

Grzegorz BOCZKAJ¹, Marian KAMIŃSKI²

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12,
e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com¹, mknkj@chem.pg.gda.pl²,
tel. (58) 347-17-29

WYKORZYSTANIE CHROMATOGRAFII GAZOWEJ DO DESTYLACJI SYMULOWANEJ (SIMDIS). AKTUALNY STAN WIEDZY I NOWE PERSPEKTYWY

Chromatografia gazowa (GC) zajmuje szczególne miejsce w analityce przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego. Początki chromatografii gazowej i jej dalszy rozwój wielokrotnie podyktowane były potrzebami w zakresie analityki naftowej. Jednym z ważnych zastosowań GC jest możliwość wykonywania destylacji symulowanej (SIMDIS, ang. Simulated Distillation). Na podstawie wartości czasu retencji mieszaniny wzorcowych n-parafin o znanej temperaturze wrzenia, wyznacza się na podstawie chromatogramu analizowanej próbki jej rozkład temperatury destylacji.

Stosowane w metodzie SIMDIS kolumny chromatograficzne (pakowane i kapilarne) nie zapewniają, pomimo zastosowania niskopolarnej fazy stacjonarnej, pełnej zgodności kolejności elucji dla bardziej polarnych składników próbki. Problem stanowi również niewystarczająca stabilność fazy stacjonarnej w końcowej temperaturze elucji i związany z tym wzrost sygnału detektora.

Przedstawiono możliwość zastąpienia dotychczas stosowanych kolumn do SIMDIS pustą rurką z topionej krzemionki (z ang. Fused silica) o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej. Porównano krzywe destylacji uzyskane badaną metodą oraz metodą SIMDIS dla frakcji z destylacji próżniowej ropy naftowej. Wykazano stosunkowo dużą zbieżność wyników. Porównano wartości temperatury elucji dla niektórych n-parafin uzyskiwane obiema metodami.

Słowa kluczowe: SIMDIS, chromatografia gazowa, GC, destylacja symulowana, rozkład temperatury destylacji, analityka produktów naftowych.

WSTĘP

Rozkład temperatury destylacji produktów i frakcji naftowych jest ważnym parametrem procesowym i użytkowym. Wykonuje się go również dla mieszanin innego typu, tj. mieszaniny długołańcuchowych alkoholi, kwasów organicznych, lipidów, wosków. Informuje o typie ropy naftowej – zawartości poszczególnych frakcji klasyfikowanych na podstawie temperatury wrzenia, optymalnych warunkach procesu i efektywności rozdzielania na frakcje w wyniku destylacji atmosferycznej i próżniowej. Jest jednym z parametrów jakościowych wielu produktów naftowych i chemicznych.

Metodą powszechnie stosowaną do czasów opracowania metody SIMDIS, stosowaną m.in w przemyśle rafineryjnym, jest metoda klasycznej destylacji atmosferycznej [1-2] i próżniowej [3]. W metodzie tej zapisuje się objętość zebranego destylatu wraz z temperaturą wskazaną przez termo-

metr w momencie odczytywania poszczególnych objętości zebranego destylatu. Wyniki przedstawiane są w formie tabelarycznej lub graficznej - tzw. krzywej destylacji – jako procent objętościowy zebranego destylatu w funkcji temperatury destylacji. Metoda ta jest jednak czasochłonna oraz wymaga dużej ilości próbki.

Obecnie rozkład temperatury destylacji wykonuje się standardowo metodą destylacji symulowanej (SIMDIS). W destylacji symulowanej wykorzystuje się technikę gazowej chromatografii (GC) [4-13]. Stosowana jest niskopolarna ciekała faza stacjonarna, najczęściej polidimetylosilikon, polidimetylosiloxan (PDMS) [4, 5], który ze względu na swoją niską polarność powinien umożliwić rozdzielanie analitów zgodnie z ich temperaturą wrzenia. Przy wykorzystaniu mieszaniny kalibracyjnej wzorcowych n-parafin o znanych temperaturach wrzenia, oznacza się na podstawie uzyskanego chromatogramu badanej frakcji jej rozkład temperatury destylacji - procent masy zebranego destylatu w funkcji temperatury wrzenia. Zakłada się tu liniową zależność wartości czasu retencji rozdzielanych związków od ich temperatury wrzenia. Uzyskaną krzywą destylacji można na podstawie współczynników przeliczyć na krzywą destylacji klasycznej – procent objętościowy zebranego destylatu w funkcji temperatury wrzenia. Jak podaje norma ASTM D 2887 [7] osiągnięcie pełnej zbieżności z destylacją klasyczną pod ciśnieniem atmosferycznym zgodną z ASTM D85 i próżniową zgodną z D1160 nie jest możliwe. Destylacja klasyczna charakteryzuje się zbyt małą „sprawnością”. Zgodność wyników SIMDIS uzyskuje się z metodą ASTM D2892 [2] – z kolumną destylacyjną o sprawności ok. 15 pól teoretycznych.

Wykorzystywane w SIMDIS detektory to detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID, ang. *Flame Ionization Detector*) lub (rzadziej) cieplnoprzewodnościowy (TCD, ang. *Thermal Conductivity Detector*). W przypadku wyznaczania rozkładu temperatury destylacji związków siarki w badanych materiałach, najczęściej stosowany jest detektor chemiluminescencji siarki (SCD, ang. *Sulfur Chemiluminescence Detector*). Jednocześnie rejestrację przebiegu destylacji symulowanej dla kilku pierwiastków jednocześnie zapewnia detektor emisji atomowej (AED, ang. *Atomic Emission Detector*).

Porównanie wyników uzyskiwanych obiema metodami (klasyczną i symulowaną destylacją) w wielu przypadkach wskazuje na pewne, a czasem nawet znaczne rozbieżności w kształcie krzywych destylacji oraz wyznaczonych temperaturach początku i końca destylacji. Związane jest to z oddziaływaniami analitów z fazą stacjonarną oraz zawartością w mieszaninie bardziej polarnych składników, które nie są eluowane zgodnie z temperaturą wrzenia względem n-parafin. Przy wysokim udziale związków polarnych w próbce, kształt krzywej destylacji SIMDIS wykazuje znaczne odchylenia od krzywej uzyskanej klasyczną destylacją [14-15]. Z tego powodu dla wielu mieszanin średnio i wysoko polarnych metoda SIMDIS nie jest stosowana i w wielu przypadkach pomimo dostępności aparatury do metody SIMDIS, wykonuje się klasyczną destylację. W celu sprawdzenia i re-kalibracji rozkładu temperatury destylacji wyznaczonych metodą SIMDIS stosuje się materiały referencyjne o znanym rozkładzie temperatury destylacji.

Kolumna, a przede wszystkim faza stacjonarna do GC stosowana w metodzie SIMDIS musi być stabilna w temperaturach 350-410°C, ponieważ w tej temperaturze eluowane są długołańcuchowe węglowodory wchodzące w skład cięższych frakcji naftowych, dla których m.in. wykonuje się krzywą destylacji. Obecnie stosowane kolumny kapilarne z ciekłą fazą stacjonarną (w kolumnach pakowanych ten problem był znacznie bardziej wyraźny) nie zapewniają dostatecznie wysokiej stabilności w końcowej temperaturze analizy, co skutkuje ujściem fazy stacjonarnej z kolumny (tzw. krwawienie kolumny ang. *column bleeding*). Jest to zjawisko niekorzystne. Obecne trendy na świecie, zmierzają w kierunku opracowania faz stacjonarnych stabilnych termicznie w temperaturach powyżej 350°C. Ma to wyeliminować występujące w metodzie SIMDIS niedoskonałości – ujście fazy stacjonarnej w końcowej temperaturze rozdzielania, związany z tym wzrost sygnału i spadek czułości detekcji wysokowrzęcych składników próbki oraz końcowej temperatury destylacji, a także zmiany wartości czasu retencji. Zmniejsza to również „żywość” kolumny i wymusza częstsze wymiany na nowe (w przypadku opcji „HT” – z przebiegiem do temperatury 410°C kolumnę wymienia się średnio co 150 analiz [15]). Ubocznie, w związku z wysoką temperaturą rozdzielania część chromatografowanych związków może ulegać rozkładowi termicznemu.

Obecnie stosowanym rozwiązaniem jest prowadzenie częstej rekaliibracji wartości czasu retencji substancji wzorcowych (n-parafin) oraz rejestrowanie przebiegu linii bazowej po zadozowaniu czystego rozpuszczalnika (tzw. „pusty przebieg”), a następnie odejmowanie sygnału od sygnału zarejestrowanego dla próbki. W przypadku analiz cięższych frakcji naftowych oraz ropy naftowej wymagana jest rejestracja pustego przebiegu przed każdą analizą. W przypadku elucji związków w temperaturze powyżej 350°C, zachodzi również częściowy ich rozkład termiczny. Problem stanowi, także niecałkowita elucja ciężkich związków obecnych w próbce ze względu na niską lotność oraz oddziaływania z fazą stacjonarną [15, 16]. W związku z występowaniem oddziaływań z fazą stacjonarną retencja substancji w zależności od ich polarności jest w pewnym stopniu zależna od tych oddziaływań. Stąd przed przystąpieniem do wykonywania analiz, należy sprawdzić wielkość odchylenia wyznaczonej krzywej destylacji dla tzw. oleju referencyjnego.

W związku z powyższym metoda SIMDIS jest mimo wszystko stosunkowo czasochłonna i kosztowna ze względu na konieczność częstej wymiany kolumn.

W niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastąpienia dotychczas stosowanych w metodzie SIMDIS kolumn, pustą rurką z topionej krzemionki (FST, ang. *Fused Silica Tubing*) o powierzchni dezaktywowanej grupami metylowymi. Opracowane rozwiązanie proponuje się określać akronimem EC-GC (ang. *Empty Column Gas Chromatography*).

METODYKA

Materiały:

- Mieszanina wzorcowa SIMDIS 2887 Extended - n-parafiny od C₅ – C₆₀ (AC Analytical Controls).
- Frakcje naftowe z destylacji próżniowej ropy naftowej (B-D) – otrzymane z Grupy LOTOS S.A.
- dwusiarczek węgla (>99% (GC), Fluka Analytical)

Aparatura:

SIMDIS – badania wykonano w Lotos LAB Sp. z o.o. (Grupa LOTOS S.A.)

- Chromatograf gazowy Hewlett Packard 5890 Series II,
- Oprogramowanie HP 3365 GC ChemStation

EC-GC:

- Chromatograf gazowy Perkin Elmer 8500,
- Oprogramowanie Turbochrom ver. 6.1.1

Przygotowanie roztworu wzorcowego i badanych próbek

Roztwór wzorcowych n-parafin oraz roztwory badanych materiałów sporządzono poprzez rozpuszczenie naważki w dwusiarczku węgla w stosunku masowym ok. 1:100.

Warunki analizy:

Próbki dozowano ręcznie za pomocą mikrostrzykawki w objętości 1 µl. Dla każdej z próbek wykonano dwie analizy.

SIMDIS:

- Gaz nośny: Hel 19 ml/min;
- Kolumna: SGE (BPX 1) 10 m x 0.53 mm x 0.9 µm;
Program temperatury: temperatura początkowa: 35°C, narost 10°C/min do 375°C, temperatura końcowa: 375°C utrzymywana 3 min;
- Dozownik on-column typu PTV (ang. *programmable temperature vaporization*): temperatura początkowa: 100°C, narost 70°C/min do 375°C, temperatura końcowa: 375°C; - Temperatura detektora FID: 375°C.

EC-GC:

- Gaz nośny: Hel 10 ml/min;
- Kolumna: pusta rurka z topionej krzemionki (FST, Restek), powierzchnia wewnętrzna dezaktywowana grupami metylowymi, 30,0 m x 0,32 mm (ID);
Program temperatury: temperatura początkowa: 35°C utrzymywana 10 minut, narost 4°C/min do 300°C, temperatura końcowa: 300°C utrzymywana 20 min;
- Dozownik typu Split/splitless, w trybie splitless: temperatura początkowa: 35°C utrzymywana 10 minut, narost 20°C/min do 300°C, temperatura końcowa: 300°C; - Temperatura detektora FID: 345°C.

Wyznaczenie krzywej destylacji:

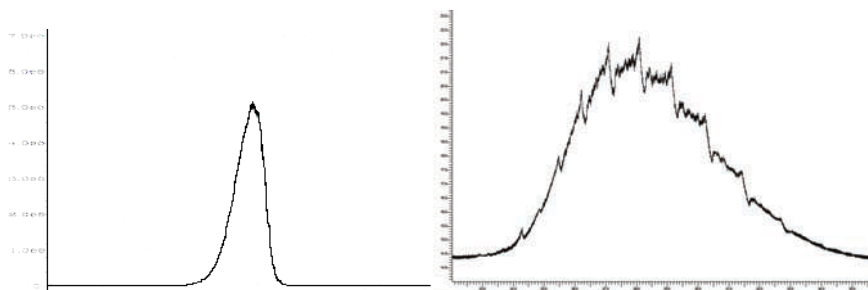
Przed analizą każdej z badanych frakcji, zarejestrowano tzw. pusty przebieg, tj. Dozowano czysty dwusiarczek węgla w identycznych warunkach chromatograficznych jak dla badanych materiałów naftowych.

Dla otrzymanych chromatogramów frakcji B-D wykonano kompensację tła, tj. od chromatogramu danej frakcji odjęto chromatogram zarejestrowany dla czystego rozpuszczalnika. Na podstawie uzyskanego chromatogramu wyznaczono krzywą destylacji - % masowy oddestylowanej próbki w funkcji temperatury destylacji.

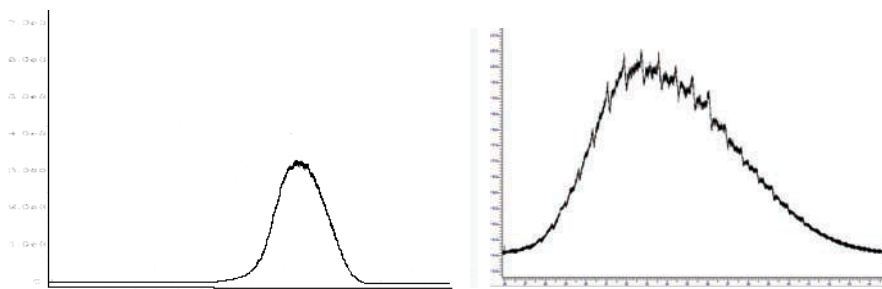
W celu wykonania krzywej destylacji, podzielono otrzymany pik chromatograficzny na części, tak aby każda część stanowiła 5% całego piku. W celu uzyskania zakresu od 5% do 95% pola powierzchni całego piku, dodawano do siebie kolejne części piku. Z chromatogramu odczytano wartości czasu retencji odpowiadające granicy każdej z części. Odczytano również wartość czasu retencji, w którym uzyskano 0,5% pola powierzchni piku – wartość ta odpowiada wartości początkowej temperatury destylacji (ang. *Initial boiling point* - IBP) oraz wartość czasu retencji, w którym uzyskano 99,5% wartości pola powierzchni piku – wartość ta odpowiada wartości końcowej temperatury destylacji (ang. *Final boiling point* - FBP). W celu wyznaczenia krzywej destylacji wykonano wykres zależności % pola powierzchni piku (poprzez sumowanie kolejnych powierzchni oraz podzielenie otrzymanych sum przez pole powierzchni piku, a następnie pomnożenie przez 100%) w funkcji temperatury wrzenia odpowiadającej wartości czasu retencji granicy odciętej części piku. Przeliczenie wartości czasu retencji na temperaturę wrzenia wykonano, poprzez interpolację temperatury wrzenia dla odczytanej wartości czasu retencji w oparciu o kalibrację zależności temperatury wrzenia wzorców n-parafin od wartości czasu retencji.

WYNIKI I DYSKUSJA

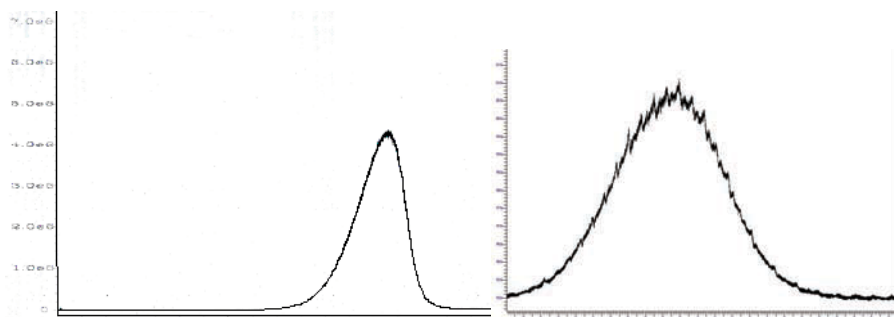
Na rysunkach 1-3 przedstawiono chromatogramy uzyskane odpowiednio metodą SIMDIS oraz EC-GC.



Rysunek 1. Chromatogramy frakcji B wykonane metodą SIMDIS (po lewej) i EC-GC (po prawej)



Rysunek 2. Chromatogramy frakcji C wykonane metodą SIMDIS (po lewej) i EC-GC (po prawej)



Rysunek 3. Chromatogramy frakcji D wykonane metodą SIMDIS (po lewej) i EC-GC (po prawej)

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie punktów krzywej destylacji frakcji B, C i D z destylacji próżniowej ropy naftowej. Dla każdej krzywej obliczono różnice w temperaturze destylacji pomiędzy SIMDIS a EC-GC dla każdego punktu krzywej.

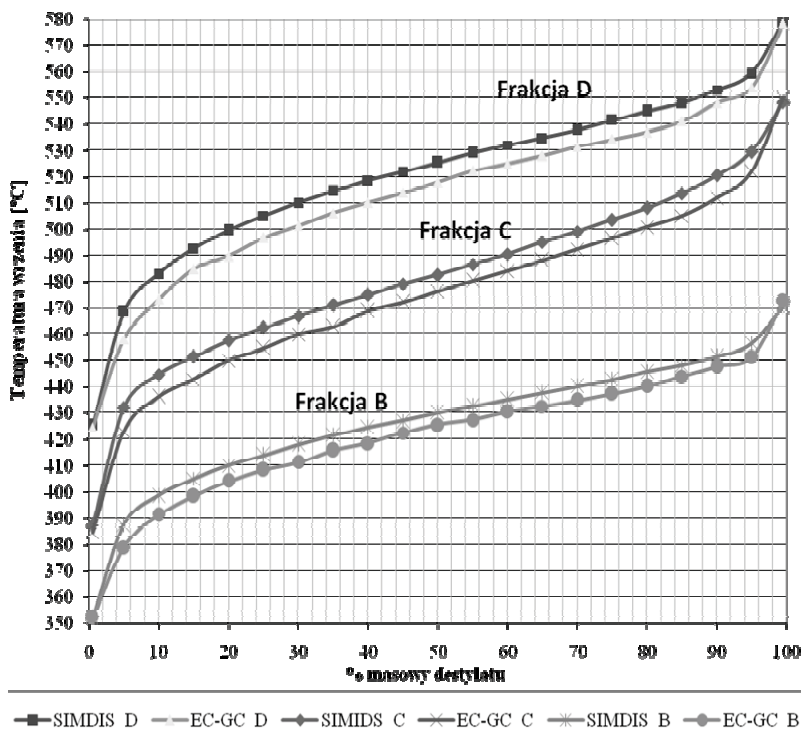
Jak wynika z tabeli 1, osiągnięto stosunkowo dużą zbierność wyników. Różnice wyznaczonej temperatury początku destylacji (IBP) wyniosły od 0,37 do 2°C, a temperatury końca destylacji (FBP) – od 0,9 do 2°C. Różnice temperatur destylacji dla poszczególnych interwałów procentu masowego wyniosły od 0,87 do 8,5°C (Fr. B), od 1,8 do 8,9°C (Fr. C) oraz od 0,9 do 10,4°C (Fr. D).

Tabela 1. Wyznaczone wartości procentu masowego destylatu w funkcji temperatury destylacji (wartości średnie, n=2) oraz różnica wyznaczonych temperatur

% mas. dest.	Frakcja B			Frakcja C			Frakcja D		
	SIMDIS Wg ASTM 2887E T _{SIMDIS}	EC-GC T _{EC-GC}	Różnica temp. ΔT	SI-MDIS Wg ASTM 2887E T _{SIMDIS}	EC-GC T _{EC-GC}	Różnica temp. ΔT	SI-MDIS Wg ASTM 2887E T _{SIMDIS}	EC-GC T _{EC-GC}	Różnica temp. ΔT
	[°C]	[°C]	ΔT	[°C]	[°C]	ΔT	[°C]	[°C]	ΔT
0,5 (IBP)	352,5	352,13	0,37	387,5	384,7	2,8	425,5	424,5	1
5	387,5	379	8,5	432	423,1	8,9	468,5	458,1	10,4
10	398,5	391,2	7,3	444,5	436,1	8,4	483	473,2	9,8
15	405	398,4	6,6	451,5	442,7	8,8	492,5	484,7	7,8
20	410	404,1	5,9	457,5	449,9	7,6	499,5	489,7	9,8
25	414	408,3	5,7	462,5	454,7	7,8	505	496,6	8,4
30	418	411,3	6,7	467	459,8	7,2	510	501,2	8,8
35	421,5	415,9	5,6	471	462,9	8,1	514,5	506	8,5
40	424,5	418,6	5,9	475	468,9	6,1	518,5	510	8,5
45	427	422,5	4,5	479	472	7	522	513,8	8,2
50	430	425,7	4,3	482,5	476,1	6,4	525,5	517,9	7,6
55	432,5	427,4	5,1	486,5	480,3	6,2	529	522,2	6,8
60	435	430,4	4,6	490,5	484	6,5	532	525	7
65	437,5	432,4	5,1	495	488,1	6,9	535	528	7
70	440	434,7	5,3	499	492,2	6,8	538	531,3	6,7
75	442,5	437,2	5,3	503,5	496,4	7,1	541,5	534,4	7,1
80	445,5	440,1	5,4	508	500,7	7,3	545	537	8
85	448	443,8	4,2	513,5	505	8,5	548	541,1	6,9
90	451,5	447,6	3,9	520,5	511,8	8,7	553	548	5
95	456,5	451,1	5,4	529,5	521,9	7,6	559,5	554	5,5
99,5 (FBP)	470,5	472,5	-2	548,5	550,3	-1,8	579	578,1	0,9

$$\Delta T = T_{\text{SIMDIS}} (\% \text{ masowy}_i) - T_{\text{ZR}} (\% \text{ masowy}_i)$$

Na podstawie danych z tabeli 1 wyznaczono graficzne krzywe destylacji przedstawione na poniższym rysunku 4.



Rysunek 4. Krzywe destylacji Frakcji B, C i D

Po wykonanych analizach porównano chromatogramy pustych przebiegów zarejestrowanych po analizie próbki każdej z frakcji. Nie stwierdzono wzrostu sygnału linii bazowej. Po zakończeniu analiz frakcji próbek naftowych, wykonano ponowną kalibrację wartości czasu retencji w funkcji temperatury wrzenia. Nie stwierdzono zmian wartości czasu retencji względem wykonanej uprzednio kalibracji.

Wykorzystanie pustej rurki z topionej krzemionki posiada wiele zalet wymienionych we wstępie do niniejszej pracy. Jedną z głównych zalet jest maksymalne ograniczenie oddziaływań rozdzielanych związków z fazą stacjonarną. Brak oddziaływań pozwala w maksymalny sposób uzależnić retencję składników próbki od ich temperatury wrzenia. Z tego powodu zastosowanie niniejszego rozwiązania posiada ograniczenia w postaci zbyt niskiej retencji niskowrzących substancji. Stąd w temperaturach początkowych, pozwalających na możliwie szybkie schłodzenie pieca chromatografu po analizie (bez stosowania czynników chłodzących typu dwutlenek węgla czy ciekły azot), tj. 35°C, zadowalające rozdzielanie osiągalne jest dla n-parafin o temperaturze wrzenia powyżej 151°C (n-nonan). W przypadku n-nonanu osiągnięto całkowite rozdzielanie (do podstawy) od dwusiarczku węgla – waru-

nek ten (powrót sygnału detektora po elucji rozpuszczalnika do poziomu linii bazowej) jest konieczny w przypadku wykonywania symulowanej destylacji.

W celu przedstawienia „efektywności” obniżenia temperatury elucji w EC-GC porównano (tabela 2) wartości uzyskiwane „typowo” w SIMDIS w wartościami temperatury elucji uzyskanymi z zastosowaniem warunków EC-GC.

Tabela 2. Porównanie temperatury elucji długołańcuchowych n-parafin dla trzech typów kolumn dedykowanych destylacji symulowanej

n-alkan	Temperatura elucji [°C]		
	Kolumna pakowana do SIMDIS* ^[17]	Kolumna kapilarna do SIMDIS** ^[17]	EC-GC***
C20	208	182	102
C24	242	215	110
C28	271	245	124
C32	298	274	150
C36	320	300	173
C40	340	320	192
C44	350	320	209

* Chromosorb P AW, 20"x1/8", 10% UCW-982, Program temp.: od -20°C do 350°C (utrzymywana 5 minut) 20°C/min, gaz nośny: hel, 30 ml/min,

** Petrocol 2887, 5,0 m x 0,53 mm ID x 0,5 µm, Program temp.: od -20°C do 320°C (utrzymywana 5 minut) 20°C/min, gaz nośny: azot, 6 ml/min,

*** Podano w części metodyka.

Jak wynika z tabeli 2, osiągane obniżenie temperatury elucji w przypadku EC-GC względem SIMDIS wynosi od 60°C dla eikozanu (n-C20) do 128°C dla tetrakontanu (n-C40). Stanowi to istotny aspekt praktyczny w przypadku rozdzielania wysokowrzących mieszanin. Przewiduje się, że EC-GC może znaleźć zastosowanie również w rozdzielaniu związków niestabilnych termicznie.

Oprócz zastosowań stricte „analitycznych”, technika EC-GC stanowi również wartość odnotowania, możliwe do wdrożenia „narzędzie” w skali semi-preparatywnej i preparatywnej. Warto uwagi, jest możliwość zastosowania kolumn pakowanych przy założeniach techniki EC-GC do preparatywnego wydzielania frakcji.

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono możliwość wykonywania symulacji destylacji z zastosowaniem pustej rurki z topionej krzemionki. Uzyskane rezultaty wskazują na duży potencjał EC-GC, zarówno do zastosowań analitycznych przedstawionych w pracy, jak również potencjalnie do zastosowań preparatywnych.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Zarządowi i pracownikom Lotos LAB Sp. z o.o. (Grupa LOTOS S.A.) za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

LITERATURA

1. ASTM D86: Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.
2. ASTM D2892: Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
3. ASTM D1160: Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.
4. Green L.E., Worman J.C.: Simulated Distillation of High Boiling Petroleum Fractions, *Anal. Chem.*, 37, 1620 (1965).
5. Green L.E., Schumauch L.J., Worman J.C.: Simulated Distillation by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, 36, 1512 (1964).
6. US Patent 4,786,475 (22.11.1988): Trestianu S., Manuri F., Saravalle C., *Equipment for the simulated distillation by means of gas chromatography with non vaporizing direct injection*.
7. ASTM D2887: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
8. ASTM D3710: Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography.
9. ASTM D5307: Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
10. ASTM D7096: Standard Test Method for Determination of the Boiling Range Distribution of Gasoline by Wide-Bore Capillary Gas Chromatography.
11. ASTM D6352: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography.
12. ASTM D7169: Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography.
13. ASTM D7213: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 to 615°C by Gas Chromatography.
14. Roussis S.G., Fitzgerald W.P.: Gas Chromatographic Simulated Distillation-Mass Spectrometry for the Determination of the Boiling Point Distributions of Crude Oils, *Anal. Chem.*, 72 (2000), 1400-1409.
15. Durand J.P., Bré A., Béboulène J.J., Ducrozet A., Carbonneaux S.: Improvement of Simulated Distillation Methods by Gas Chromatography in Routine Analysis, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 54 (1999), 431-438.

16. Reddy K.M., Wei B., Song C.: High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Today*, 43 (1998), 187-202.
17. Supelco Bulletin 864A: Simulated Distillation of Petroleum Products by Packed Column and Capillary Column GC.

