résultats de la vérification des performances expérimentales avec le RGO comparés aux valeurs de référence de l'ASTM. La précision globale de la température à chaque point de coupe était excellente, avec des RSD bien en dessous de 0,5 %. Les températures expérimentales à chaque point de coupe correspondaient presque exactement aux valeurs de référence de l'ASTM et étaient toutes conformes à la différence tolérée.

Après la validation de l'Intuvo pour la D7798, trois échantillons ont été analysés. Les échantillons choisis étaient un carburéacteur, un carburant diesel et un distillat paraffineux, qui ont tous été obtenus selon l'étude interlaboratoire (ILS)³ de la méthode ASTM D7798. La figure 3 présente les chromatogrammes obtenus pour les trois échantillons analysés sur l'Intuvo selon la méthode D7798. Les temps d'analyse étaient très courts, entre 1,5 et 2,5 minutes.

Tableau 3. Validation des performances du RGO sur le GC Agilent Intuvo 9000.

Pourcentage de masse (%)	Référence ASTM		Résultats expérimentaux*			
	°C	Différence autorisée (°C)	Moyenne (°C)	Écart type (°C)	RSD (%)	Différence moyenne (°C)
Pt d'éb. in. 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
Pt d'éb. fin. 99,5 %	475	11,8	477	2,24	0,469	2,8

*La température moyenne, l'écart type, le RSD et la différence moyenne ont été calculés à partir de cinq analyses de RGO.

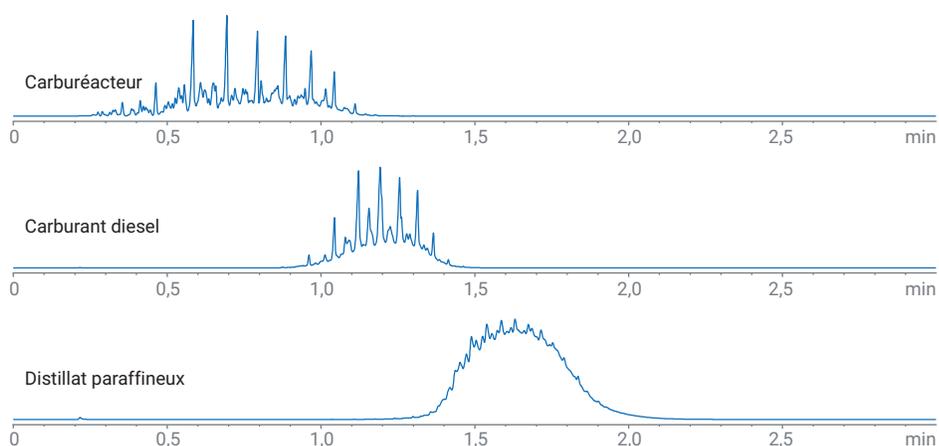


Figure 3. Chromatogrammes de trois échantillons de distillat moyen analysés sur un GC Agilent Intuvo 9000 à l'aide de la méthode GC ultrarapide ASTM D7798 pour les distillations simulées.

Les résultats de la distribution de la plage d'ébullition ont été obtenus pour ces données avec le logiciel Agilent Simdis pour ChemStation. L'utilisation de ces échantillons ILS a permis de comparer les résultats de la méthode D7798 sur l'Intuvo avec ceux rapportés dans l'ILS. Puisque l'ASTM D2887 est la méthode Simdis d'arbitrage des distillats moyens, les résultats de l'échantillon obtenus sur l'Intuvo avec la D7798 ont aussi été comparés avec ceux de l'étude de la D2887. Les tableaux des figures 4, 5 et 6 présentent les résultats de la distribution de la plage d'ébullition pour les trois échantillons. Les données de chaque échantillon sont également représentées graphiquement sous forme de courbes de points d'ébullition. Pour chaque échantillon, les résultats de l'Intuvo sont presque identiques à ceux obtenus avec les méthodes D2887 et D7798 ILS. Ces résultats démontrent la précision et l'exactitude des calculs de distribution de la plage d'ébullition obtenues avec la méthode ASTM D7798 sur l'Intuvo. De plus, la combinaison des résultats de l'Intuvo avec ceux rapportés dans la D7798 ILS montre que cette méthode de GC ultrarapide est plus avantageuse que la D2887.

Conclusion

La méthode ASTM D7798 a été conçue pour fournir des données ultrarapides sur la distribution de la plage d'ébullition pour une large gamme de combustibles de distillats moyens et d'hydrocarbures. Le GC Agilent Intuvo 9000 s'est avéré excellent pour appliquer cette méthode. La précision des temps de rétention nécessaire pour la distribution simulée a été obtenue à l'aide des avantages combinés du four de colonne à chauffage direct rapide et de la régulation précise des débits de la colonne. Contrairement aux autres systèmes, il n'a pas été nécessaire d'utiliser un logiciel postacquisition pour aligner artificiellement les pics des temps de rétention. Les critères de validation de la méthode D7798 ont été facilement satisfaits à l'aide du GC Intuvo 9000 et les résultats d'échantillons étaient presque identiques à ceux rapportés dans le rapport de recherche de la méthode ASTM D7798 ainsi qu'à ceux de l'étude indépendante de la D2887.

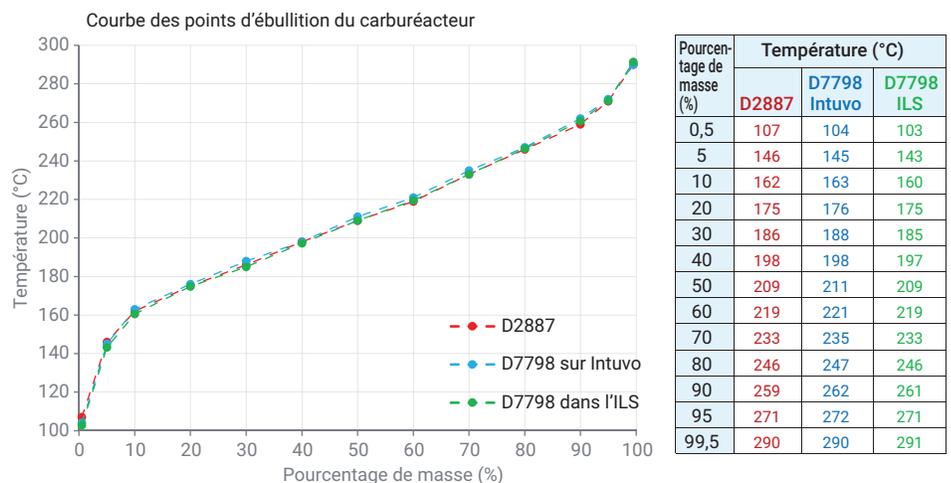


Figure 4. Comparaison de la distribution des points d'ébullition du carburéacteur obtenue sur un GC Agilent Intuvo 9000 appliquant la méthode D7798 (en bleu), la méthode D7798 ILS (en vert) et la méthode d'arbitrage D2887 (en rouge).

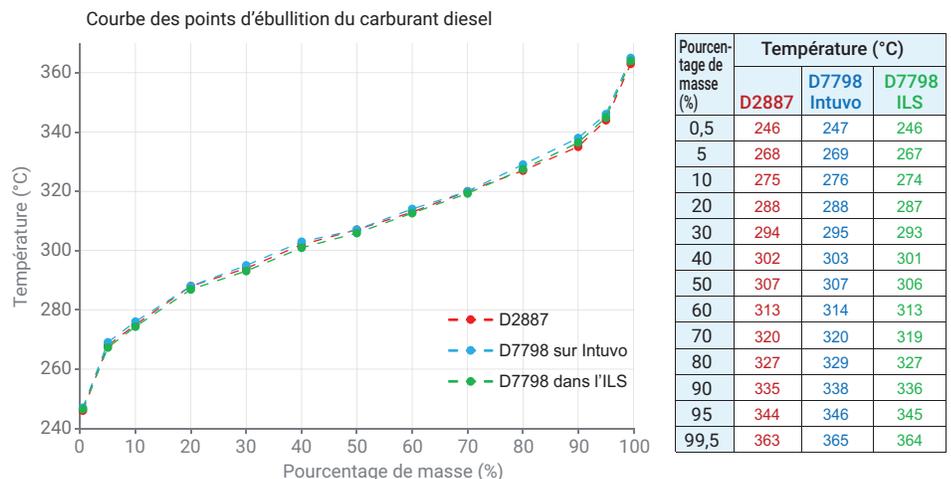


Figure 5. Comparaison de la distribution des points d'ébullition du carburant diesel obtenue sur un GC Agilent Intuvo 9000 appliquant la méthode D7798 (en bleu), la méthode D7798 ILS (en vert) et la méthode d'arbitrage D2887 (en rouge).

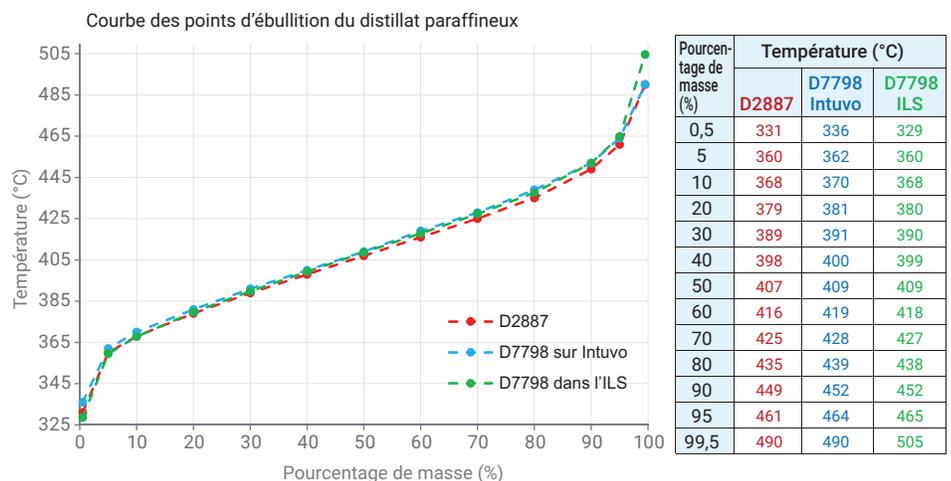


Figure 6. Comparaison de la distribution des points d'ébullition du distillat paraffineux obtenue sur un GC Agilent Intuvo 9000 appliquant la méthode D7798 (en bleu), la méthode D7798 ILS (en vert) et la méthode d'arbitrage D2887 (en rouge).

Références

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. October **2015**.

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 14 août 2019
5994-1190FR