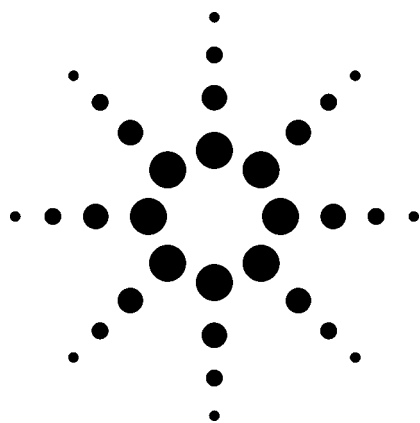


6890N GC 高温模拟蒸馏系统 应用



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
USA
*Agilent contact

摘要

安捷伦模拟蒸馏 (SimDis) 系统可用于对炼厂原料、产品进行控制和监测, 该系统用一台 6890N 气相色谱仪 (GC), 配置为模拟蒸馏特别设计的高温、程序升温汽化 (HT PTV) 进样口。模拟蒸馏软件与 Agilent GC 化学工作站相结合, 为模拟蒸馏分析提供了一个使用简便的解决方案。该系统可以快速测定高沸石油馏分的沸点分布和温度切割点。本应用报告详细介绍 ASTM 方法 D6352 和 ASTM 提议方法 D2887X (适用于沸点从 100 °C 到 615 °C 之间石油馏分) 模拟蒸馏系统。

前言

测定重 (中) 石油馏分沸点 (BP) 分布对监测和控制石油加工过程非常重要, 这些过程包括氢化裂解、加氢、减粘裂化和脱沥青等。用气相色谱模拟蒸馏方法可以代替困难而昂贵的常规蒸馏方法。这种方法还可以用于产品规格测试。

美国材料与测试协会 (ASTM) 为不同沸点范围的石油馏分分别建立了模拟蒸馏方法。其中, ASTM D3710 用于测定终馏点 (FBP) 至 260 °C (500 °F) 的汽油及汽油馏分, ASTM D2887 用于测定沸点范围在 55 °C 到 538 °C 之间的馏分。详见安捷伦应用文章 “Agilent 6890N GC 模拟蒸馏系统用于 ASTM D2887 方法 [1]”。对于较重馏分的分析, ASTM D6352 [2] 适用于沸点范围在 174 °C (345 °F) – 700 °C (1292 °F) 的馏分。另外, ASTM 提议方法通常称之为扩展 D2887 或 D2887X 方法测定沸点范围在 100 °C 到 615 °C (1114 °F) 的馏分。Agilent SimDis 系统就是为运行上述方法 D2887、D2887X 和 D6352 设计的。



Agilent Technologies

本应用报告介绍了 Agilent SimDis 系统对 ASTM D6352 和 D2887X 方法的设置和运行。

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) 和金属毛细管柱 (DBHT-SIMD, 5 m x 530- μ m x 0.15- μ m, 100% 二甲基聚硅氧烷)。Agilent 7683B 自动液体进样器, 用一个 SGE 0.5 μ L 微量注射器将样品导入 JAS UNIS 3100 高温、空气冷却 PTV (HT PTV) 进样口, 对适当稀释的浓度, 也可以用安捷伦 5 μ L 注射器。用 Polywax 测定沸点 (BP) 和保留时间 (RT) 的关系, 要求沸点校正物的沸点范围覆盖方法要求的沸点范围。为了测定 BP 与 RT 的关系, C10–C62 正构烷烃混合物作为 D2887X 沸点校正物, C10–C90 正构烷烃混合物作为 D6352 沸点校正物, 用 Agilent SimDis 软件按 D6352 和 D2887X 要求进行计算。

两种方法的色谱条件列于表 1, 除 PTV 进样口程序、沸点校正标准样和柱温程序外, 其余条件相同。

HT 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。对于模拟蒸馏来说, 进样口应以分流/热进样模式工作。当柱箱温度在 350°C 以上时, 进样口密封系统仍不发生会泄漏, 这点非常重要。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或前三分之二的的时间。在进样口最高程序温度保持足够的时间, 是较高碳数化合物得到良好峰形的关键。高程序升温速率 400–500 °C/分钟可用于热稳定的分析物如烃类模拟蒸馏。

模拟蒸馏分析基本过程包括柱老化、空白分析、校正、系统验证, 样品分析, 以及馏出率报告。

校正标准

C10–C90 的正构烷烃溶于适当的溶剂作为方法 D6352 沸点校正混合物。本文中的沸点校正物是通过两个步骤得到的: 首先, 将 Polywax 655 溶于二硫化碳 (CS₂), 然后添加 C5–C18 的正构烷烃 (Agilent SimDis 校正混合物 2 号)。最终浓度应当为约一份的正构烷烃加 50 (或 100) 份 CS₂。

表 1. 高温 (HT) 模拟蒸馏的气相色谱条件

HT PTV 温度程序	以 200 °C/min 从 40 °C 升温至 440 °C, 保持 11 min, 以 100 °C/min 冷却至 40 °C (D6352) 以 200 °C/min 从 50 °C 升温至 420 °C, 保持 10 min, 以 100 °C/min 冷却至 50 °C (2887X)
分流比	2:1 (通常)
校正样品进样体积	0.5 μ L 到 2.0 μ L
样品进样体积	0.05 μ L 到 0.10 μ L
色谱柱	5 m x 530 μ m x 0.15 μ m, DBHT-SIMD, 部件号: 145-1001
柱流量 (He)	16 mL/min, 恒流模式
FID 温度	400 °C
H ₂ 流量	40 mL/min
空气流量	450 mL/min
尾吹 (N ₂)	45 mL/min
色谱柱温程序	以 20 °C/min 从 40 °C 升温至 435 °C, 保持 3 min (ASTM D6352); 以 20 °C/min 从 40 °C 升温至 420 °C, 保持 6 min (D2887x); 以 15 °C/min 从 45 °C 升温至 440 °C
数据采集速率	5 Hz

表 2. 沸点校正标准物

标准物	碳范围*	溶剂	部件号
Polywax 500	C20-C72	CS ₂ , 甲苯, 对-二甲苯	5188-5316
Polywax 655	C20-C100	CS ₂ , 甲苯, 对-二甲苯	5188-5317
低沸点标准物	C5-C18	加到 PW 500 或 655 中	5080-8768

* Polywaxes 的大致碳数范围

方法 D2887X 校正物用 Polywax 500。有关沸点校正标准物详细情况列于表 2。

样品体积与准备

为了防止交叉污染和柱超载, 必须考虑 HT PTV 进样口和色谱柱的容量, 来选择适当的进样体积和浓度。在本应用中的进样体积从 0.05 μ L 到 0.1 μ L。一份样品用约 10–50 份 CS₂ 稀释。Polywax 进样量较大, 因为浓度较稀。在本工作中, CS₂ 为溶剂, Polywax 在甲苯和对-二甲苯中也有相当好的溶解度, 与 CS₂ 相比毒性较低, 也可以使用。

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其他因素的影响, 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。可通过点击图标 – Eute 和 BP (位于菜单左上) 使其在原始信号上显示或不显示 SE (初馏)、EE (终馏)、IBP (初馏点)、FBP (终馏点)。

例如, 图 1 显示了用 Setup (设置) 模块选择沸点校正 (Polywax 655) 和空白 (CS₂) 文件。其色谱图都可以用鼠标功能 (左-右键) 在窗口中移动和缩放。

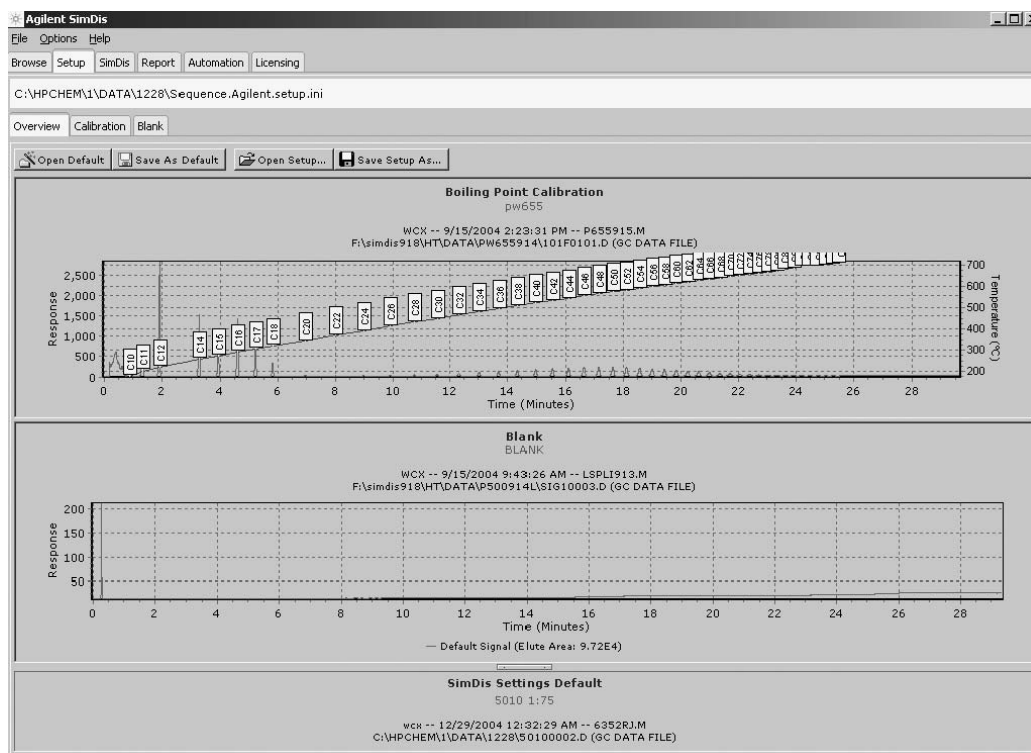


图 1. 选择和编辑后校正与空白在软件界面上显示的实例

SimDis 模块是软件的核心，通过它设置、定义有关用于模拟蒸馏计算的参数。例如，设定基线、开始馏出时间 (SE) 和终止馏出时间 (EE)，避免溶剂影响，除去无关峰。通常，先分析参考或自定义的 QA 样品，然后设定合适的参数，再保存这个设定(通过点击图标 “Use This Sample As Default”)。之后，化学工作站中的所有序列都自动用这些参数设定进行计算。图 2 显示了软件界面的一个例子，所设定的参数以图形方式显示在样品色谱图上。从这个屏幕上可经看到有一个溶剂峰（或无关峰），可能影响 SimDis 计算的准确性。可以将 SE（开始馏出时间）设定在溶剂峰之后。可以通过点击图标 Elute 和、BP（在菜单左上方）使当前的计算显示或不显示在原始信号上。

Report（报告）模块提供了几种方法来定制模拟蒸馏报告，下拉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”、“完全百分率”、“标准温度切割”、“定制温度切割”。

结果与讨论

空白分析

空白分析通过运行纯溶剂（用于稀释样品）来建立和记录基线，在进行模拟蒸馏时对其进行扣除。所使用方法与样品分析方法相同。本文是用二硫化碳，进样体积为 0.1 μL 。空白分析通常在样品分析之前进行，从样品信号中减去空白，以消除柱流失对基线的影响。也可以用来检查由于以前过量进样而造成的交叉污染。见图 6。

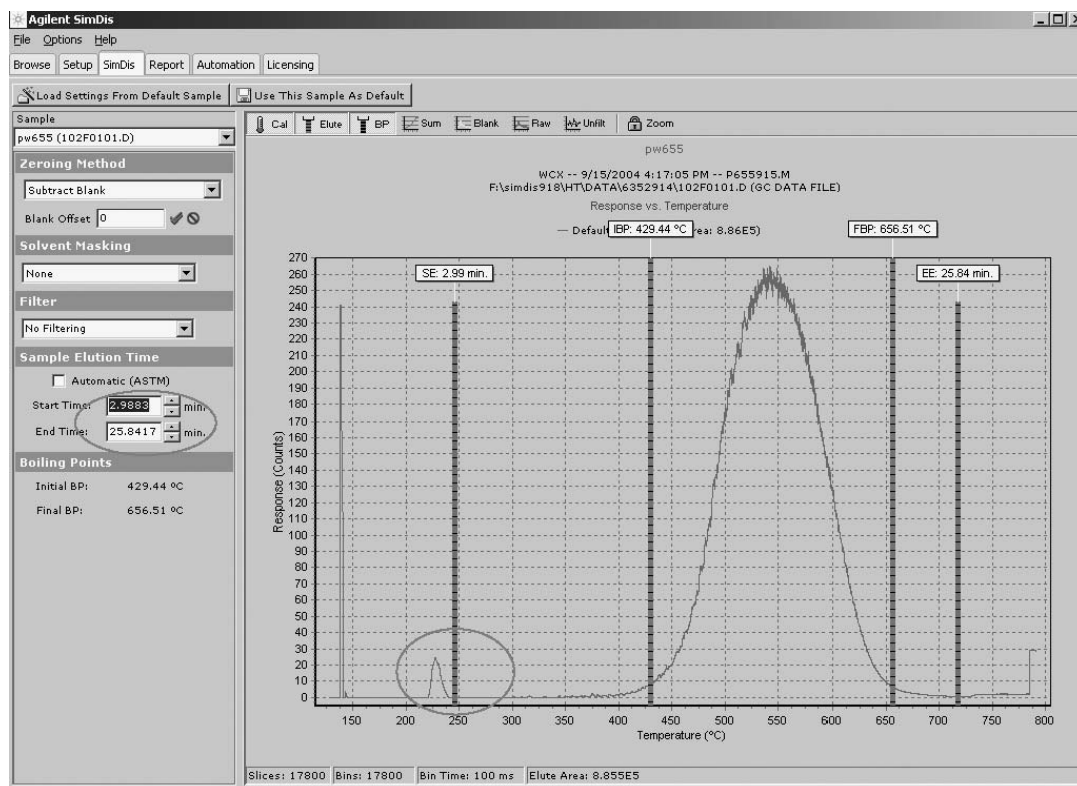


图 2. SimDis 模块/Setup 界面图形显示 SE、EE、IBP 和 FBP 的实例

校正

运行含一系列已知正构烷烃的混合物，来建立沸点和保留时间（BP-RT）的关系，Polywax 655 加 C5-C18 用于方法 D6352。色谱图如图 3 所示。

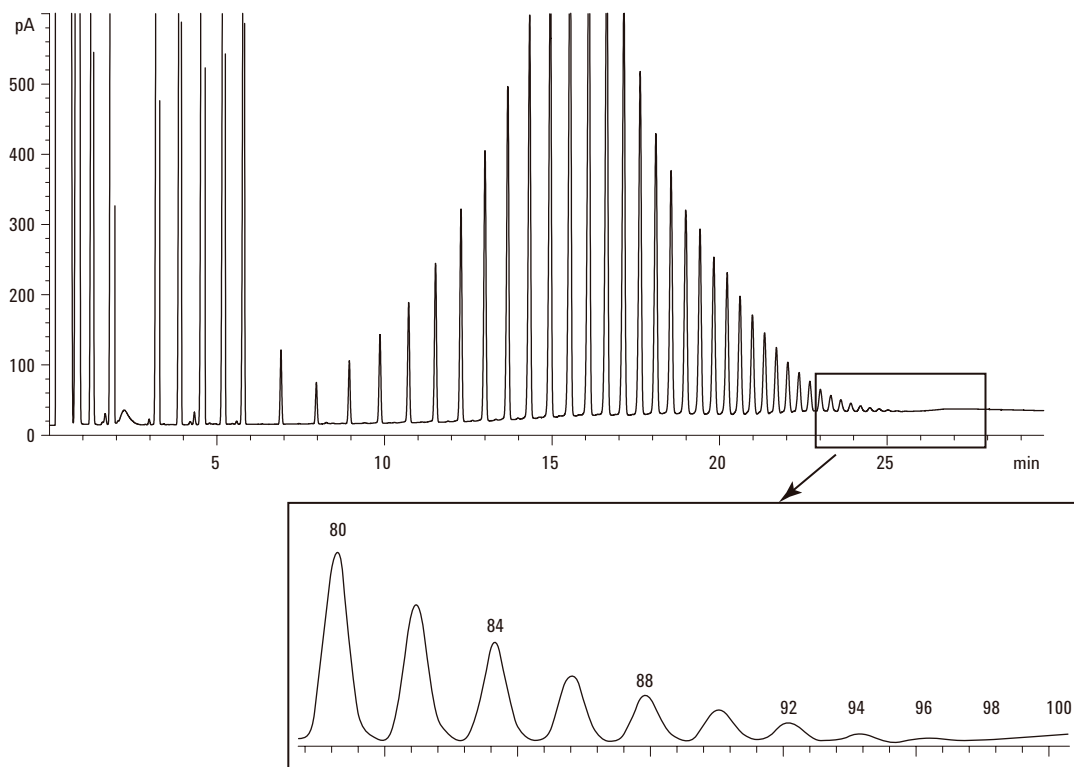


图 3. Polywax 655 + C5-C18 的色谱图。进样量 0.1 μL ，GC 条件见表 1

图 4 显示了 BP-RT 校正曲线。用 Polywax 500 加 C5-C18 作为方法 D2887X 的沸点校正物。

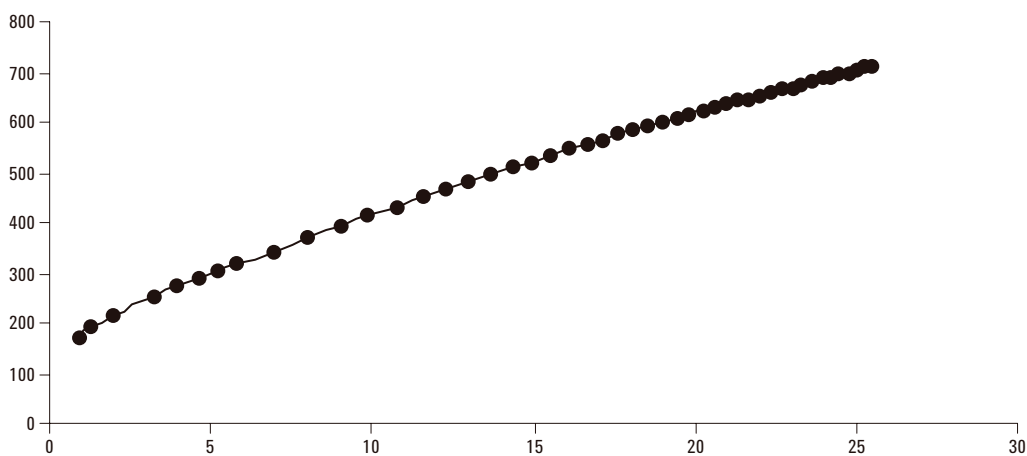


图 4. BP 对 RT（分钟）校正曲线

PW500 的色谱图如图 5 所示，显示出了良好的峰形，这是由于 HT PTV 进样口用了特别设计的多级限制性衬管。

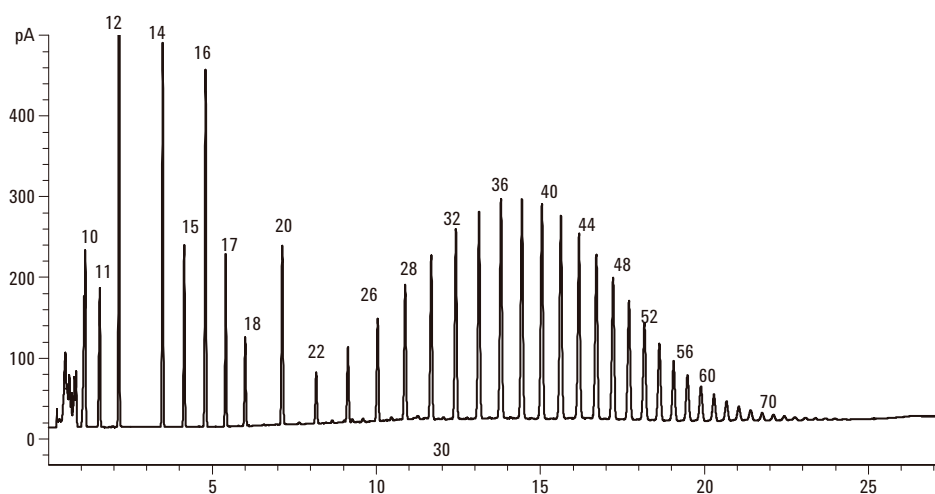


图 5. Polywax 500 加 C5-C18 的色谱图。进样体积 0.1 μ L。GC 条件见表 1

参考样品分析

分析 D6352 方法规定的参考样 5010，以验证整个系统包括色谱系统和计算方法是否正确。标样 5010 的色谱图见图 6A。可以看出，色谱图在温度程序结束

时回到了基线位置，表明样品能完全从柱中馏出，符合方法的要求。图 6B 和表 3 分别显示了工程报告和结果。数据说明测定的 BP 值符合 D6352 方法规定。

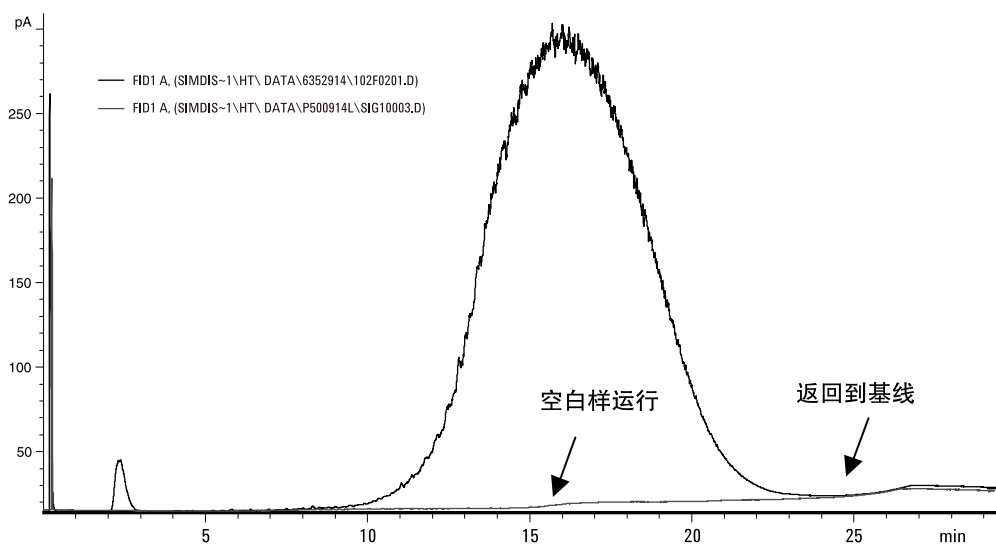


图 6A. 参考样品 5010 和空白的色谱图叠加。进样体积 0.1 μ L (稀释比大约 50:1, 用 CS_2 稀释)。GC 条件见表 1。Polywax 655 用于校正

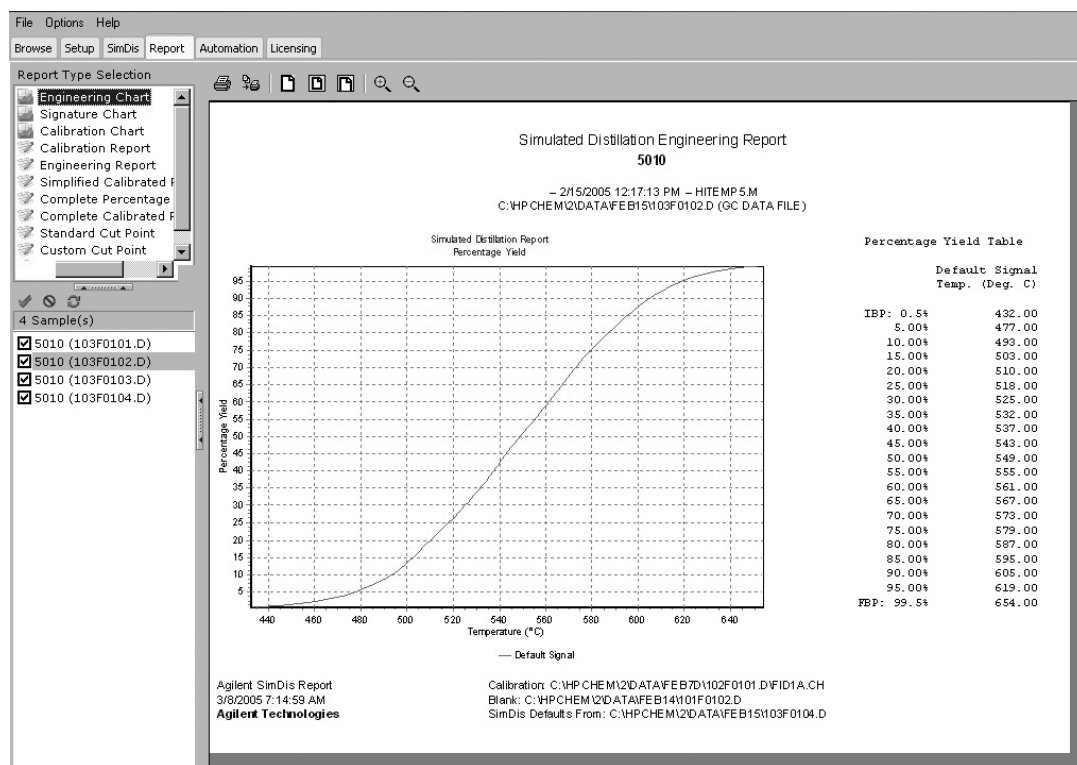


图 6B. 参考样品 5010 的工程报告

表 3. 参考样品 5010 结果用 °C 表示

ASTM D6352 值			测定值	
OFF%	IBP	允许偏差	FBP	偏差
IBP	428	9	429.4	-1.4
5.0	477	3	479.4	-2.4
10.0	493	3	493.3	-0.3
15.0	502	3	502.8	-0.8
20.0	510	3	510.6	-0.6
25.0	518	4	517.8	0.2
30.0	524	4	524.4	-0.4
35.0	531	4	530.6	0.4
40.0	537	4	536.1	0.9
45.0	543	4	542.2	0.8
50.0	548	5	547.8	0.2
55.0	554	4	553.9	0.1
60.0	560	4	560.0	0
65.0	566	4	566.1	-0.1
70.0	572	4	572.2	-0.2
75.0	578	5	578.3	-0.3
80.0	585	4	585.6	-0.6
85.0	593	4	593.9	-0.9
90.0	602	4	603.9	-1.9
95.0	616	4	620.0	-4.0
FBP	655	18	657.2	-2.2

参考样品 5010 的重复性

虽然进样量很小（通常为 0.05 μL 到 0.1 μL ），结果仍然很好。图 7 是 8 次标准样 5010 分析和 2 次空白分析的谱图叠加见图 7。用 SimDis 计算出的结果见表 4。

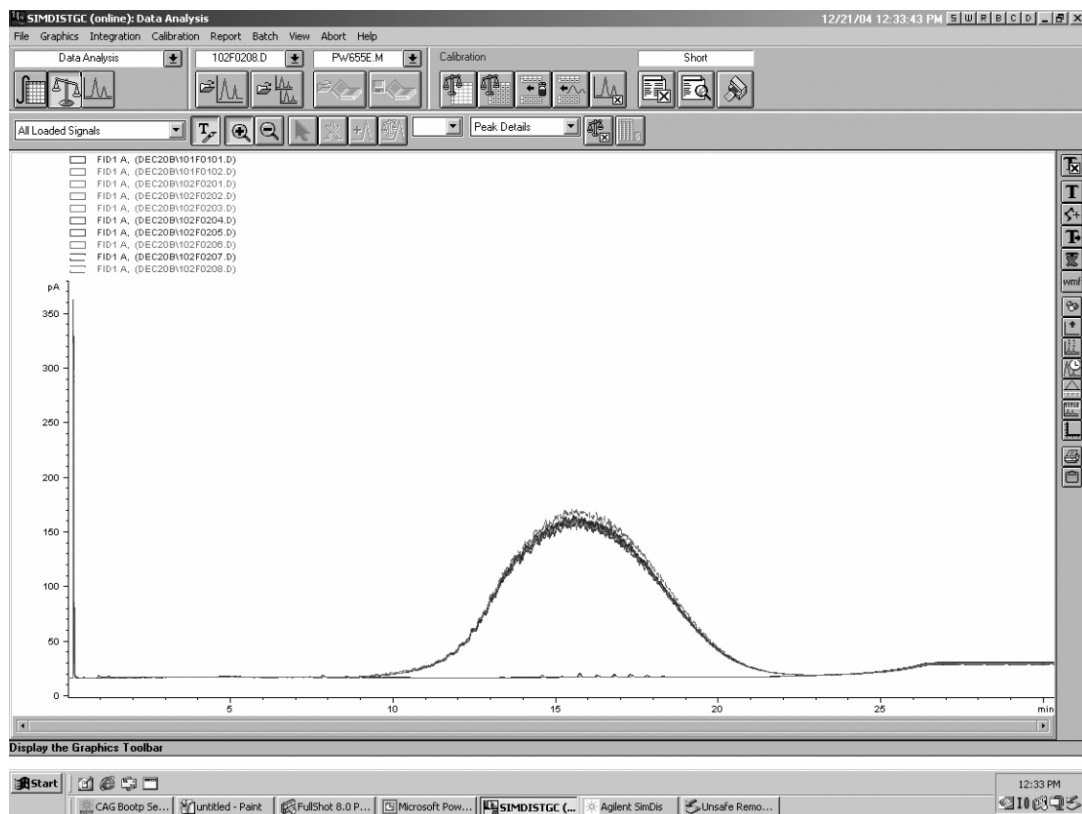


图 7. 8 次样品 5010 和 2 次空白分析的谱图叠加。柱温程序：以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 45 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) 升温至 440 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)

表 4. D6352 参考样品 5010 8 次分析的结果 (% Off 数值)

分析次数	IPB	20%	40%	50%	60%	80%	FPB
1	428	508	535	546	558	583	648
2	427	508	535	546	558	584	649
3	426	509	535	547	559	584	645
4	427	508	535	546	558	584	649
5	426	508	535	546	558	584	649
6	423	507	534	546	558	584	650
7	430	509	535	546	558	583	646
8	428	508	535	546	558	583	648

减压瓦斯油分析

图 8 显示了 5 次减压瓦斯油（HVGO）模拟蒸馏分析色谱图的叠加。样品沸点范围在 D2887X 范围内。5 次色谱图的重叠表明可以得到了重复的结果。表 5 列出了 HVGO 分析结果。

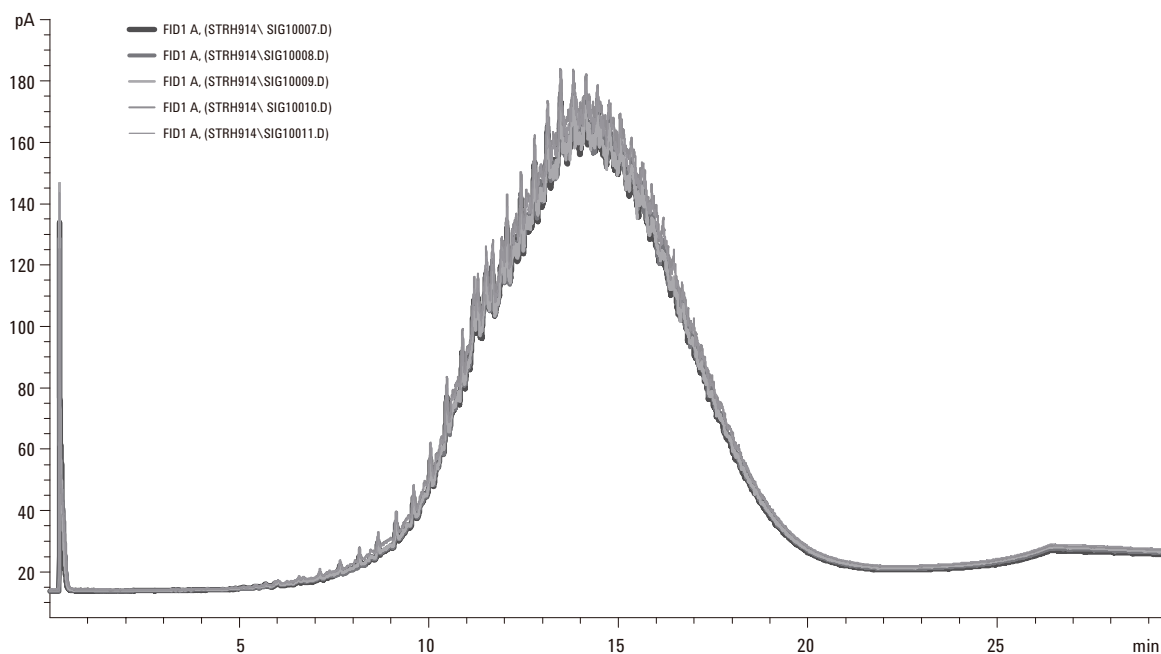


图 8. 5 次 HVGO 分析的色谱图叠加。进样 0.1 μL (约 55:1 稀释在 CS_2 中)。GC 条件见表 1

表 5. HVGO 结果

OFF%	测定值 BP °C					重复性
	1	2	3	4	5	
IBP	140	141	141	141	141	1.1
5.0	282	282	282	286	284	3.9
10.0	369	369	368	371	369	3.3
20.0	433	433	432	433	432	1.1
30.0	458	459	458	458	458	0.6
40.0	478	479	478	478	478	1.1
50.0	496	496	496	495	496	1.1
60.0	511	511	511	510	511	1.1
70.0	527	528	527	527	527	1.1
80.0	546	546	545	544	545	1.7
90.0	569	571	569	568	569	2.2
95.0	587	588	586	584	586	3.9
FBP	606	607	604	601	604	6.1

结论

在炼油加工时使用重质原料已相当普遍，准确测定重油馏分的温度切割点对优化加工效率非常重要。Agilent SimDis 系统通过 GC 化学工作站为自动模拟蒸馏提供了一个简便和有效的方法。通过 SimDis 软件可以快速设置和进行模拟蒸馏分析。该系统支持 ASTM D6352、D2887 和 ASTM 提议的扩展 D2887 方法 (D2887X)。HT PTV 进样口能够将高沸校正样品和石油馏分有效而重复地转移到色谱柱中，无沸点歧视。安捷伦 5 米金属薄膜柱使用了高温稳定固定液，即使程序升温到 440 °C，也能保证较长的使用寿命。

参考文献

1. C. Wang and R. Firor, "Simulated Distillation System for ASTM D2887" Agilent Technologies, publication 5989-2726EN, www.agilent.com/chem.
2. ASTM D6352-02, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700 °C by Gas Chromatography" Fractions by Gas Chromatography", Annual Book of Standards, Volume 05.02, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.

如需了解详细信息

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 4 月 27 日

5989-2727CHCN



Agilent Technologies