

VYSOKOTEPLTNÍ PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE V ANALÝZE ROPNÝCH PRODUKTŮ

Pavel Šimáček, František Procháska, Petr Straka

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, simacekp@vscht.cz*

Práce se zabývá hodnocením možností využití vysokoteplotní plynové chromatografie (HTGC) v oblasti analýzy ropy, ropných frakcí a produktů. Vedle základní instrumentace a popisu chromatografických kolon jsou v článku shrnuty zkušenosti autorů s aplikacemi využívající HTGC, jako je například simulovaná destilace, stanovení vysokomolekulárních n-alkanů nebo metoda fingerprintu pro analýzu mazacích olejů.

Došlo 4. 2. 10, přijato 3. 6. 2010

1 Úvod

Jako vysokoteplotní plynová chromatografie (HTGC-high temperature gas chromatography) se obvykle označuje taková technika plynové chromatografie, při které se pracuje s teplotou chromatografické pece vyšší než cca 350 %, běžné pak jsou maximální teploty chromatografické pece 400 - 430 %. Vysoké provozní teploty kladou velké nároky na plynový chromatograf, který musí být schopen zajistit požadovanou rychlost ohřevu a vysokou teplotu chromatografické pece i detektoru. Pro aplikace vysokoteplotní plynové chromatografie nachází největší uplatnění detektor typu FID, ale lze se setkat i s kombinací HTGC/MS[1,2]. Dále je také popsáno použití speciálních selektivních detektorů, např. pro stanovení distribuce sirných nebo dusíkatých látek[3]. Vzhledem k povaze vzorků určených pro HTGC analýzy a vzhledem k možnosti tepelného rozkladu v injektoru typu split/splitless bývá většinou upřednostňován nástřikový člen typu on-column. Jako nosný plyn se pro aplikace HTGC používá téměř výhradně helium.

Vysokoteplotní plynová chromatografie nalezla uplatnění především při aplikacích techniky simulované destilace. Vysokoteplotní simulovaná destilace pracuje většinou s kapilárními kolonami o délce 3-10 m, s vnitřním průměrem 0,53 mm. Tloušťka filmu stacionární fáze se pak pohybuje na úrovni několika desetin μm . Vysokoteplotní simulovaná destilace je určená především pro stanovení destilační charakteristiky vakuových destilátů a těžkých ropných frakcí typu atmosférických a vakuových zbytků [4-6]. Při vhodné volbě chromatografické kolony je však možné provádět na téže koloně i simulovanou destilaci podle normy ASTM D 6352 (ropné destiláty vroucí v rozmezí 174 - 700 %), ASTM D 2887 (destiláty vroucí v rozmezí 55 - 538 %) nebo destilační charakteristiku surové bezvodé ropy v souladu s normou ASTM D 5307, ke které již existuje i vysokoteplotní alternativa ve formě normy ASTM D 7169.

Teplotní limit většiny náplňových kolon nepřevyšuje 350 %, z čehož vyplývá, že kapilární kolony mají v technikách HTGC dominantní postavení. Vedle nejrozšířenějších, relativně krátkých kolon (délka 3 - 10 m) pro aplikace v oblasti simulované destilace, jsou na trhu i kapilární kolony o vnitřním průměru 0,25 - 0,53 mm a

délce 10 - 105 m, přičemž teplotní limit těchto kolon se pohybuje v rozmezí 400 - 480 %. Z hlediska povahy a složení stacionární fáze mají HTGC kolony většinou chemicky zakotvenou nepolární fázi typu dimethylsiloxanového polymeru, případně slabě polární fázi.

Výběr vhodného a pokud možno univerzálního typu kolony závisí především na teplotním rozmezí, při kterém lze kolonu provozovat. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že se zde nejedná pouze o maximální teplotní limit, ale také o minimální teplotu, při které lze kolonu provozovat při zachování její dělicí schopnosti. Tento parametr je zvláště důležitý při analýze vzorků, které obsahují vedle těžších podílů i lehké frakce, a při jejichž analýze se využívá kryogenního chlazení chromatografické pece. Některé kapilární kolony mají sice vysoký maximální teplotní limit (až 480 %), ale separační schopnost se u nich projevuje až při teplotách větších než např. + 20 %.

Z hlediska materiálu použitého k výrobě HTGC kolon přicházejí v úvahu tři možnosti. HTGC kolony mohou být klasické křemenné kapiláry potažené polyimidem (dezaktivované křemenné kapiláry se používají také jako předkolony). Horní teplotní limit u takových kolon bývá poněkud nižší (380 - 400 %). Zkušenosti však ukazují, že opakované provozování takových kolon při teplotách 380 - 400 % vede ke ztrátě jejich mechanické pevnosti způsobené zřejmě nevratným poškozením polyimidové vrstvy. Takové kolony se pak stávají extrémně křehkými, což komplikuje manipulaci a vede ke zvýšenému riziku zlomení. Výhodou křemenných kapilárních kolon je jejich nižší cena v porovnání s ostatními typy. Dalším materiálem používaným pro výrobu HTGC kapilárních kolon je hliník. Hliníkové kolony mají vysoký maximální teplotní limit (až 480 %), avšak podobně jako kolony křemenné mají poněkud nižší mechanickou odolnost. Hliníkové kolony jsou navíc ve srovnání s ostatními typy poměrně drahé. Posledním a asi nejpoužívanějším materiálem používaným na výrobu kapilárních HTGC kolon je ocel. Ocelové kapilární kolony se vyznačují dostatečným maximálním teplotním limitem (většinou 400 - 460 %) a vynikající mechanickou odolností. Co se týče ceny, stojí ocelové kapilární kolony někde mezi kolonami křemennými a hliníkovými.

Je třeba zdůraznit, že výše uvedené maximální teplotní limity popisovaných kolon platí pro krátké kapilární kolony používané nejčastěji pro vysokoteplotní simulovanou destilaci (typická délka 5 m). Maximální teplotní limit zpravidla klesá se zvětšující se délkou kolony a tloušťkou filmu stacionární fáze a se snižujícím se průměrem kolony. Všechny tyto parametry zároveň ovlivňují i separační účinnost kolony. Výběr vhodné kolony pro zamýšlené aplikace je tedy někdy kompromisem mezi separační schopností, teplotním limitem a mechanickou odolností. Svou roli zde samozřejmě hraje i cena. Na základě zkušeností získaných s různými typy kolon lze doporučit preferenci ocelové kolony, pokud je dostupná z hlediska splnění ostatních parametrů. Mechanická odolnost je velice důležitá v případě analýz vzorků obsahujících zbytkové ropné frakce, při kterých je nutné často manipulovat s kolonou z důvodu zkracování předkolony, případně analytické kolony.

Předkolony se zařazují před analytickou kolonu pro její ochranu. Význam použití předkolony roste s rostoucím obsahem těžkých zbytkových frakcí, které mají často asfaltenický charakter. Tyto látky způsobují poměrně rychlé „zakoksování“ a následnou deaktivaci analytické kolony. K deaktivaci dochází sice pouze na začátku kolony, nicméně rozmývání analytu v této části způsobuje pokles separační účinnosti kolony. Uříznutím začátku kolony lze sice obnovit její separační schopnost, ale současně dochází i ke zkrácení délky její aktivní části. Při použití injektoru typu on-column je navíc nutné kolonu „zbytečně“ zkrátit o část, která není deaktivovaná a jejíž délka odpovídá délce jehly stříkačky použité pro nástřik. Pokud se pro analýzu používá jeden z nejrozšířenějších typů kapilárních kolon o délce 5 m, je každé zkrácení kolony poměrně významné. Zařazením vhodné předkolony před analytickou kolonu se zabrání jejímu zanášení a k obnově separační účinnosti stačí zkrátit levnější předkolonu, aniž by došlo ke zkrácení nebo deaktivaci analytické kolony.

Velkou pozornost je třeba věnovat také systému propojení předkolony s analytickou kolonou. V prvé řadě je nutné zabezpečit dokonalou těsnost systému, přičemž je třeba vzít v úvahu velké tepelné a mechanické namáhání způsobené vlivem vysokých teplot a velkých teplotních rozdílů. Netěsnost může způsobit ztrátu průtoku nosného plynu, nebo dokonce vniknutí vzduchu do kolony, což při vysokých teplotách vede k velice rychlému znehodnocení analytické kolony. V místě spojení předkolony s analytickou kolonou je také nezbytné eliminovat veškeré mrtvé prostory, ve kterých může docházet k rozmývání analytu. Napojení předkolony s analytickou kolonou je tedy třeba realizovat prostřednictvím vhodného spojovacího členu. Vzhledem k vysokým teplotám jsou nevhodnější spojovací členy skládající se z dílů vyrobených z kovu a grafitu.

2. Experimentální část

V tabulce 1 je uveden přehled vzorků analyzovaných v rámci této práce. Vzorky byly dávkovány na plynový chromatogram ve formě sirouhlíkového roztoku

o koncentraci 5 - 10 mg·ml⁻¹. Pro účely simulované destilace ropy a dalších vzorků obsahující zbytkové podíly, při kterých je žádoucí charakterizace podílu eluovaného z kolony, byly provedeny dvě chromatografické analýzy: analýza vzorku a analýza vzorku s přídatkem vnitřního standardu. Jako vnitřní standard byla použita směs čtyř *n*-alkanů C₁₆-C₂₀, která byla přidána do vzorku v množství cca 30 % hm.

Tabulka 1 Přehled analyzovaných vzorků

Vzorek	Charakteristika
ropa	surová bezvodá ropa
VPO	vakuový plynový oleje (vakuová destilace)
LOD	lehký olejový destilát (vakuová destilace)
TOD	těžký olejový destilát (vakuová destilace)
ČD	černý destilát (vakuová destilace)
olej 1	základový olej - selektivní rafinát
olej 2	základový olej - hydrogenát
olej 3	základový olej - PAO
olej 4	základový olej - esterový olej
produkt štěpení	neseparovaný produkt visbreakingu
parafíny	koncentrát <i>n</i> -alkanů získaný z ropy metodou tvorby aduktů s močovinou
úsady	frakce nasycených uhlovodíků z ropných úsad

Pro zjištění vztahu mezi retenčním časem a teplotou varu byla analyzována směs *n*-alkanů rozpuštěná v sirouhlíku. Tento kalibrační standard obsahoval *n*-alkany v rozmezí C₃ až C₁₀₀. Chromatogram tzv. slepého pokusu, nezbytný pro zpracování výsledků pro účely simulované destilace, byl získán analýzou čistého sirouhlíku použitého pro ředění vzorků.

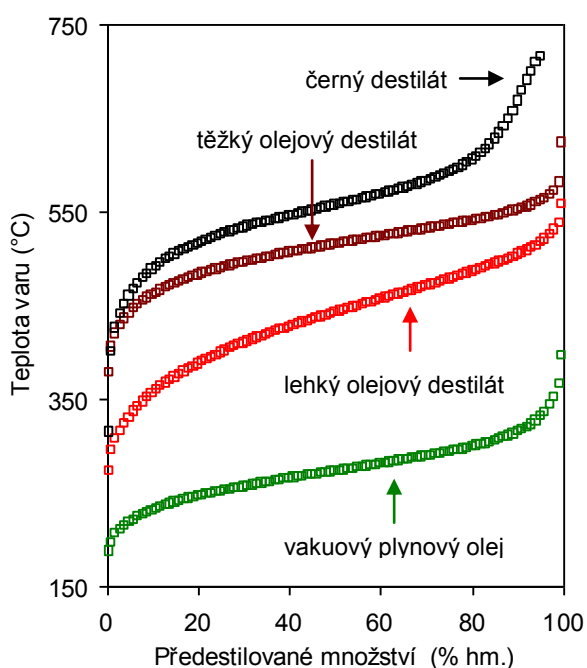
Všechny vzorky byly analyzovány na plynovém chromatografu TRACE 2000 vybaveném kryogenním chlazením, FID detektorem a kovovou kapilární kolonou Varian WCOT ULTIMETAL o délce 5 m a vnitřním průměru 0,53 mm (tloušťka filmu nepolární stacionární fáze: 0,17 μm). Před separační kolonou byla předřazena kovová předkolona o délce 0,75 m. Nástřikovým členem typu on-column byl na předkolonu dávkován vždy 1 μl upraveného vzorku. Teplotní program chromatografické pece byl následující: -30 % (2 min), poté gradient 15 %·min⁻¹ na teplotu 410 % (20 min). Jako nosný plyn bylo použito helium s konstantním průtokem kolonou 5 ml·min⁻¹. Pro sběr a analýzu chromatografických dat a pro vyhodnocení výsledků pro účely simulované destilace byl použit software Chrom-Card resp. SimDi-Chrom.

3. Výsledky a diskuse

Plynově-chromatografická analýza olejových destilátů stojí na pomyslné hranici využití HTGC. Olejové destiláty je možné analyzovat i na kolonách s nižším teplotním limitem (do 350 %), ale použití HTGC kolon

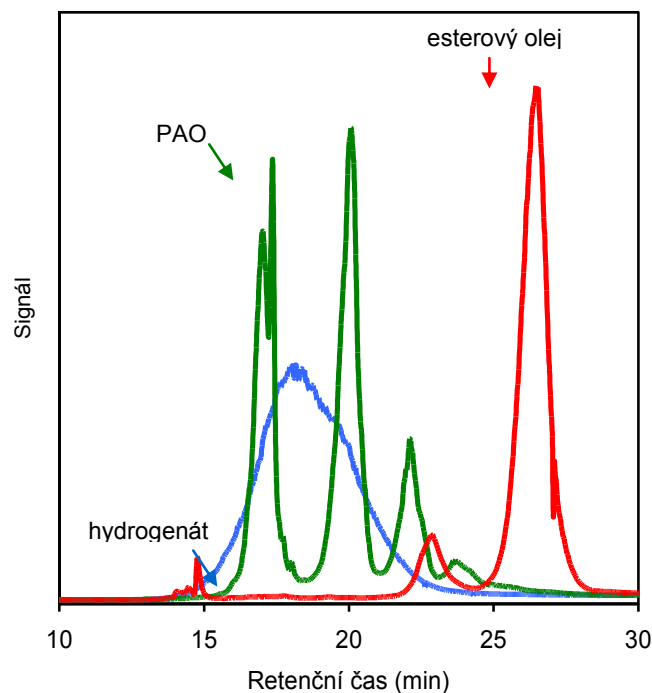
a „ostřejšího“ teplotního programu umožňuje zkrácení doby analýzy a kvantitativní eluci vzorku (pokud vzorek neobsahuje zbytkové podíly). Zcela běžné je použití HTGC pro destilační charakteristiku vakuových destilátů primárního i sekundárního zpracování ropy technikou simulované destilace. Příklady destilačních křivek řady olejových destilátů z primárního zpracování ropy jsou uvedeny na obr. 1.

HTGC lze například také využít k rychlému posouzení charakteru motorového oleje, při kterém sice není možné rozlišit selektivní rafinát a hydrogenát, ale metodou fingerprintu lze identifikovat syntetické složky typu esterů a polyalfaolefinů. Výše uvedená aplikace je ilustrována na obr. 2, kde jsou uvedeny chromatogramy různých typů základových olejů používaných pro výrobu motorových olejů.



Obr. 1 Destilační křivky simulované destilace olejových destilátů z primárního zpracování ropy

HTGC surové bezvodé ropy umožňuje při technice simulované destilace popis destilačního profilu nad rámec zavedené standardizované metody ASTM D 5307 (podíl vzorku vroucí do 538 %). Z tabulky 2 je zřejmé, že pomocí HTGC lze provést destilační charakteristiku ropy až do teploty cca 720 °C. V tomto konkrétním případě představuje rozdíl v množství charakterizovaného vzorku téměř 20 %. Při zanedbání několika drobných modifikací lze považovat výsledky získané metodou HTGC (tabulka 2) za výsledky, které poskytuje norma ASTM D 7169. V podobném destilačním rozmezí je pak možné charakterizovat i velice široké nebo těžké ropné frakce jako jsou atmosférické a vakuové zbytky nebo nefrakcionované produkty štěpných procesů.



Obr. 2 Chromatogramy různých typů základových olejů (PAO-polyalfaolefiny)

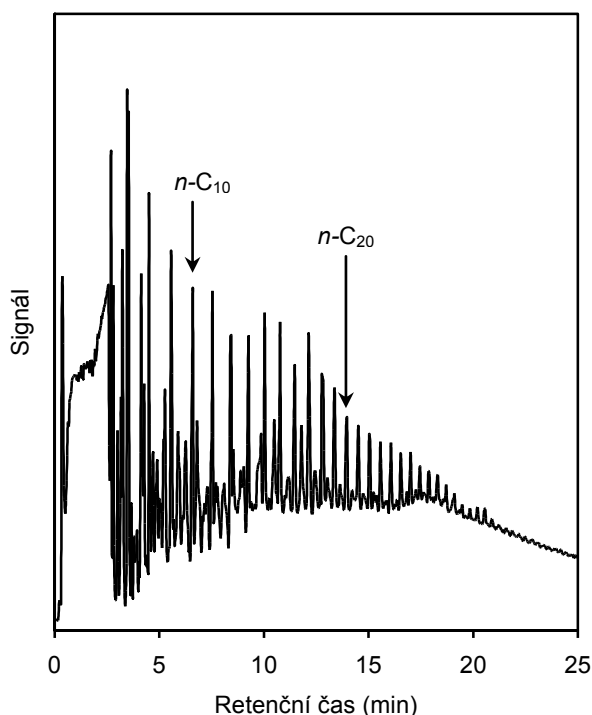
Tabulka 2 Výsledky simulované destilace ropy provedené různými metodami

Předestilované množství (% hm.)	Teplota varu (°C)	
	ASTM D 5307	ASTM D 7169 ¹
IBP	-35,1	-35,1
5	85,4	85,4
10	129,3	129,3
30	253,7	253,7
50	361,2	361,2
70	474,3	474,3
75	507,8	507,8
80	-	546,6
85	-	592,1
90	-	649,1
95	-	716,0
Množství eluované z kolony (% hm.)	78,9 (do 538 %)	96,4

¹ modifikovaná metoda ASTM D 7169

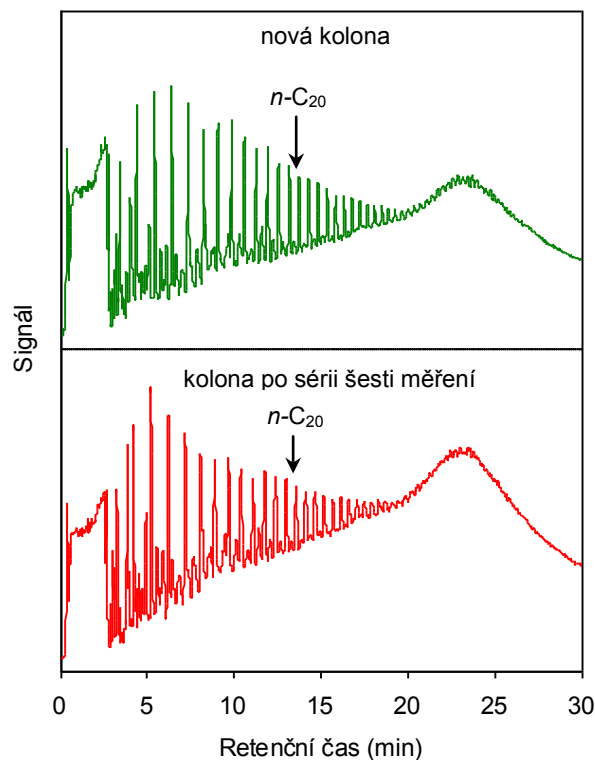
S využitím HTGC je možné provést orientační stanovení *n*-alkanů pro účely porovnání jejich obsahu a distribuce v různých vzorcích. Absolutní stanovení těchto látek je s použitím klasických krátkých kolon (3-10 m) poměrně problematické kvůli neúplnému dělení a tím i nepřesné integraci. Pro ilustraci je na obr. 3 uveden typický chromatografický záznam z analýzy ropy. Navíc zbytkové těžké frakce, které jsou obsaženy i v ropě, způsobují velice rychle zakoksování a následné rozmývání analytu v předkoloně. Pokud je jediným požadavkem HTGC analýzy pouze simulovaná destilace, nedo-

cháží k významnější odchylce výsledků ani po několikašobné analýze zbytkových frakcí (např. mazutů). Pro sledování obsahu n -alkanů je však třeba velice často zkracovat předkolonu. Situace je o to komplikovanější, že pokles separační účinnosti analytické kolony je na samotném vzorku obtížně pozorovatelný. Daleko lépe patrný je pokles separační schopnosti kolony při analýze standardní směsi n -alkanů, která se používá pro kalibraci bodů varu. Na obr. 4 a 5 jsou uvedeny chromatogramy produktu visbreakingu a kalibrační směsi n -alkanů, které byly získány na nové koloně a na téže koloně po sérii 6 analýz produktů visbreakingu, přičemž během těchto měření nebyla zkrácena předkolona.

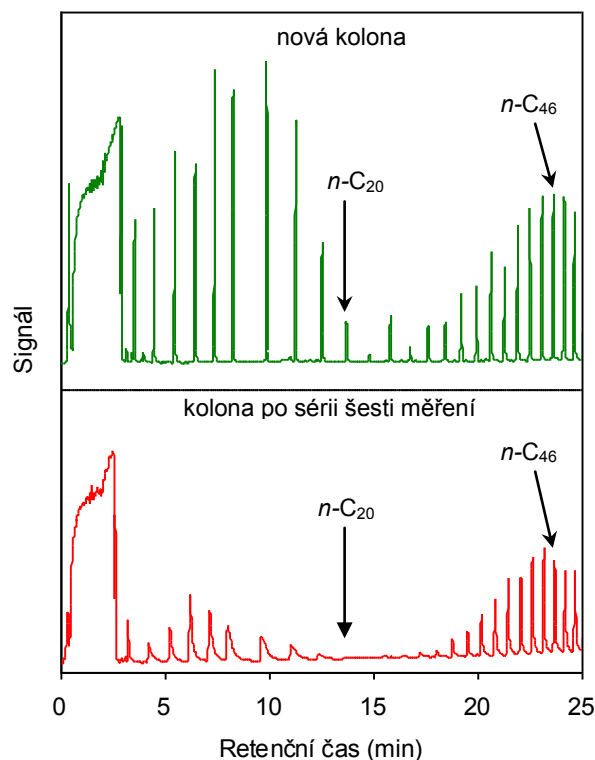


Obr. 3 Chromatogram vzorku surové bezvodé ropy

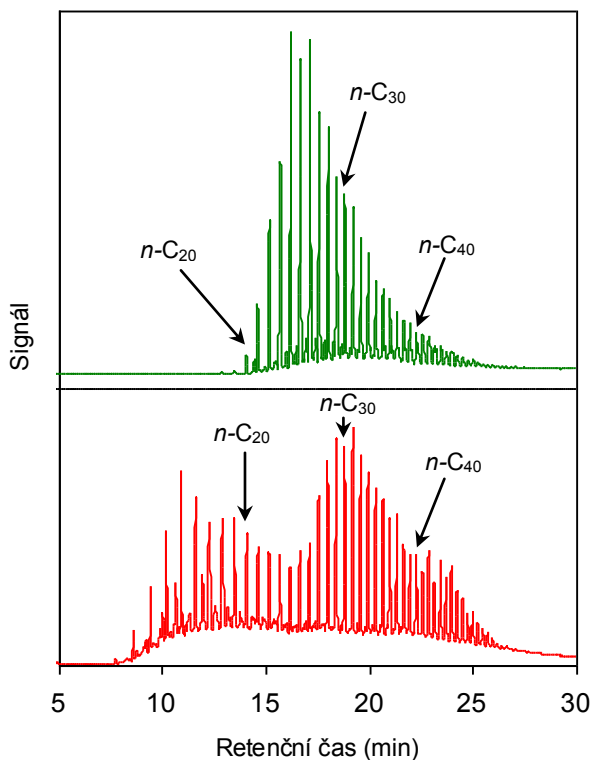
Stanovení vyšších n -alkanů v ropě s použitím 5 m kolony je výhodnější v kombinaci s vhodnou předseparační technikou, která zajistí odstranění nežádoucích asfaltenických látek a zároveň zvýší obsah n -alkanů ve frakci pro finální HTGC analýzu. Tento postup sice vyžaduje navíc proceduru izolace n -alkanů, ale pak je možné daleko lépe stanovit i n -alkany nad C_{30} . Při tomto postupu rovněž odpadá nutnost častého zkracování předkolony. Na obr. 6 je uveden chromatogram n -alkanů získaných z ropy metodou tvorby aduktů s močovinou a chromatogram frakce nasycených uhlovodíků separovaná z ropných úsad s využitím kapalinové preparativní chromatografie.



Obr. 4 Chromatogram produktu visbreakingu získaný analýzou na nové koloně a na téže koloně po sérii šesti měření produktu visbreakingu



Obr. 5 Chromatogram standardní směsi n -alkanů získaný analýzou na nové koloně a na téže koloně po sérii šesti měření produktu visbreakingu



Obr. 6 Chromatogram koncentráту *n*-alkanů získaných z ropy metodou tvorby aduktů s močovinou (nahore) a chromatogram frakce nasycených uhlovodíků separovaných z ropných úsad (dole)

4. Závěr

Při aplikacích vysokoteplotní plynové chromatografie (HTGC) je třeba věnovat velkou pozornost volbě kolony, zvláště pak materiálu, ze kterého je vyrobena. Při analýze těžkých ropných frakcí typů atmosférických a vakuových zbytků je velice žádoucí použití předkolony a vhodného spojovacího členu.

Těžištěm využití HTGC v oblasti analýzy ropných surovin a produktů je bezesporu simulovaná destilace surové ropy, těžkých ropných frakcí a produktů štěpných procesů. S využitím HTGC je tak možné značně zredukovat dobu analýzy. S využitím HTGC je rovněž možné provést orientační stanovení distribuce velice vysokých uhlovodíků resp. *n*-alkanů (nad C_{40}) v relativně krátkém čase.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci výzkumného záměru MSM 6046137304.

Literatura

1. Aichholz R., Lorbeer E.: J. Chromatogr. A, Vol. 883, (2000), 75.
2. Alberto dos Santos Pereira, Silvia Albero Carbonell, Francisco Radler de Aquino Neto, Ana Claudia Fernandes do Amaral, Roderick A. Barnes: J. Chromatogr. A, 947, (2002), 255.
3. Kosman J. J.: Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Preprints 36, (1991), 208.
4. Philp R. P.: J. High Res. Chromatogr., 17, (1994), 398.
5. Lawrence A. Neer, Milind D. Deo: J. Chrom. Sci., 33, (1995), 133.
6. Madhusudan Reddy K., Boli Wei, Chunshan Song: Catal. Today, 43, (1998), 187.

Summary

*P. Šimáček, F. Procháska, and P. Straka
Department of Petroleum Technology and Alternative
Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*

High-temperature gas chromatography in analysis of petroleum products

The aim of this work is an evaluation of possibilities of high temperature gas chromatography (HTGC) for petroleum, petroleum fractions and products analysis. In addition to a basic apparatus setting and chromatography column description, there are summarized authors HTGC work practice experiences with some application such as simulated distillation, determination of high molecular paraffin or fingerprint method for lubricant oil analysis.