

Destilação simulada ultrarrápida de destilados médios usando o método ASTM D7798 no cromatógrafo gasoso Agilent Intuvo

Autor

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

O método ASTM D7798 foi projetado para fornecer dados de distribuição do intervalo de ebulição dos destilados médios em menos de três minutos usando técnicas de cromatografia gasosa em fase ultrarrápida. Esse método foi implementado no GC Agilent 9000 Intuvo com seu exclusivo forno de coluna de aquecimento direto e fluxos precisos de coluna. Esses atributos forneceram o alto grau de precisão do tempo de retenção necessário para esse método sem a necessidade de manipulação de dados post run. O desempenho do instrumento foi demonstrado de três maneiras:

- Demonstrou-se que várias corridas de calibração têm precisão do tempo de retenção quase perfeita e sem discriminação no injetor.
- O Intuvo foi facilmente validado de acordo com os protocolos ASTM.
- Os resultados da distribuição do intervalo de ebulição para três amostras diferentes correspondem aos do relatório de pesquisa ASTM D7798, bem como a um estudo separado usando o método de referência D2887.

Introdução

A destilação simulada (Simdis) fornece dados de distribuição de ponto de ebulição confiáveis e rápidos para matérias-primas e produtos acabados de petróleo. O ASTM D2887 é um método Simdis amplamente utilizado, projetado especificamente para combustíveis destilados médios, como querosene, combustível de aviação, combustível diesel e óleo de aquecimento.¹ Esse método pode fornecer resultados de qualidade em menos de oito minutos, e também é o método de referência para destilados médios. Recentemente, a ASTM introduziu o método D7798, um método Simdis de destilados médios, que utiliza colunas mais curtas, vazões de arraste mais altas e aquecimento rápido do forno para reduzir o tempo de corrida para aproximadamente três minutos.²

O GC 9000 Intuvo foi projetado especificamente para executar métodos ultrarrápidos de GC, como o D7798, usando colunas capilares convencionais de GC. O elemento único de aquecimento direto da coluna é combinado com o controle pneumático eletrônico (EPC) de sexta geração para controlar com precisão o aquecimento rápido da coluna e as altas taxas de fluxo da coluna. O resultado são tempos de retenção extraordinariamente consistentes, necessários para a destilação simulada ultrarrápida. Além disso, a fácil manutenção do sistema e os diagnósticos inteligentes e automatizados do Intuvo são ideais para laboratórios que buscam maximizar a produtividade.

Parte experimental

Configuração de instrumentos e condições de operação

Um GC Agilent 9000 Intuvo foi configurado para executar o ASTM D7798, conforme mostrado na Tabela 1.

A Tabela 2 mostra os parâmetros operacionais usados com o Intuvo para executar o ASTM D7798. Sob essas condições, o tempo máximo de análise será inferior a três minutos.

Um padrão de calibração de ponto de ebulição contendo hidrocarbonetos normais de C5 a C44 foi preparado dissolvendo a mistura de calibração Agilent D2887 (p/n G3440-85037) em 15 mL de dissulfeto de carbono. Foram executadas cinco corridas do padrão de calibração no GC Intuvo usando as condições do instrumento listadas na Tabela 2. Após a calibração, o desempenho do sistema foi

validado pela análise da amostra 1, lote 2, do óleo de gás de referência (RGO, p/n 5060-9086). Então, foram executadas corridas de três amostras de destilados médios, representando intervalos de ebulição ao longo do escopo da D2887. A amostra de RGO e as três amostras de destilados médios foram analisadas sem diluição ou preaquecimento do solvente.

Tabela 1. GC Agilent 9000 Intuvo configurado para ASTM D7798.

Amostrador automático de líquidos	Amostrador automático de líquidos Agilent 7650A
Seringa	Seringa de 10 µL para amostrador automático (p/n G4513-80203)
Injetor	Multimodal (MMI)
Liner do injetor	Baixa queda de pressão, Ultra Inert, com lâ de vidro (p/n 5190-2295)
Trajectoria de fluxo do Intuvo	Guard Chip do Agilent Intuvo (p/n G4587-60565) Chip de fluxo do Agilent Intuvo (p/n G4581-60031) Chip de fluxo do Agilent Intuvo D1 (p/n G4581-60032)
Coluna analítica	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 m × 0,25 mm id, 0,25 mm (p/n 122-4002-INT)
Detector	Detecção de ionização de chama (FID)

Tabela 2. Condição de operação do GC Agilent 9000 Intuvo para ASTM D7798.

Pontos de ajuste do ALS	
Volume de injeção de amostra	0,2 µL
Lavagens de solvente pré-injeção	5 × 0,5 µL com dissulfeto de carbono
Lavagens de amostra pré-injeção	Nenhuma
Bombas de amostra	5
Lavagens de solvente pós-injeção	5 × 0,5 µL com dissulfeto de carbono
Pontos de ajuste do injetor	
Modo	Razão de split de 30:1
Temperatura	360°C
Pontos de ajuste da coluna analítica	
Gás de arraste	Hélio
Fluxo da coluna	4 mL/min, fluxo constante
Pontos de ajuste da trajetória de fluxo do Intuvo	
Guard Chip	350°C
Barramento	350°C
Pontos de ajuste do forno de coluna	
Temperatura inicial	40°C
Taxa de aumento	160°C/min
Temperatura final	360°C
Tempo de espera final	1 minuto
Pontos de ajuste do FID	
Temperatura	400°C
Fluxo de hidrogênio	30 mL/min
Fluxo de ar	400 mL/min
Fluxo do makeup	N ₂ a 25 mL/min

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra uma sobreposição das cinco corridas de calibração feitas no sistema GC 9000 Intuvo. A precisão do tempo de retenção foi extremamente alta, com o maior intervalo de tempo de retenção de 0,002 minuto observado para o pico do *n*-C44. Esse nível de precisão é inerente aos dados brutos, sem a necessidade de qualquer manipulação pós-aquisição para alinhar artificialmente os picos. Não foi observada discriminação significativa no injetor, com transferência quase completa de todos os alcanos para a coluna. A recuperação média do *n*-C44 foi de 94%.

Antes de correr as amostras, o desempenho do sistema foi validado analisando uma amostra de RGO e comparando as temperaturas experimentais de ponto de corte com os valores de referência publicados. A Figura 2 mostra uma sobreposição dos cinco cromatogramas de RGO obtidos no sistema Intuvo. A análise do RGO foi concluída em menos de 2,5 minutos. O cromatograma inserido confirma a mesma alta precisão do tempo de retenção observada no padrão de calibração. Além disso, o perfil de resposta consistente demonstra a transferência completa da amostra do injetor pela trajetória de fluxo do Intuvo.

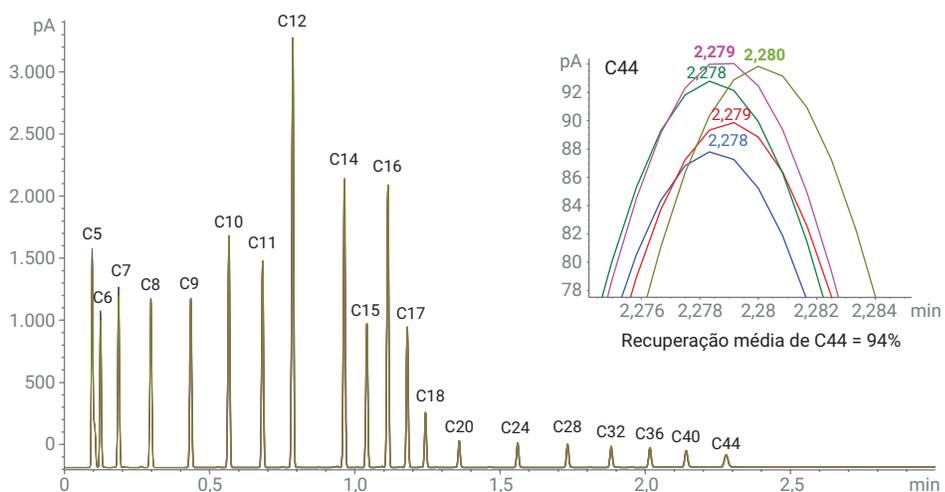


Figura 1. Sobreposição de cinco corridas de calibração em um GC Agilent 9000 Intuvo. A inserção mostra a precisão do tempo de retenção e a recuperação média para o pico *n*-C44.

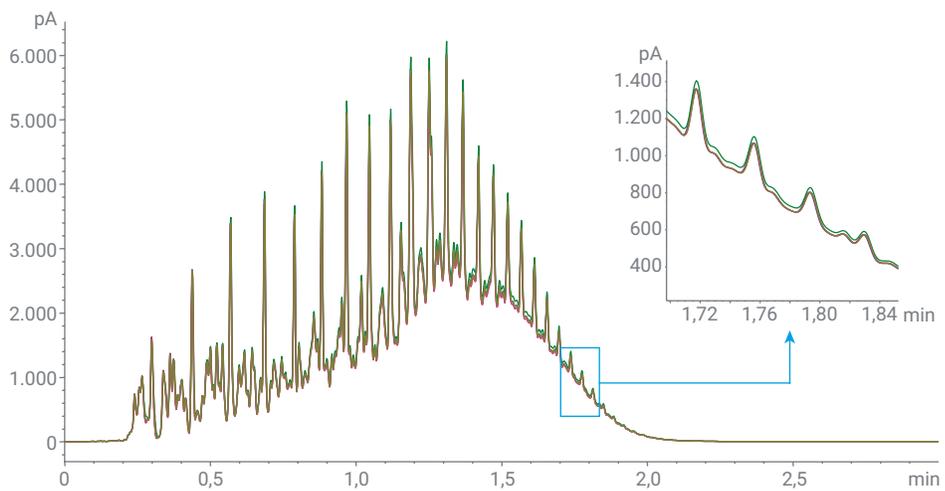


Figura 2. Sobreposição de cinco análises de RGO em um GC Agilent 9000 Intuvo. A inserção ilustra a mesma alta precisão do tempo de retenção observada nas corridas de calibração.

A Tabela 3 lista os resultados experimentais do desempenho do RGO em comparação com os valores de referência ASTM. A precisão geral em cada temperatura do ponto de corte foi excepcional, com RSDs bem abaixo de 0,5%. As temperaturas experimentais em cada ponto de corte foram quase perfeitamente compatíveis com os valores de referência ASTM, todos dentro da diferença permitida.

Com o sistema Intuvo validado para D7798, três amostras foram analisadas. As amostras escolhidas foram combustível de aviação, combustível diesel e um destilado waxy, cada uma obtida no Estudo Interlaboratorial (ILS) do D7798 ASTM.⁹ A Figura 3 mostra os cromatogramas obtidos para todas as três amostras do Intuvo executando o D7798. Os tempos de análise foram muito rápidos, entre 1,5 e 2,5 minutos.

Tabela 3. Desempenho de validação de RGO no GC Agilent 9000 Intuvo.

% Off	Referência ASTM		Resultados experimentais*			
	°C	Diferença permitida (°C)	Média (°C)	Des. Pad. (°C)	RSD (%)	Diferença média (°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

*Média, Desv. Pad., RSD e diferença média foram calculados a partir de cinco análises de RGO.

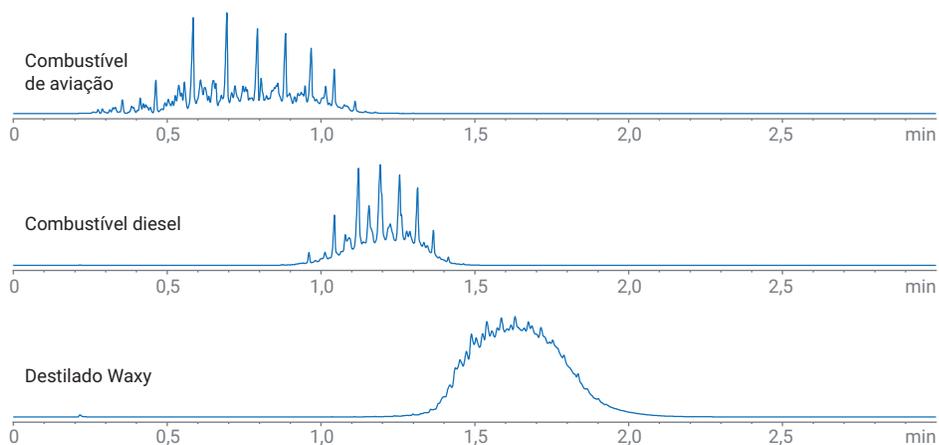


Figura 3. Cromatogramas de três amostras de destilados médios analisadas em um GC Agilent 9000 Intuvo usando o método ultrarrápido de GC ASTM D7798 para destilação simulada.

Os resultados da distribuição do intervalo de ebulição foram obtidos para esses dados com o software Agilent Simdis para ChemStation. O uso dessas amostras de ILS permitiu a comparação dos resultados do D7798 do Intuvo com os relatados no ILS. Como o ASTM D2887 é o método de referência Simdis para destilados médios, os resultados da amostra D7798 do Intuvo também foram comparados aos obtidos com um estudo do D2887. As Figuras 4, 5 e 6 tabulam os resultados da distribuição do intervalo de ebulição para as três amostras.

Representações gráficas dos dados de cada amostra são mostradas nas curvas do ponto de ebulição. Para cada amostra, os resultados do Intuvo são quase idênticos aos obtidos com o D2887 e com o D7798 no ILS. Esses resultados garantem cálculos de distribuição do intervalo de ebulição precisos e exatos ao usar o Intuvo com ASTM D7798. Além disso, os resultados do Intuvo combinados com os resultados relatados no D7798 ILS mostram que esse método ultrarrápido de GC se compara favoravelmente com o D2887.

Conclusão

O método ASTM D7798 foi projetado para fornecer dados de distribuição do intervalo de ebulição ultrarrápidos para uma ampla variedade de combustíveis e hidrocarbonetos destilados médios. O GC Agilent 9000 Intuvo demonstrou ser um excelente instrumento para executar esse método. Os tempos de retenção precisos necessários para a distribuição simulada foram obtidos usando a combinação do forno de coluna rápido e direto do Intuvo e controles precisos do fluxo da coluna. Ao contrário de outros sistemas, não há necessidade de usar software de pós-aquisição para alinhar artificialmente os tempos de retenção dos picos. A validação do método D7798 foi facilmente alcançada usando o GC 9000 Intuvo, e os resultados das amostras foram quase idênticos aos relatados no relatório de pesquisa ASTM D7798, bem como em um estudo do D2887 separado.

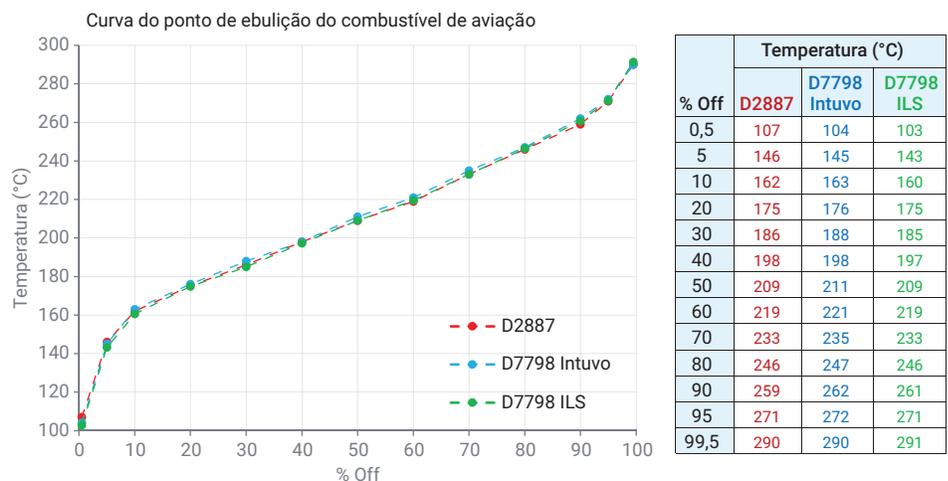


Figura 4. Comparação da distribuição do ponto de ebulição do combustível de aviação obtida com um GC Agilent 9000 Intuvo executando o D7798 (azul), D7798 ILS (verde) e o método de referência D2887 (vermelho).

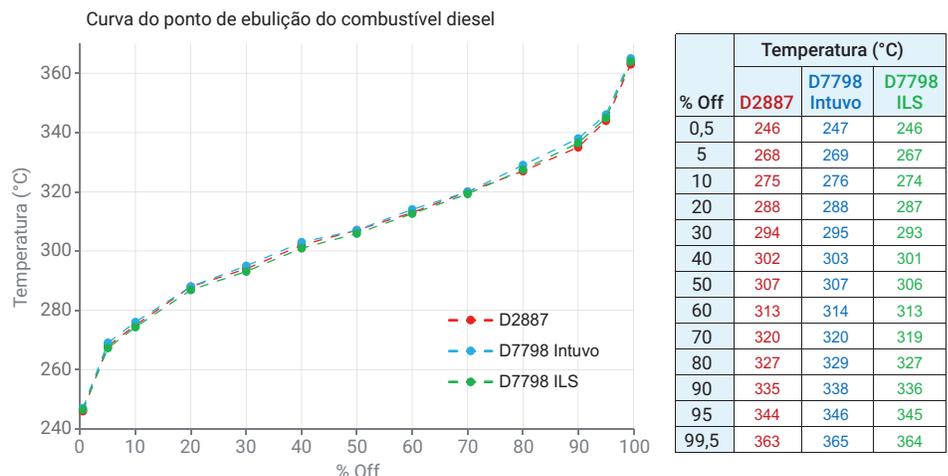


Figura 5. Comparação da distribuição do ponto de ebulição do combustível diesel obtida com um GC Agilent 9000 Intuvo executando o D7798 (azul), D7798 ILS (verde) e o método de referência D2887 (vermelho).

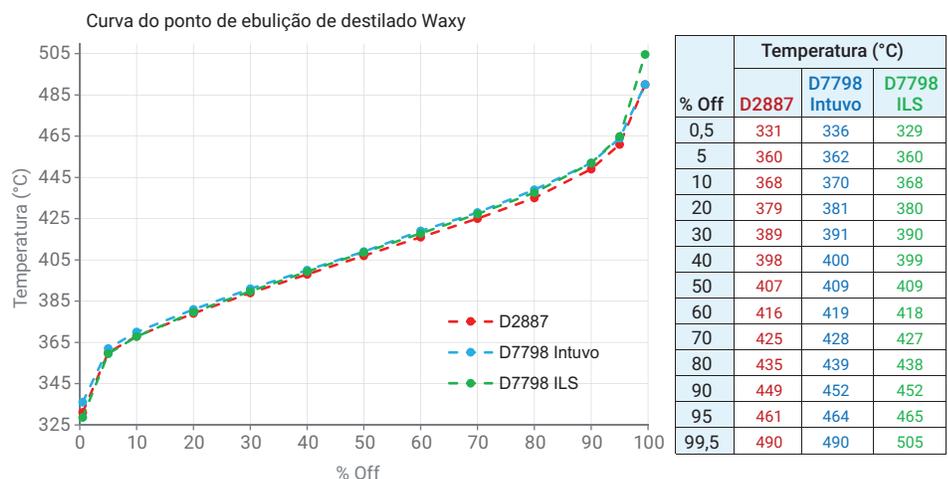


Figura 6. Comparação da distribuição do ponto de ebulição do destilado waxy obtida com um GC Agilent 9000 Intuvo executando o D7798 (azul), D7798 ILS (verde) e o método de referência D2887 (vermelho).

Referências

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. Outubro de **2015**.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 14 de agosto de 2019
5994-1190PTBR