

Distillazione simulata ultra veloce di distillati intermedi utilizzando il metodo ASTM D7798 sul gascromatografo Agilent Intuvo

Autore

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

Il metodo ASTM D7798 è progettato per fornire dati di distribuzione dell'intervallo di ebollizione di distillati intermedi in meno di tre minuti utilizzando tecniche di gascromatografia ultra veloce. Questo metodo è stato implementato sul sistema GC Agilent Intuvo 9000 con le sue caratteristiche esclusive del forno colonna a riscaldamento diretto e flussi precisi in colonna. Questi attributi offrono l'elevato livello di precisione del tempo di ritenzione necessario per questo metodo senza il bisogno di una manipolazione dei dati successiva all'analisi. Le prestazioni dello strumento sono state dimostrate in tre modi:

- una precisione del tempo di ritenzione quasi perfetta e l'assenza di discriminazione nell'iniettore sono state dimostrate per più cicli di calibrazione;
- il sistema Intuvo è stato facilmente validato secondo i protocolli ASTM;
- i risultati di distribuzione dell'intervallo di ebollizione per tre differenti campioni corrispondono a quelli del report di ricerca ASTM D7798, come anche a quelli di uno studio separato che utilizza il metodo di riferimento D2887.

Introduzione

La distillazione simulata (SimDis) fornisce dati di distribuzione del punto di ebollizione in modo rapido e affidabile per feedstock petroliferi e prodotti finiti. ASTM D2887 è un metodo di SimDis ampiamente utilizzato, progettato specificamente per combustibili distillati intermedi come cherosene, combustibile per aviogetti, combustibile diesel e olio combustibile per riscaldamento.¹ Questo metodo è in grado di offrire risultati di qualità in soli otto minuti ed è anche il metodo di riferimento per i distillati intermedi. ASTM ha recentemente introdotto il metodo D7798, un metodo SimDis per distillati intermedi che utilizza colonne più corte, flussi maggiori e riscaldamento rapido del forno per ridurre il tempo di analisi a circa tre minuti.²

Il sistema GC Agilent Intuvo 9000 è specificamente progettato per eseguire metodi GC ultra veloci come il metodo D7798 utilizzando colonne capillari convenzionali. L'esclusivo elemento di riscaldamento diretto della colonna e il controllo elettronico della pneumatica (EPC) di sesta generazione si combinano per controllare con precisione sia il riscaldamento rapido della colonna che flussi elevati in colonna. Ciò dà come risultato tempi di ritenzione straordinariamente uniformi necessari per la distillazione simulata ultra veloce. Inoltre, la semplicità di manutenzione del sistema e la diagnostica intelligente automatizzata di Intuvo sono ideali per laboratori che cercano di massimizzare la produttività.

Condizioni sperimentali

Configurazione dello strumento e condizioni operative

Un sistema GC Agilent Intuvo 9000 è stato configurato per l'esecuzione del metodo ASTM D7798, come illustrato nella Tabella 1.

La Tabella 2 mostra i parametri operativi utilizzati con il sistema Intuvo per eseguire il metodo ASTM D7798. In queste condizioni il tempo massimo di analisi è inferiore a tre minuti.

Uno standard di calibrazione del punto di ebollizione contenente normali idrocarburi compresi tra C5 e C44 è stato preparato mediante dissoluzione della miscela di calibrazione Agilent D2887 (codice G3440-85037) in 15 mL di disolfuro di carbonio. Lo standard di calibrazione è stato analizzato cinque volte nel sistema GC Intuvo utilizzando le condizioni strumentali elencate nella Tabella 2. Dopo la calibrazione,

le prestazioni del sistema sono state validate analizzando il campione 1 di gasolio di riferimento, lotto 2 (RGO, codice 5060-9086). Tre campioni di distillati intermedi, i cui intervalli di ebollizione rientrano nell'ambito del D2887, sono stati quindi analizzati. Il campione di RGO e i tre campioni di distillati intermedi sono stati analizzati senza alcuna diluizione in solvente e senza alcun preriscaldamento.

Tabella 1. Sistema GC Agilent Intuvo 9000 configurato per il metodo ASTM D7798.

Campionatore automatico per liquidi	Campionatore automatico per liquidi Agilent 7650A
Siringa	Siringa per autocampionatore da 10 µL (codice G4513-80203)
Iniettore	Multimode (MMI)
Liner per iniettore	Ultra Inert a bassa caduta di pressione, con lana di vetro (codice 5190-2295)
Percorso del flusso Intuvo	Guard Chip Agilent Intuvo (codice G4587-60565) Flow Chip Agilent Intuvo (codice G4581-60031) Flow Chip Agilent D1 Intuvo (codice G4581-60032)
Colonna analitica	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 m, d.i. 0,25 mm, 0,25 mm (codice 122-4002-INT)
Rivelatore	Rivelazione a ionizzazione di fiamma (FID)

Tabella 2. Condizioni operative del sistema GC Agilent Intuvo 9000 per il metodo ASTM D7798.

Impostazioni ALS	
Volume di iniezione del campione	0,2 µL
Lavaggi con solvente pre-iniezione	5 × 0,5 µL di disolfuro di carbonio
Lavaggi con campione pre-iniezione	Nessuno
Pompe per il campione	5
Lavaggi con solvente post-iniezione	5 × 0,5 µL di disolfuro di carbonio
Impostazioni iniettore	
Modalità	Rapporto di split 30:1
Temperatura	360 °C
Impostazioni colonna analitica	
Gas di trasporto	Elio
Flusso nella colonna	Costante, 4 mL/min
Impostazioni percorso del flusso Intuvo	
Guard Chip	350 °C
Bus	350 °C
Impostazioni forno per colonna	
Temperatura iniziale	40 °C
Rampa di riscaldamento	160 °C/min
Temperatura finale	360 °C
Tempo di attesa finale	1 minuto
Impostazioni FID	
Temperatura	400 °C
Flusso di idrogeno	30 mL/min
Flusso d'aria	400 mL/min
Flusso di make-up	N ₂ a 25 mL/min

Risultati e discussione

La Figura 1 mostra la sovrapposizione dei cinque cicli di calibrazione effettuati sul sistema GC Intuvo 9000. La precisione del tempo di ritenzione è estremamente elevata e l'intervallo massimo del tempo di ritenzione, pari a 0,002 minuti, è osservato per il picco *n*-C44. Questo livello di precisione è evidente nei dati grezzi, senza il bisogno di alcuna manipolazione successiva all'acquisizione per allineare artificialmente i picchi. Non è stata osservata alcuna significativa discriminazione dell'iniettore, con un trasferimento quasi completo di tutti gli alcani in colonna. Il recupero medio per *n*-C44 è stato del 94%.

Prima di analizzare i campioni, le prestazioni del sistema sono state validate analizzando un campione di RGO e confrontando le temperature di cut point sperimentali con i valori di riferimento pubblicati. La Figura 2 mostra la sovrapposizione di cinque cromatogrammi di RGO ottenuti nel sistema Intuvo. L'analisi dell'RGO è stata completata in meno di 2,5 minuti. La porzione di cromatogramma nel riquadro conferma la stessa elevata precisione del tempo di ritenzione osservata con lo standard di calibrazione. Inoltre, l'uniformità del profilo di risposta dimostra il trasferimento completo del campione dall'iniettore attraverso il percorso del flusso del sistema Intuvo.

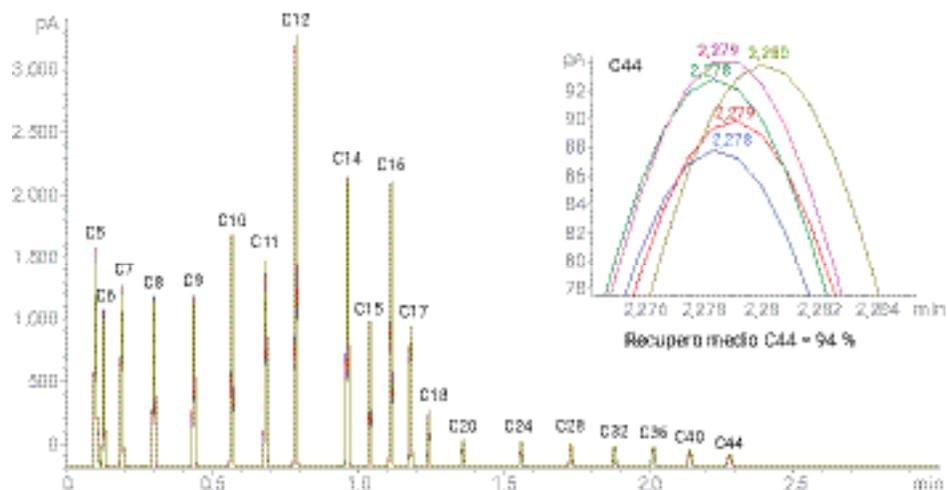


Figura 1. Sovrapposizione di cinque cicli di calibrazione in un sistema GC Agilent Intuvo 9000. Il riquadro mostra la precisione del tempo di ritenzione e il recupero medio per il picco *n*-C44.

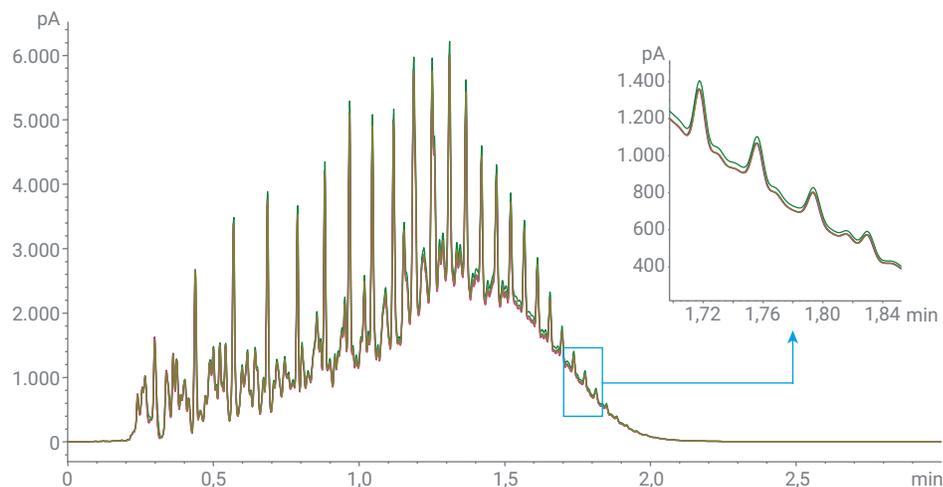


Figura 2. Sovrapposizione di cinque analisi di RGO in un sistema GC Agilent Intuvo 9000. Il riquadro mostra la stessa elevata precisione del tempo di ritenzione osservata con i cicli di calibrazione.

La Tabella 3 elenca i risultati prestazionali sperimentali per l'RG0 e li confronta con i valori di riferimento ASTM. La precisione complessiva in corrispondenza di ciascuna temperatura di cut point è risultata eccezionale, con valori di RSD decisamente inferiori allo 0,5%. Le temperature sperimentali in corrispondenza di ciascun cut-point corrispondono in modo quasi esatto ai valori di riferimento ASTM, con differenze che rientrano tutte ampiamente nei valori consentiti.

Utilizzando il sistema Intuvo validato per il metodo D7798, sono stati analizzati tre campioni. I campioni scelti sono un combustibile per aviogetti, un combustibile diesel e un distillato paraffinico, ognuno dei quali è stato ottenuto dallo studio interlaboratorio (ILS) ASTM D7798).³ La Figura 3 mostra i tre cromatogrammi ottenuti per i tre campioni con un sistema Intuvo che esegue il metodo D7798. I tempi di analisi sono stati molto brevi, tra 1,5 e 2,5 minuti.

Tabella 3. Prestazioni nella validazione con RG0 sul sistema Agilent Intuvo 9000.

% Off	Riferimento ASTM		Risultati sperimentali*			
	°C	Differenza consentita (°C)	Media (°C)	Dev. stand. (°C)	RSD (%)	Differenza media (°C)
IBP 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

*Media, dev. stand., RSD e differenza media sono state calcolate a partire da cinque analisi di RG0.

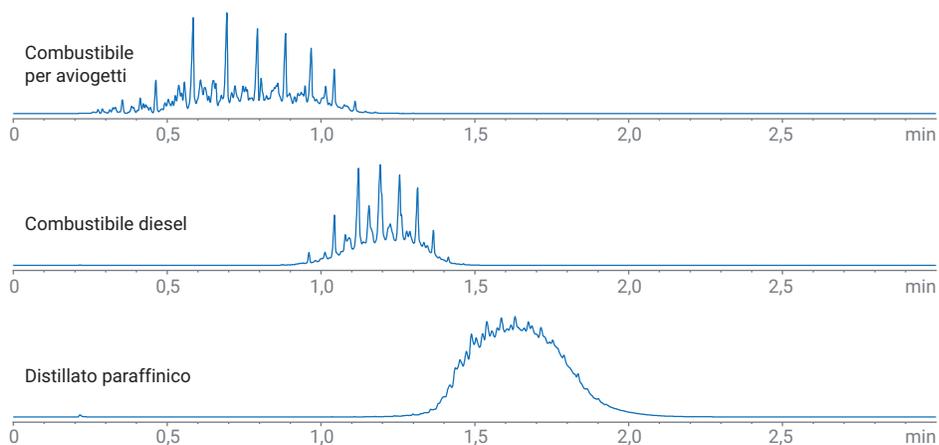


Figura 3. Cromatogramma di tre campioni di distillati intermedi analizzati con un sistema GC Agilent Intuvo 9000 utilizzando il metodo per GC ultra veloce ASTM D7798 per la distillazione simulata.

I risultati della distribuzione dell'intervallo di ebollizione per questi dati sono stati ottenuti mediante il software Agilent SimDis per ChemStation. L'utilizzo di questi campioni dell'ILS ha consentito il confronto tra i risultati del metodo D7798 ottenuti con il sistema Intuvo e quelli riportati nell'ILS. Poiché il metodo ASTM D2887 è il metodo SimDis di riferimento per i distillati intermedi, i risultati del sistema Intuvo con il metodo D7798 sono stati confrontati anche con quelli ottenuti con uno studio relativo al metodo D2887. Le Figure 4, 5 e 6 riportano i risultati della distribuzione dell'intervallo di ebollizione per i tre campioni. Rappresentazioni grafiche dei dati di ciascun campione sono mostrate nelle curve del punto di ebollizione. Per ogni campione, i risultati ottenuti con il sistema Intuvo sono quasi identici a quelli ottenuti con il metodo D2887, come anche a quelli dell'ILS che utilizza il metodo D7798. Questi risultati garantiscono calcoli accurati e precisi della distribuzione dell'intervallo di ebollizione quando si utilizza il sistema Intuvo con il metodo ASTM D7798. Inoltre, la combinazione tra i risultati del sistema Intuvo e i risultati riportati nell'ILS con metodo D7798 mostrano che questo metodo GC ultra veloce è migliore rispetto al metodo D2887.

Conclusione

Il metodo ASTM D7798 è stato progettato per fornire dati di distribuzione del punto di ebollizione in modo ultra veloce per un'ampia gamma di combustibili e idrocarburi distillati intermedi. È stato dimostrato che il sistema GC Agilent Intuvo 9000 è un eccellente strumento per l'esecuzione di questo metodo. La precisione dei tempi di ritenzione necessaria per la distribuzione simulata è stata ottenuta sfruttando la combinazione tra il forno per colonna diretto veloce del sistema Intuvo e controlli precisi del flusso in colonna. Diversamente che in altri sistemi, non è stato necessario utilizzare un software post-acquisizione per allineare in modo artificiale i tempi di ritenzione dei picchi. La validazione del metodo D7798 è stata ottenuta facilmente utilizzando il sistema GC Intuvo 9000 e i risultati dei campioni ottenuti sono quasi identici a quelli riportati nel report di ricerca ASTM D7798, come anche a quelli di uno studio D2887 separato.

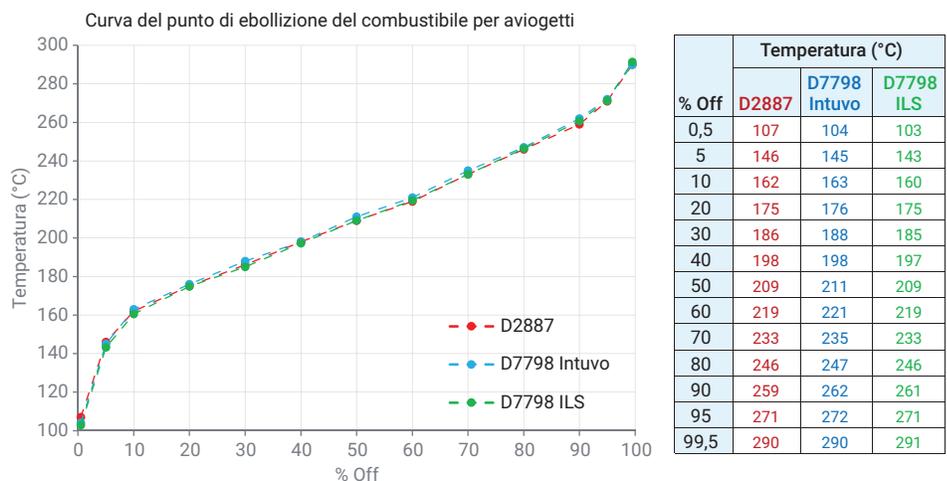


Figura 4. Confronto della distribuzione del punto di ebollizione del combustibile per aerei ottenuta con un sistema GC Agilent Intuvo 9000 che esegue il metodo D7798 (blu), il metodo ILS D7798 (verde) e il metodo di riferimento D2887 (rosso).

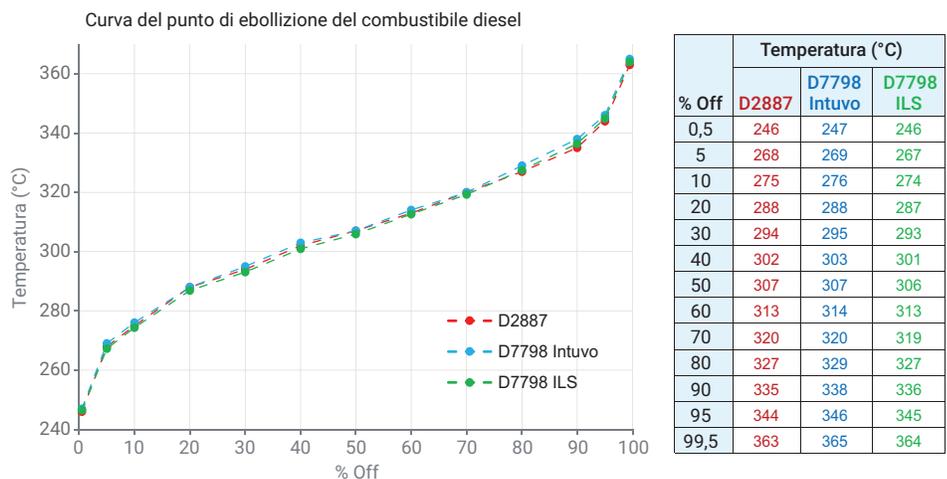


Figura 5. Confronto della distribuzione del punto di ebollizione del combustibile diesel ottenuta con un sistema GC Agilent Intuvo 9000 che esegue il metodo D7798 (blu), il metodo ILS D7798 (verde) e il metodo di riferimento D2887 (rosso).

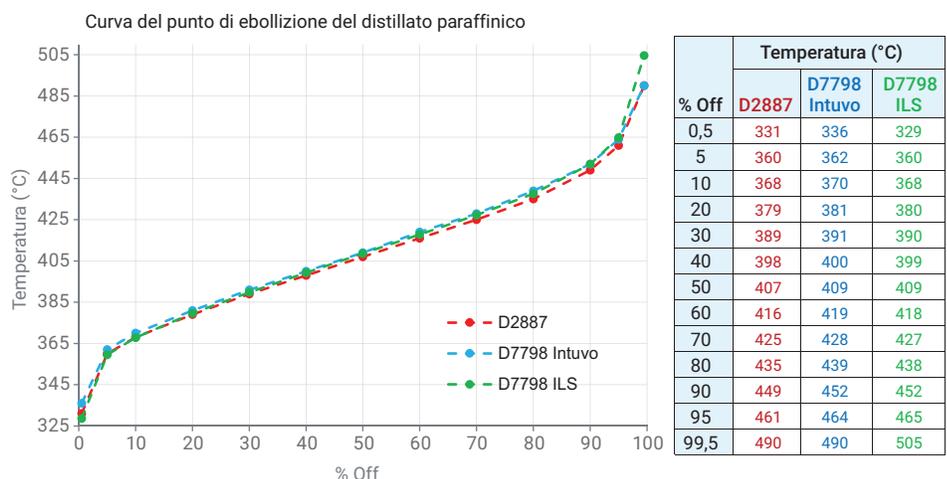


Figura 6. Confronto della distribuzione del punto di ebollizione del distillato paraffinico ottenuta con un sistema GC Agilent Intuvo 9000 che esegue il metodo D7798 (blu), il metodo ILS D7798 (verde) e il metodo di riferimento D2887 (rosso).

Bibliografia

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. Ottobre **2015**.

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 14 agosto 2019
5994-1190ITE