



采用配备新型火焰光度检测器的 Agilent 7890B 系列气相色谱仪分析柴油、馏分和原料

应用简报

石化行业

作者

Roger L Firor
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Rd
Wilmington, DE 19808

摘要

采用配备有新型高温火焰光度检测器 (FPD) 的 Agilent 7890B 系列气相色谱仪测定如循环油和催化裂化器原料等重质燃油和原油中苯并噻吩类化合物的硫化物分布。采用微板流路控制技术 (CFT) Deans Switch 配置将 HP-1 柱上分离的目标组分切到中等极性的 DB-17HT 柱上, 将淬灭降到最低并提高硫化物的分离度。对轻质循环油 (LCO) 和其它原油中的许多烷基二苯并噻吩类化合物进行了鉴定。



Agilent Technologies

前言

不同原油中硫的分布状况对于炼油业至关重要，因为需要相应调整和优化精炼过程以满足清洁燃油的要求。环境条例规定燃油和馏分中硫的含量要很低。了解二苯并噻吩类硫化物的分布情况也有助于氢化处理中的催化剂优化。7890B 系列气相色谱仪上的新型火焰光度检测器具有耐高温性能且检测灵敏度高，是定量分析混合原油如轻质循环油 (LCO) 中硫的一款理想、易用的工具。若想要获得最优化的氢化处理或氢化裂解条件，硫含量的详细情况至关重要，其中二苯并噻吩类化合物的分析对实现成品油中最低水平的硫尤其重要。它们包括二苯并噻吩、甲基 (C1) 取代二苯并噻吩化合物、二甲基 (C2) 二苯并噻吩化合物、C3 和 C4 二苯并噻吩化合物。为获得最佳结果，FPD 必须在 300 °C 以上运行。使用 CFT Deans Switch 系统截取苯并噻吩区段到中等极性的 30 m × 0.25 mm, 0.15 μm DB17 色谱柱上进一步分离，采用 FPD 进行检测。分离度的提高有助于减少由于与烃类共流出造成淬灭的可能性。

实验部分

图 1 展示了本实验所用系统的配置图。为尽可能减少复杂烃原油成分的共流出，我们使用 Deans Switch 技术将一维分离中选择的组分中心切割至中等极性色谱柱上进行二维分离。尽管这种方法不能完全消除共流出，但会使共流出数量显著减少，从而更好地进行硫分布测定。当与烃类共流出时，FPD 会出现淬灭效应。新型的 FPD+ 具有优异的检测灵敏度，每秒可检测到 2.5 pg 硫。

根据如图 1 所示的配置，烃燃油或原油如柴油和 LCO 将完全流出。但重质原油进样后，在本实验所采用的色谱柱和温度条件下不会使样品完全流出。可以使用具有薄固定相的内径为 0.53 mm 短色谱柱，但分离不会很完全，并且在二苯并噻吩类化合物目标沸点范围内，淬灭效应会很严重。与许多吹扫型 CFT 装置一样，Deans Switch 也可以进行反吹，使重质原油进样时不会损坏通常配置中使用的更高分离度色谱柱组合。分析瓦斯原油时使用反吹

方法。在温度程序分流进样模式下，使用多模式进样口 (MMI) 引入样品。该进样口也非常适用于反吹方法。

非反吹和反吹方法的典型参数分别列于表 1 和 2。

配备 FPD+ 的 Agilent 7890B 系列 GC Deans 配置

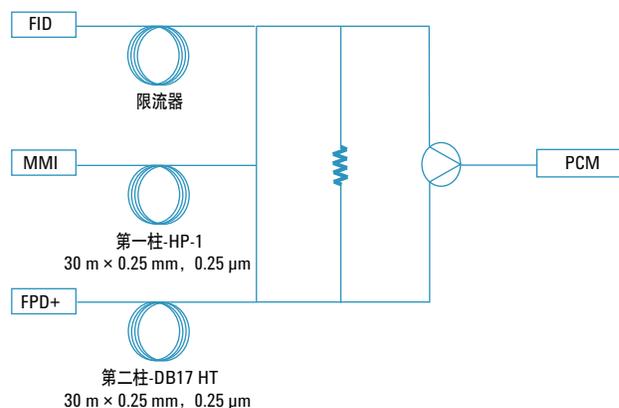


图 1. 配备 Deans Switch 的 FPD + 系统

表 1. 系统参数

气相色谱	Agilent 7890B 系列 GC
进样口	多模式进样口 (MMI)
MMI 程序	以 50 °C/min 由 250 °C (0 minutes) (保持 0 min) 升到 350 °C
分流比	可变，在 25–150 比 1 之间
ALS	7693A, 1 μL
柱温程序	以 10 °C/min 由 40 °C (保持 0 min) 升到 250 °C (保持 10 min)，然后以 15 °C/min 升至 350 °C (保持 10 min)
MMI	1.25 mL/min 恒流，40 °C 时压力为 28.3 psi
PCM A-1	2.20 mL/min 恒流，20.7 psi
FPD+	传输线，325 °C 到 360 °C 发射区，150 °C 氢气 60 mL/min， 空气 60 mL/min， 辅助气 60 mL/min
FPD 模式	恒定辅助气+燃油
FPD 数据传输率	5 Hz
色谱柱 1	30 m × 0.25 mm, 0.25 μm HP-1
色谱柱 2	30 m × 0.25 mm, 0.25 μm DB17-HT
Deans 切割窗口	18 - 24 minutes， 20 - 24 minutes，多种

表 2. 典型反吹方法的参数, 未列出的参数同表 1

色谱柱 1 的流量程序 (MMI)	1.25 mL/min 保持 27 min, 然后由 100 mL/min 转换到 - 3.6 mL/min
色谱柱 2 的流量程序 (PCM A-1)	2.2 mL/min 保持 27 min, 然后由 100 mL/min 转换到 4 mL/min
Deans 切割窗口	23 - 25 min, 25 - 26 min, 多种
硫标准品	烷基二苯并噻吩类化合物

结果与讨论

该 FPD 经过重新设计, 可在更高温度下运行。使用两区加热配置, 发射区和传输线温度相互独立。这两个区域间的热隔离可使传输线在 400 °C 下操作, 同时发射区保持在最佳的 150 °C 下。这使分析重质原油和馏分成为可能。采用安捷伦专利工艺对传输线进行去活处理, 使之具有优良的情性, 这对于避免硫化物被传输线内壁吸附或与之反应非常关键。

本实验分析的燃油和馏分包括运输 (公路) 柴油、LCO 和裂解瓦斯油。在加氢脱硫 (HDS) 反应中, 二苯并噻吩类化合物的反应性差异很大, 引起工艺工程师们对这些化合物分布的极大兴趣。该信息有助于工艺优化和成品油中最终硫含量水平的验证。结果是从柴油开始按照样品终沸点依次列出, 最后列出的是终沸点超过 540 °C 的瓦斯油。

Deans Switch 在另一种与传统二维分离相似的模式下操作。通常, 采用一个非常窄的切割窗口在第二根色谱柱上从复杂干扰化合物基质中分离单个化合物。在本实验中, 通常使用数分钟的宽切割窗口来转移一组或一类化合物到第二根色谱柱上。这有赖于第一维和第二维色谱柱从烃类化合物中分离硫化物的总选择性。一些烃类化合物的共流出不可避免, 因此一些烃可能会淬灭硫的发光。通过分析单独纯标准品得到的保留时间来对化合物进行鉴定。硫标准品购自挪威的 Chiron AS 公司。

公路柴油

在美国, 当前公路柴油总的最大含硫浓度规定是 15 ppm。不同二苯并噻吩类化合物可能含有相当数量的硫化物。为 4, 6-二甲基二苯并噻吩 (以重量计含硫 15.1%) 构建了校准曲线, 它是最突出的硫化物品种。由于活性 S₂ 化合物的发光, FPD 显示了二次响应。以 4, 6-二甲基二苯并噻吩峰面积的平方根对其浓度 (ppm) 进行线性回归, 见图 2。

图 3 展示了从 18 到 24 min 的 C2 和 C3 二苯并噻吩化合物通过 Deans 中心切割的分析结果。公路柴油中大部分残留的硫都是这些化合物。较早的切割区段中未发现任何明显的硫化物。基于 4, 6-DM DBT 校准曲线, 该区段的硫含量大约是 1.5 ppm。柴油中的硫分布已通过多种技术进行了广泛研究 [1]。

轻质循环油

下面, 我们考察了轻质循环油。我们选择了经过不同处理过程的两个样品, 因此, 预计会展示不同的硫含量水平和化合物分布。针对两种样品使用的切割窗口均为 18-24 min, 应可以捕获大多数二苯并噻吩类化合物。第一个样品, LC01, 展现了一种复杂的分布, 其中主要为二苯并噻吩和 4-甲基二苯并噻吩。FID 和 FPD+ 检测的色谱图分别见图 4A 和 4B。第二个样品, LC02, 如图 5 所示, 主要包含二苯并噻吩和 4-甲基二苯并噻吩。循环油中多种硫化物的形成已有广泛研究 [2,3]。

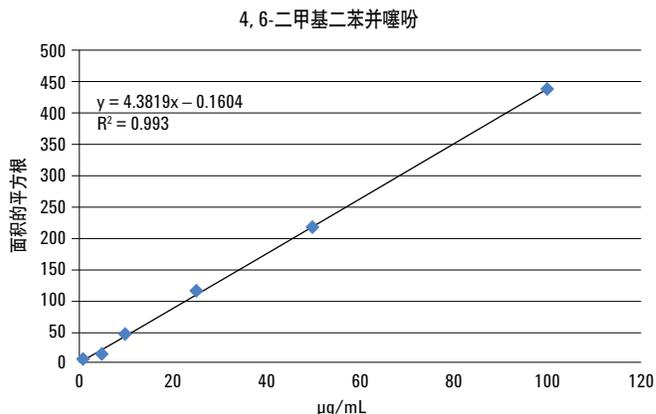


图 2. 1 - 100 ppm 4, 6-二甲基二苯并噻吩的校准曲线。分流比为 25:1。

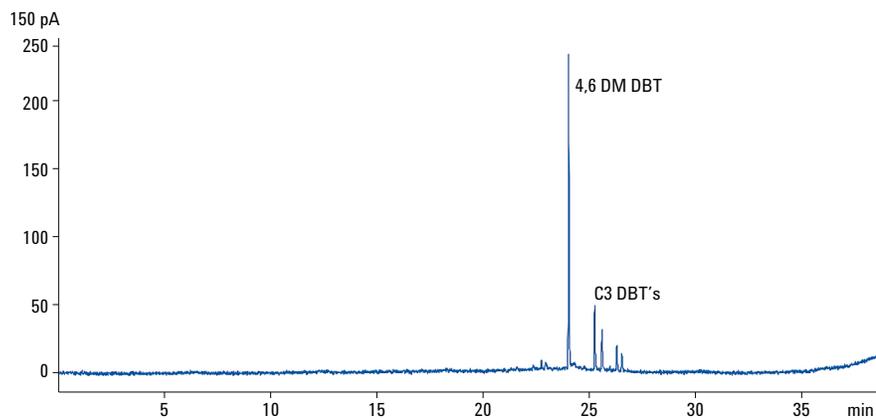


图 3. 公路柴油。Deans 切割 18 - 24 min。传输线温度: 325 °C, FPD 发射区温度: 150 °C

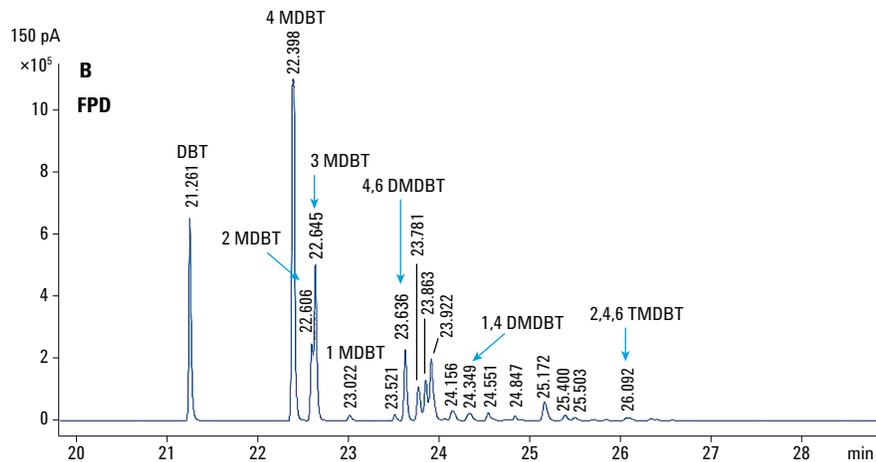
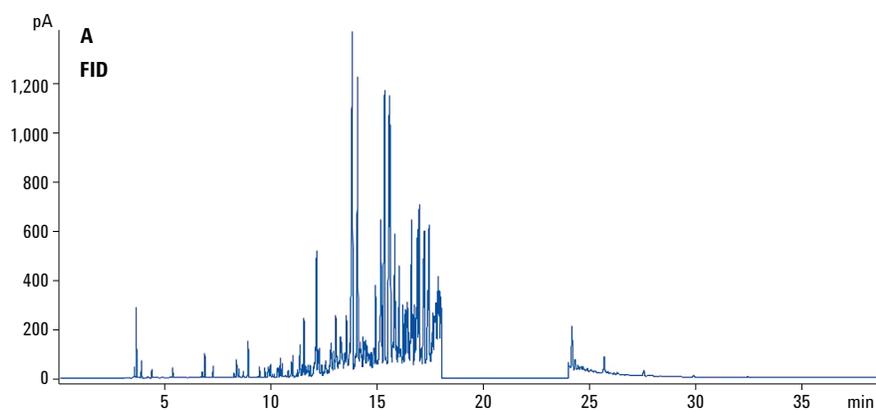


图 4. 采用 CFT Deans Switch 系统和 Agilent 7890B 系列 GC FPD 分析 LC01 中的取代二苯并噻吩类化合物。传输线温度: 350 °C, FPD 发射区温度: 150 °C。色谱柱 1: 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm HP-1ms, 色谱柱 2: 30 m × 0.25 mm, 0.15 μm DB-17HT。Deans 切割 18 - 24 min。

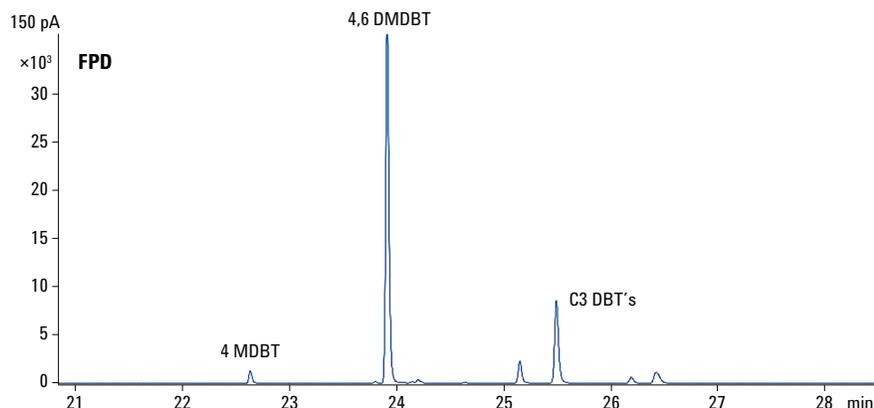


图 5. 样品 LC02 的 FPD 色谱图，展示了较低浓度水平的二苯并噻吩类化合物。Deans 切割：18 - 24 min

裂解瓦斯油

对于许多 CFT 装置如吹扫三通管和吹扫分流器，Deans Switch 可在反吹模式下运行。因此，在单次分析中可联用 Deans 中心切割和反吹。开发的包含这两种特征的 GC 方法 允许总碳数超过 50 的原油的进样。瓦斯油进样前首先按 5:1 的比例用甲苯稀释。通常，在 C30 或以下时程序启动反吹操作，保护色谱柱组合并避免长时间运行或高温烘烤。图 6 的 FID 色谱图说明了中心切割及反吹的时间安排。FCC 原料，如所使用的样品，包含相当数量的硫

并且呈现较高分子量硫化物的分布非常复杂，尤其是在中心切割选择的沸点范围内。这一点可在图 7 上明显展示出来。萘并苯噻吩类化合物也可能在这部分存在。鉴于共流出的可能性增大，淬灭在这个范围内更容易发生。当然，如图 8 所示，许多化合物可以通过保留时间进行鉴定，其中心切割时间是 20-24 min。这种分布对于研究烷基取代导致的立体阻碍效应很有帮助 [4]。

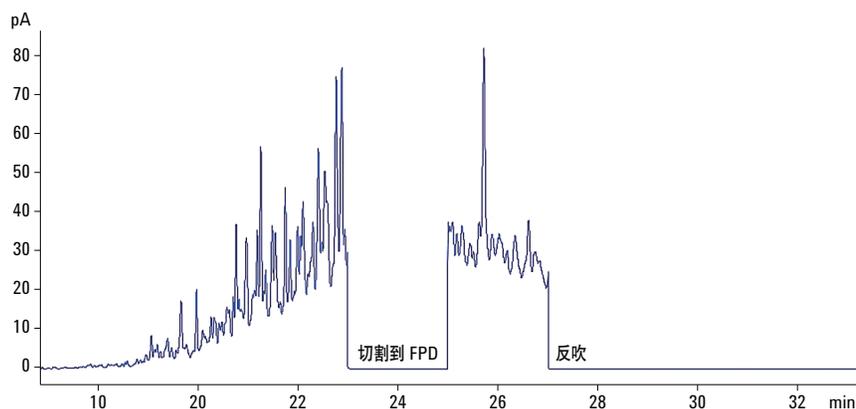


图 6. 裂解瓦斯油的 FID 色谱图。清晰可见 23 - 25 min 的 Deans 切割和 27 min 开始的反吹

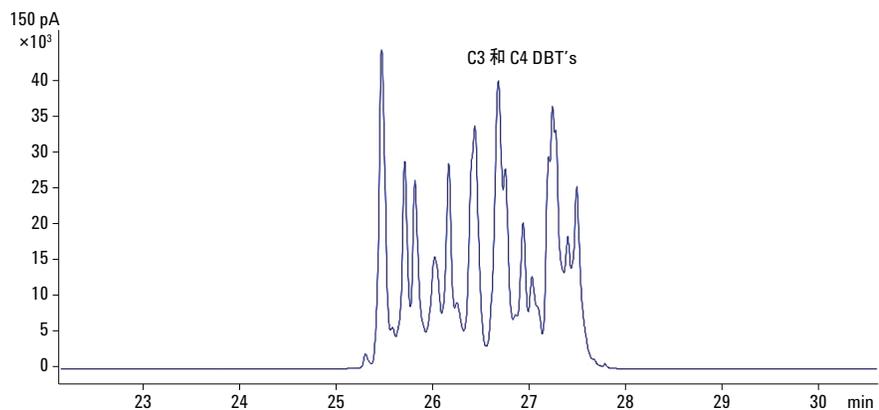


图 7. FPD 23 - 25 min 的中心切割展示了 C3 和 C4 烷基二苯并噻吩类化合物的分布。FPD 温度: 360 °C

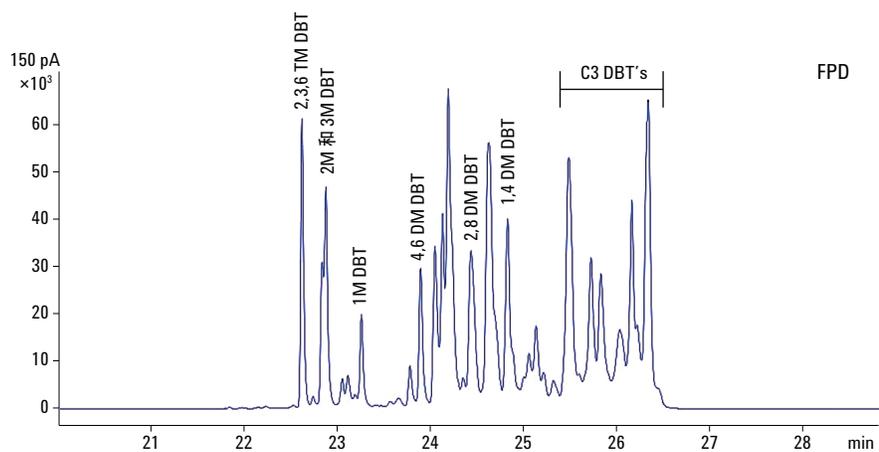


图 8. FPD 20 - 24 min 的中心切割展示了 C2 和 C3 烷基二苯并噻吩类化合物的分布

结论

Agilent 7890B 系列 GC 上新型的火焰光度检测器可在 400 °C 下运行，拓展了其应用范围，尤其是在燃油、蒸馏液和原油中硫的分析上。为了最大化选择性并最小化共流出，采用了一个二维分离系统。从非极性的 HP-1 或 DB-1 色谱柱中心切割到中等极性的 DB-17HT 色谱柱。当然，也可以按需使用其它色谱柱组合。CFT 允许在反吹模式中使用 Deans Switch。使用带 Deans Switch 的反吹可实现碳数超过 C50 的重质蒸馏液和原油的分析，并且在 350 °C 以上运行不损害色谱柱组合。而且，反吹掉重质馏分还可以保持短的分析运行时间。该系统可成功测定多种蒸馏液、燃油和原油中烷基二苯并噻吩类化合物的分布状况。

参考文献

1. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 218-222.
2. S. Shin, H. Yang, K. Sakanishi, I. Mochida, D. Grudoski, J. Shinn, "Inhibition and Deactivation in Staged Hydrodenitrogenation and Hydrodesulfurization of Medium Cycle Oil over NiMoS/Al₂O₃ Catalyst", *Applied Catalysis A: General* 205, 2001, 101-108
3. V. Thakkar, S. Abdo, V. Gembicki, J. Mc Gehee, "LCO Upgrading, A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns", UOP LLC, Des Plaines, Ill, 2005.
4. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, "Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2487-2494.

如需更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

©安捷伦科技（中国）有限公司，2013

中国印刷

2013年1月28日

5991-1752CHCN



Agilent Technologies