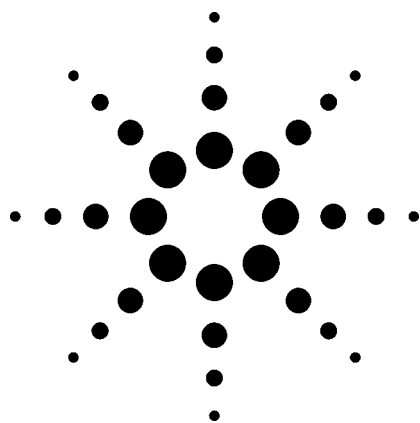




Agilent 6890N GC 模拟蒸馏系统用于 ASTM D2887 方法 应用

石油

作者

ChunXiao Wang
Agilent Technologies (Shanghai) Co., Ltd.
412 YingLun Road
Waigaoqiao Free Trade Zone
Shanghai 200131
P.R. China

Roger Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

用于炼厂加工质量控制和监测的安捷伦模拟蒸馏 (SIMDIS) 系统是采用一台 6890N 气相色谱仪 (GC)，配置特别为模拟蒸馏设计的高温、程序升温汽化 (HT PTV) 进样口。模拟蒸馏软件与安捷伦色谱化学工作站相结合，提供了一个方便使用的模拟蒸馏解决方案。该系统能快速测定石油产品的馏程分布以及石油产品的温度切割点。本文详细介绍 ASTM D2887 模拟蒸馏系统。ASTM D2887 方法适用于初馏点高于 55 °C，终馏点低于 538 °C 的石油产品和馏分。

前言

石油馏分馏程分布是其原料组成和石油加工过程的反映。沸点 (BP) 测定可以用物理蒸馏和模拟蒸馏这两种方法。物理蒸馏费时且操作复杂，从而使重复性和重现性要求范围较宽。相比之下，模拟蒸馏则可以精确而快速地测定石油馏分的沸点分布。

ASTM D2887 广泛用于炼油行业 [1]。可以测定终馏点小于等于 538 °C 的石油产品及馏分的沸点分布。Agilent SIMDIS 系统提供了经济而简便的整套方案以完成 ASTM D2887 方法。

实验

SIMDIS 系统使用带电子气路控制 (EPC) 的 Agilent 6890N GC，配置氢火焰离子化检测器 (FID) 和 10 m x 530 μ m x 2.65 μ m 的 DB-1 毛细管柱。Agilent 7683B 自动液体进样器，用 SGE 0.5 μ L 微量注射器或 Agilent 5 μ L 注射器将样品导入 JAS UNIS 3100 型高温、空气冷却 PTV 进样口 (HT PTV)。通过运行一系列正构烷烃从 C5 到 C44 (Supelco 部件号 500658) 或 C5 到 C40 (Agilent 部件号 5080-8716) 建立各正构烷烃的沸点 (BP) 和保留时间 (RT) 的关系。



Agilent Technologies

高温 PTV 进样口

高温 PTV 进样口(由 JAS 开发)，能够将样品无歧视地有效转移到色谱柱中。它通过管路上缠绕的线圈进行加热，以达到优化的温度梯度。低质量设计可以实现迅速加热/冷却，只需用 GC 进样口的风扇就能进行快速冷却。对于模拟蒸馏应用来说，进样口应以分流/热进样模式工作。Agilent 7683B 系列自动进样器采用快速进样模式，其控制及参数设定都可以通过工作站来完成。通常样品导入时进样口的温度迅速升高，保持在最高程序温度数分钟后，冷却到（非控制的）初始温度，所有这些都发生在色谱运行的前半程，高程序升温速率 400 – 500 °C/分钟可用于热稳定的分析物，如模拟蒸馏。

典型的 D2887 色谱条件列于表 1。

模拟蒸馏 (SIMDIS) 分析全过程包括空白分析（用于扣除基线）、沸点校正（C5 – C40 或 C5 – C44）、验证（ASTM 参考柴油 No.1）和样品分析。这些分析可以通过色谱化学工作站与 SIMDIS 软件自动进行。

SIMDIS 软件

SIMDIS 应用软件可以单独使用，也可以作为化学工作站的后运行程序被自动执行。该软件包括一些功能性模块：Browse（浏览）、Setup（设置）、SimDis、Report（报告）和 Automation（自动执行）等。每个模块分别能提供以下功能：快速浏览数据文件、设置模拟蒸馏参数、进行模拟蒸馏计算、定制报告和自动跟踪文件（当自动分析时）。

SIMDIS 模块提供几种基线处理的方式以消除非自然因素的影响，如溶剂峰以及来自于基线的影响，从而可以优化模拟蒸馏分析，然后保存这些参数，用于以后的样品分析。参数选择和计算功能位于菜单左侧，如图 1 所示。图标 – 初馏、终馏、初馏点 (IBP) 和终馏点 (FBP)（位于菜单左上）可通过点击使其在原始信号上显示或不显示。

表 1. 气相色谱条件

PTV 温度程序	1) 以 500 °C/min (4 min) 从 300 °C 升温至 400 °C，以 200 °C/min 降至 300 °C 2) 以 200 °C/min (4 min) 从 225 °C 升温至 400 °C，以 100 °C/min 降至 225 °C 3) 350 °C (恒温)
分流比	2:1
进样体积	0.05 µL 到 0.1 µL
衬管	HT PTV SimDis 衬管
色谱柱	DB-1, 10 m x 530 µm x 2.65 µm (部件号: 125-10HB) 或 DB-2887 (部件号: 125-2814)
柱流量 (He)	14 mL/min, 恒流模式
FID 温度	350 °C
H ₂ 流量	40 mL/min
空气流量	450 mL/min
尾吹 (N ₂)	45 mL/min
色谱柱温度	以 20 °C/min 从 40 °C 升温至 350 °C，保持 8 min
数据采集速率	通常 5 Hz

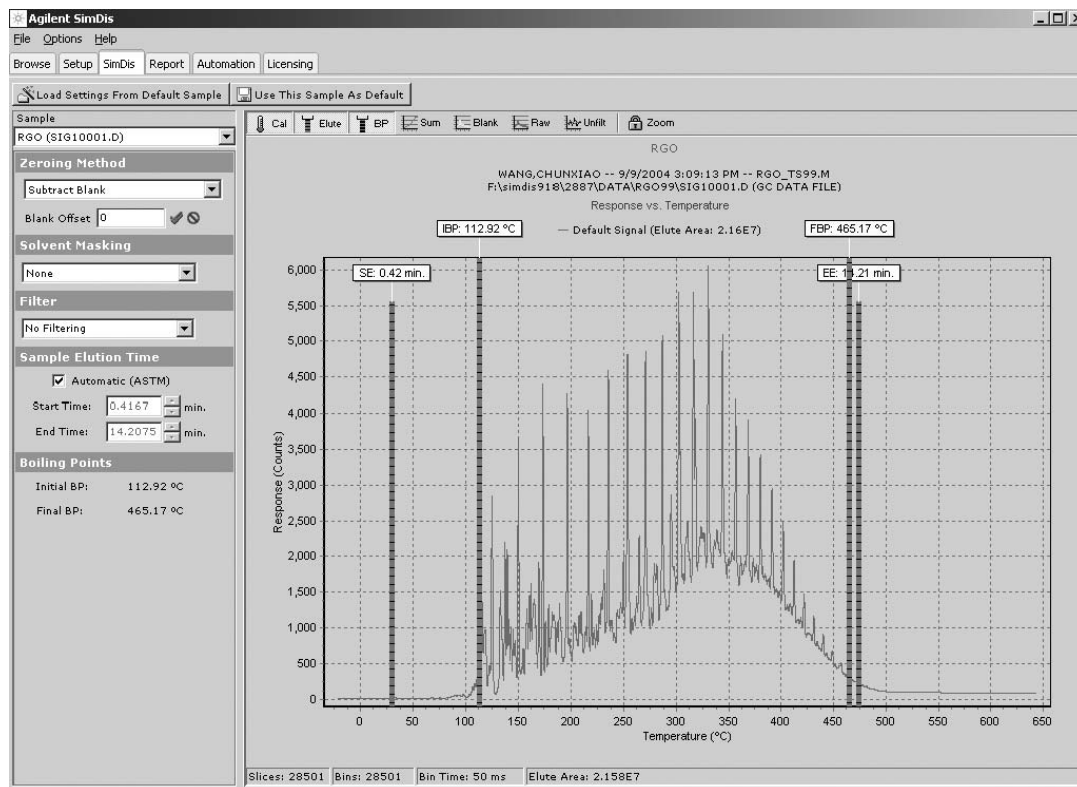


图 1. SIMDIS 分析 Setup (设置) 窗显示初馏点 (IBP) 和终馏点 (FBP) 值

SIMDIS 软件报告表提供了几种不同的报告选择，可以通过单击鼠标选择。报告列表列出了可以选择的报告格式和数据输出模式，例如“校正报告”、“工程报告”、“完全百分产率”、“标准温度切割”、“定制温度切割”，以及“D2887 与 D86 的相关性”。图 2a 和 2b 分别显示了签字报告和定制温度切割报告。

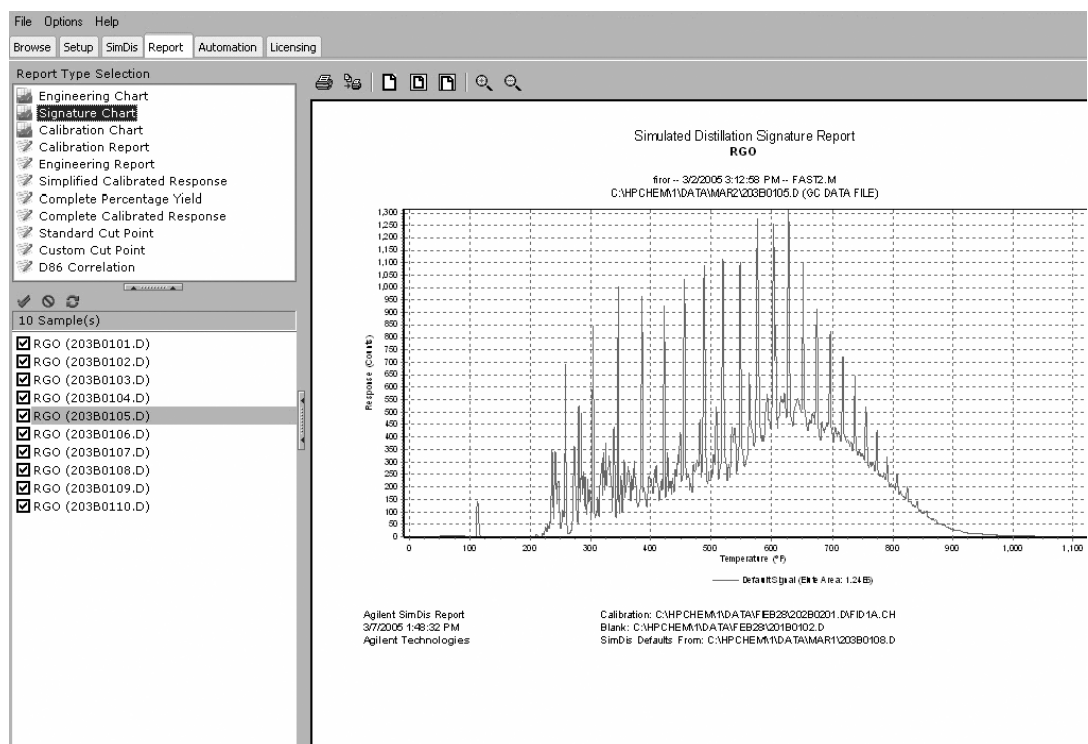


图 2a. 参考柴油 (RGO) 的签字报告

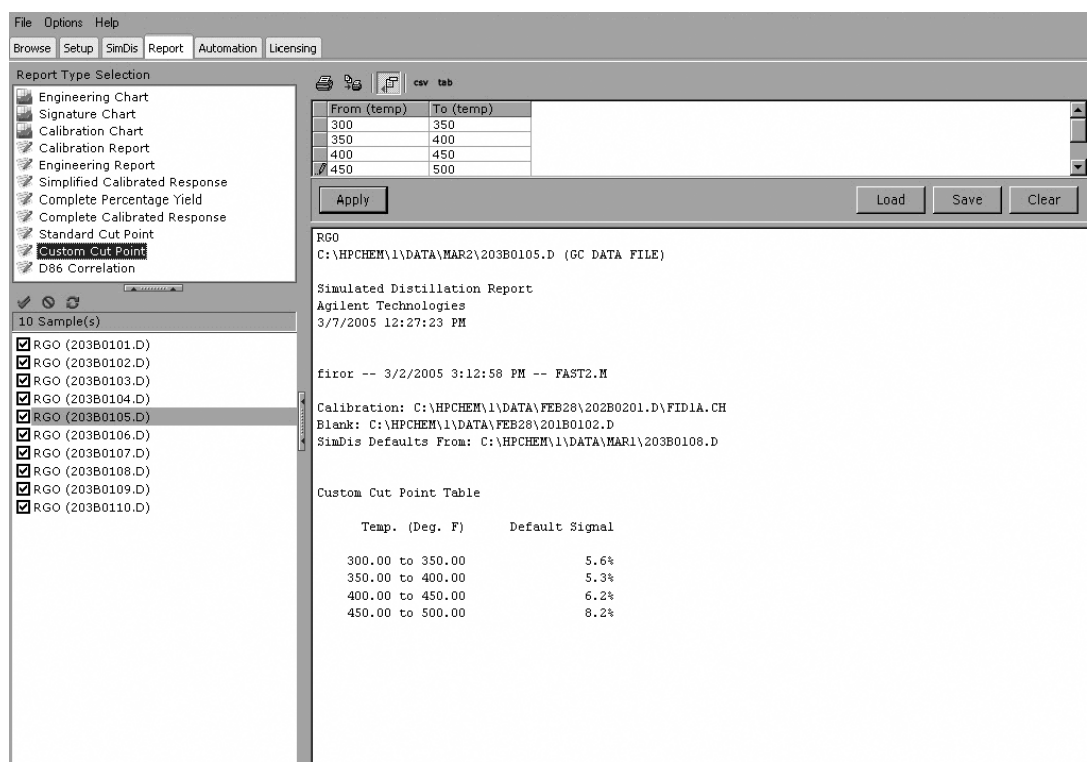


图 2b. 报告窗口显示定制温度切割表

结果和讨论

空白分析

空白分析通常有两类不进样品和进纯溶剂样品（用于稀释样品）。空白分析所用的方法和样品及校正所用方法一致。当样品粘度高、含蜡，或需要降低浓度时，需要稀释，常用的溶剂是二硫化碳（ CS_2 ）。这时运行纯溶剂作为样品分析要减去的空白。空白分析除了可以进行基线补偿如柱流失外，还可检查是否有因前面过量进样而出现的交叉污染。图 3 是两次连续空白分析的图谱叠加。进行多次空白分析直到图谱能够高度重叠，表明系统已经稳定，可以进行样品分析。图 4 用软件显示了一个正确的校正/ CS_2 空白设置实例（下框内为空白）。

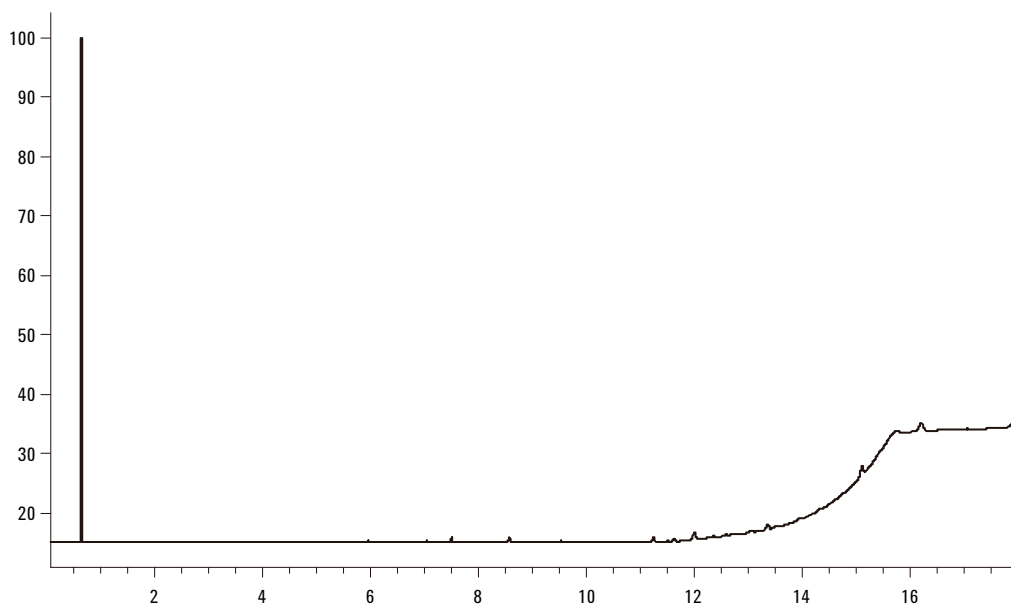


图 3. 两次连续空白分析显示稳定的基线图谱

校正

运行含一系列正构烷烃（C5 到 C40 或 C5 到 C44）沸点校正混合物，首先通过化学工作站校正表功能建立沸点（BP）和保留时间（RT）之间的关系。SIMDIS 软件也具有校正表编辑功能，如加减色谱峰、定义/更改碳数，所有这些都可以用鼠标完成。图 4

显示了一个完整沸点校正（C5 到 C40）实例（上框）。第二个例子（C5–C44）使用的是 Sulpelco 校正混合物（部件号 500658），见图 5。

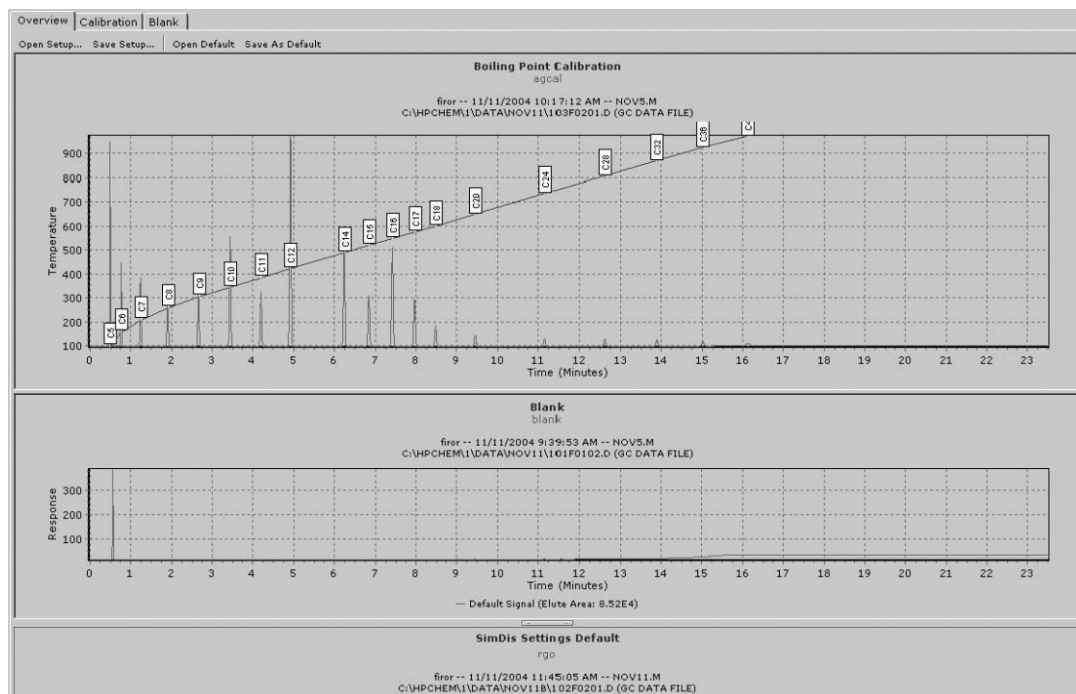


图 4. Calibration/Overview 窗口显示用于 SIMDIS 计算的校正和空白分析谱图

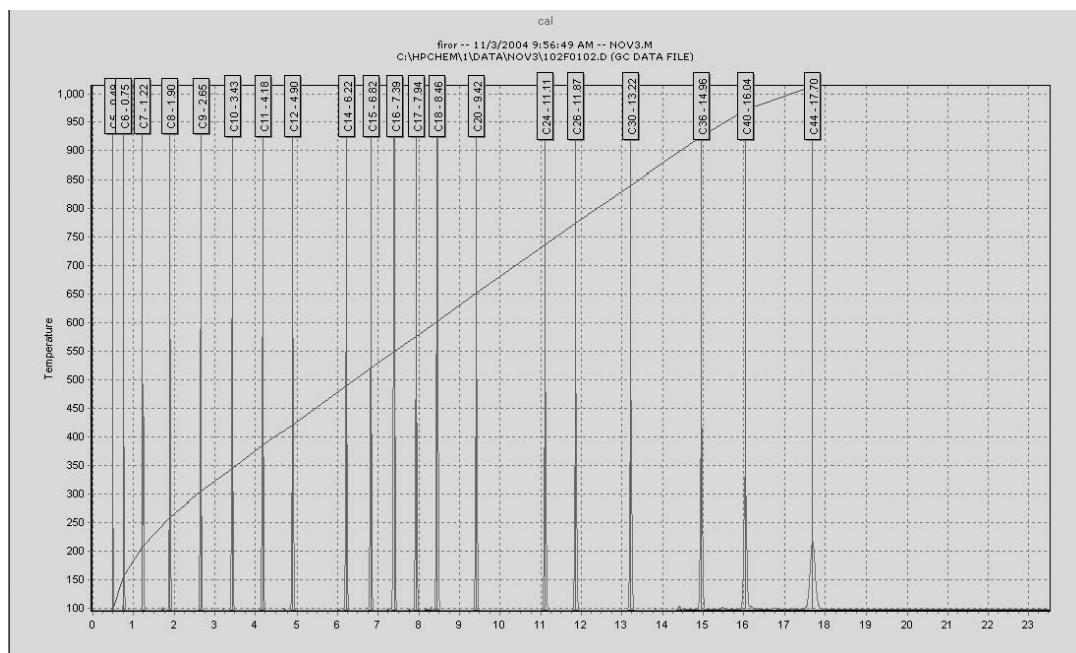


图 5. Calibration 窗口显示 C5 至 C44 峰的碳数定义

RG0 分析

ASTM D2887 方法要求进行参考油 (RGO) 样品分析, 以验证整个系统包括色谱系统和计算公式。

图 6 显示了一个典型 D2887 分析 RGO 和空白色谱图的叠加。表 2 显示了五次 RGO 分析的结果。数据说明测定的 BP 值满足 ASTM D2887 方法的要求。

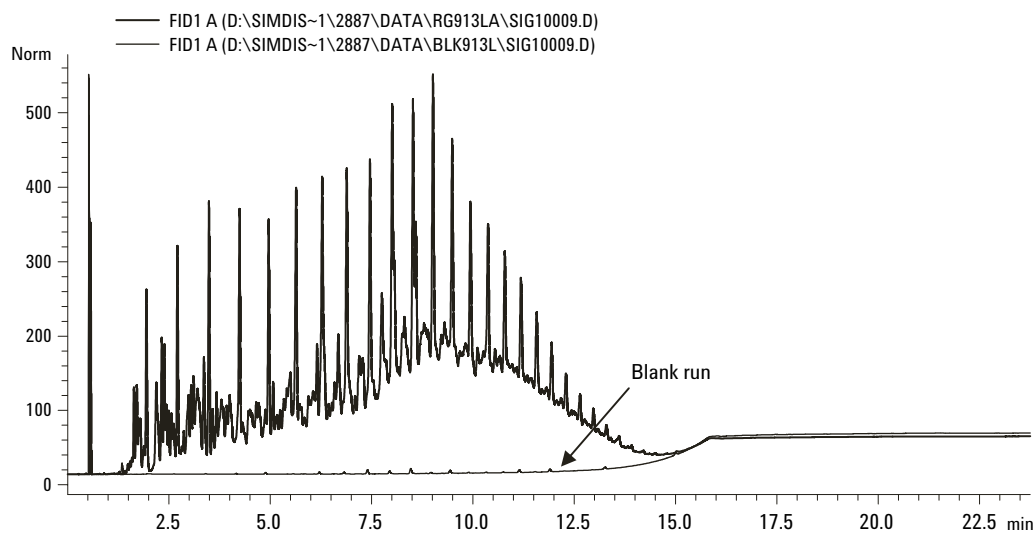


图 6. RGO 和 CS₂ 空白色谱图叠加
样品: ASTM RGO No. 1, 进样体积: 0.01 μ L (未稀释), GC 条件列于表 1

表 2. RGO 样品结果用 °C 表示

ASTM D2887 值			测定值	
OFF%	BP	允许偏差	BP	偏差
IBP	115	7.6	113.3	1.7
10	176	4.1	177.8	-1.8
20	224	4.9	227.2	-3.2
30	259	4.7	262.8	-3.8
40	289	4.3	292.2	-3.2
50	312	4.3	314.4	-2.4
60	332	4.3	332.8	-0.8
70	354	4.3	355.6	-1.6
80	378	4.3	379.4	-1.4
90	407	4.3	409.4	-2.4
FBP	475	11.8	466.7	8.3

图 7 是十次 RGO 连续分析的色谱图叠加。可以看出在整个运行时间内每次分析之间的偏差很小，表明系统具有良好性能（包括进样器、注射器、进样口、色谱柱和检测器）。

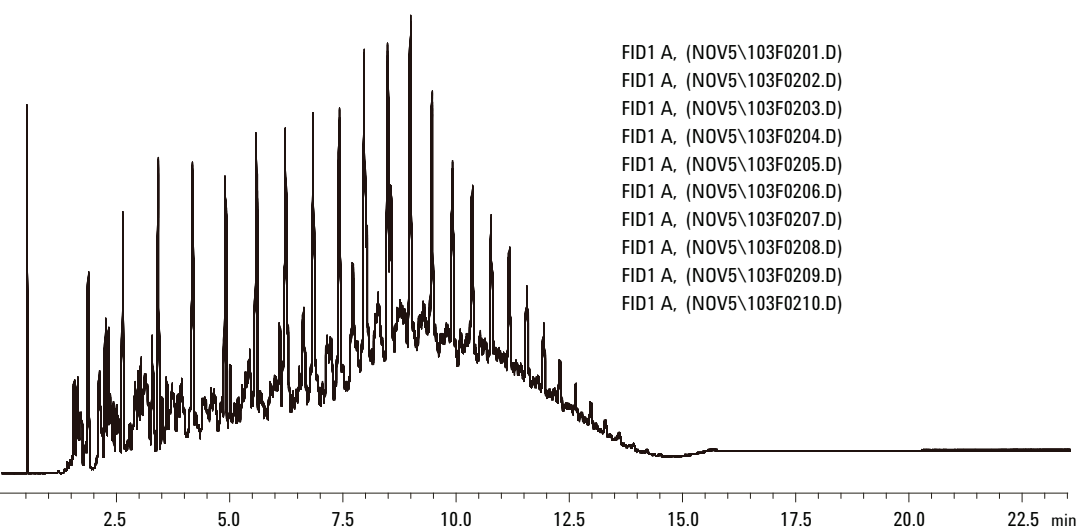


图 7. RGO 10 次连续分析叠加。在整个色谱图中任何面积切片每次分析之间的变异小于 3%

RGO 分析的工程报告格式实例见图 8。报告包含用于计算结果的空白和校正信息。

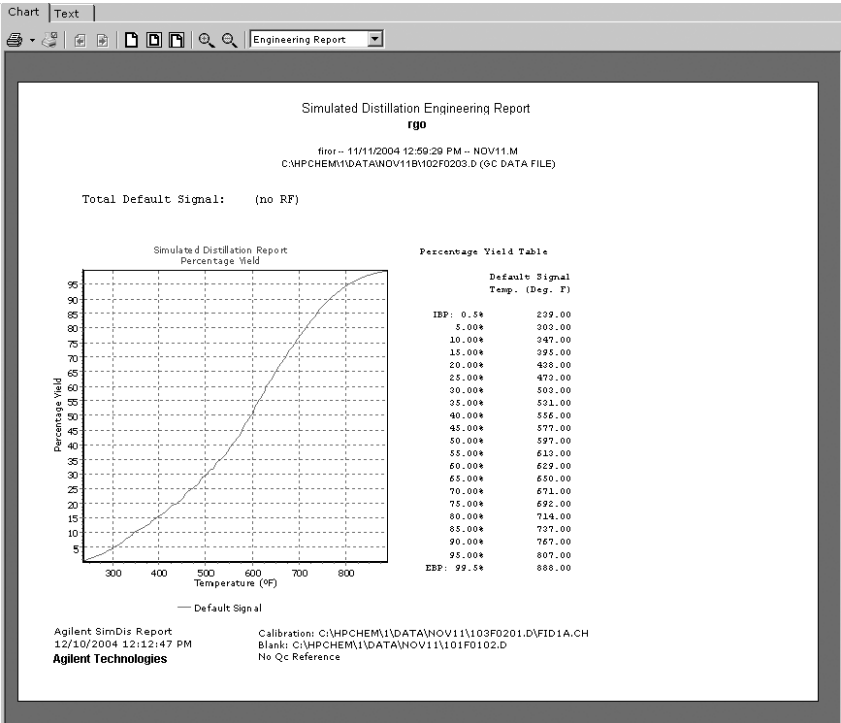


图 8. RGO 样品的工程报告

裂化柴油

图 9 显示了 5 次裂化柴油模拟蒸馏分析的色谱图叠加。色谱图的重叠可以说明可靠而重复的结果。计算结果见表 3。

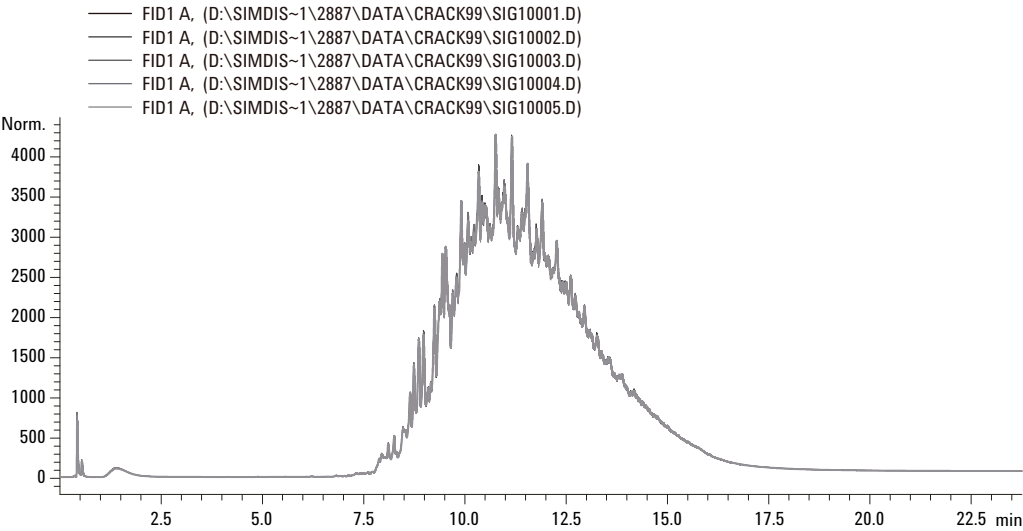


图 9. 裂化柴油分析 5 次的叠加色谱图
进样体积: 0.1 μ L (用 CS₂ 4:1 稀释), GC 条件列于表 1

表 3. 裂化柴油分析结果 (用 °C 表示)

沸点测定值												
OFF%	BP °C											SD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	
IBP	297	297	298	298	299	298	298	298	298	297	297	0.2
10	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	344	0
20	360	361	361	361	361	361	361	361	361	361	360	0.1
30	373	373	373	373	373	373	373	373	373	373	373	0
40	384	385	385	385	385	385	385	385	386	386	385	0.1
50	397	397	397	397	397	397	397	397	398	398	397	0.1
60	410	411	411	411	411	411	411	411	411	411	411	0.1
65	417	417	417	417	417	417	417	417	418	417	417	0.1
70	424	424	424	424	424	424	424	424	425	425	424	0.1
80	442	442	442	442	442	442	442	442	443	442	442	0.1
90	467	468	468	468	468	468	468	468	469	468	468	0.1
FBP	516	516	517	516	516	517	515	516	517	519	517	0.2

结论

了解石油馏分和催化裂化原料的沸点分布，可以优化炼油加工过程，确保终产品质量。模拟蒸馏提供快速、可靠的技术用于测定沸点分布。Agilent SIMDIS 系统包括一台 6890N GC，配置 HT PTV 进样口、FID、化学工作站和模拟蒸馏应用软件，可以按照 ASTM D2887 方法快速而简便地进行模拟蒸馏分析。该系统 and 软件还可以用于 ASTM 推荐方法 D2887x（扩展 D2887）和 D6352（高温模拟蒸馏）。后两种方法将在另一篇应用报告中介绍 [2]。

6890N 选件 651 包括模拟蒸馏硬件和软件以及用 RGO 进行性能验证。

参考文献

1. ASTM D2887-97a, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography", Annual Book of Standards, Volume 05.02, ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. C. Wang and R. Firor, "High-Temperature Simulated Distillation System Based on the 6890N GC", Agilent Technologies, publication 5989-2727EN www.agilent.com/chem

如需了解更多信息

如需了解有关我们产品和服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能有的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中所涉及的信息、说明和指标，如有更改，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2005 年 5 月 9 日

5989-2726CHCN



Agilent Technologies