

在热裂解汽油 ASTM D6563 分析中 降低交叉污染并提高重现性

使用 Agilent J&W DB-HeavyWAX 气相色谱柱

作者

Vanessa Abercrombie

摘要

本应用简报评估了 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱在热裂解汽油分析中的性能。较高分子量芳香族化合物的存在可能导致交叉污染或分析时间较长，因此这种分析具有挑战性。J&W DB-HeavyWAX 色谱柱的最高恒温操作温度为 280 °C，程序升温温度为 290 °C，能够在高于传统 WAX 型色谱柱的温度下进行操作，从而对热裂解汽油进行更快速且重现性更高的分析。

前言

在蒸汽裂解工艺中，热裂解汽油是乙烯生产中的副产物，可用作燃料的辛烷值促进剂或工业化学品的原料。蒸汽裂解工艺的目标是将长链碳氢化合物分解成 C5 至 C12 的短链。虽然 80%–90% 左右的热裂解汽油由苯、甲苯和二甲苯（通常称为 BTEX）组成，但其余成分中可能含有较高分子量的烃和芳香烃¹。

由于可能存在这些沸点较高的化合物，因此根据 ASTM D6563² 分析热裂解汽油可能会有困难。在气相色谱运行中，延长最终保持时间可能有助于洗脱一些晚洗脱的化合物。然而，这样也将增加气相色谱总运行时间，并缩短色谱柱寿命。冒险将柱温提高至规定的最高允许操作温度 (MAOT) 以上有助于洗脱所有半挥发性化合物，但是存在损坏固定相的风险。这种损坏可导致：

- 保留时间偏移
- 柱流失增加
- 某些化合物在较长时间内发生保留顺序的变化³

一般来讲，在较高的操作温度下，WAX 型色谱柱相比聚硅氧烷固定相具有更高的流失率；色谱柱的热稳定性越差，柱流失将会越严重。热稳定性的下降可能对工业化学品和热裂解汽油的应用造成困难。

Agilent J&W DB-HeavyWAX 具有更高的温度上限，在恒温条件下高达 280 °C，在程序升温条件下高达 290 °C。这一更高的温度上限有助于分析热裂解汽油样品中沸点较高的化合物，且不会损坏色谱柱固定相的完整性。本应用简报考察了温度上限更高的 DB-HeavyWAX 色谱柱的优势，以及它在根据 ASTM 方法 D6563 分

析热裂解汽油的过程中如何提高重现性并降低交叉污染。

材料与方法

在 GC/FID 实验中，采用配备分流/不分流进样口的 Agilent 7890 GC/FID 以及 Agilent 7693 进样器和 Agilent MassHunter 控制软件。

结果与讨论

将未经稀释的热裂解汽油样品直接进样至 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱，并根据 ASTM D6563 进行分析，最终的柱温箱温度从 250 °C 提高至 280 °C。为比较 DB-HeavyWAX 色谱柱的柱流失，在传统的市售 WAX 型色谱柱上重复这一分

析，最终的柱温箱温度为 250 °C。图 1 表明，DB-HeavyWAX 在 280 °C 下的流失率低于传统 WAX 色谱柱在 250 °C 下的流失率。DB-HeavyWAX 在 280 °C 的最终温度下流失率为 8.2 pA，相比之下，WAX 色谱柱在 250 °C 的最终温度下流失率为 18.2 pA。DB-HeavyWAX 相比传统 WAX 型色谱柱在高温下柱流失率的下降证明了 DB-HeavyWAX 色谱柱热稳定性的整体提升。

在含有重烃的热裂解汽油样品中，DB-HeavyWAX 所具有的 MAOT 的另一个优点是能够更快速地洗脱这些沸点更高的化合物。图 2 显示，在更高温度下操作，蒽等化合物可从色谱柱中洗脱出来，并在随后的进样中不会造成交叉污染的风险。

仪器条件

气相色谱条件	
色谱柱	Agilent J&W DB-HeavyWAX, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-7162) Agilent J&W DB-WAX, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 122-7062) 传统市售 WAX 色谱柱, 60 m × 0.25 mm, 0.25 μm
载气	氦气, 恒流, 1.2 mL/min
柱温箱	70 °C (10.0 分钟), 以 5 °C/min 的速率升至 280 °C (30.0 分钟)
进样口	分流模式, 250 °C, 分流比 200:1
进样口衬管	带玻璃毛的超高惰性分流低压降分流衬管 (部件号 5190-2295)
GC/FID	Agilent 7890B 气相色谱仪, 配置双 FID
进样器	Agilent 7693 自动进样器
FID 条件	
温度	280 °C
氢气	30 mL/min
空气	400 mL/min
色谱柱 + 尾吹气流速	25 mL/min
流路备件	
隔垫	流失性和温度经过优化 (BTO) 的 11 mm 隔垫 (部件号 5183-4757, 50/包)
分流平板	超高惰性分流平板 (部件号 5190-6145, 10/包)
样品瓶	螺口, 棕色, 带书写签, 经认证, 2 mL (部件号 5182-0716, 100/包)
样品瓶内插管	经去活处理的玻璃内插管, 250 μL (部件号 5181-8872, 100/包)
样品瓶盖	蓝色, 螺口盖, 带 PTFE/红色硅橡胶隔垫, 9 mm (部件号 5185-5820, 500/包)
进样口/FID	85:15 Vespel: 石墨密封圈 (部件号 5062-3508, 10/包)

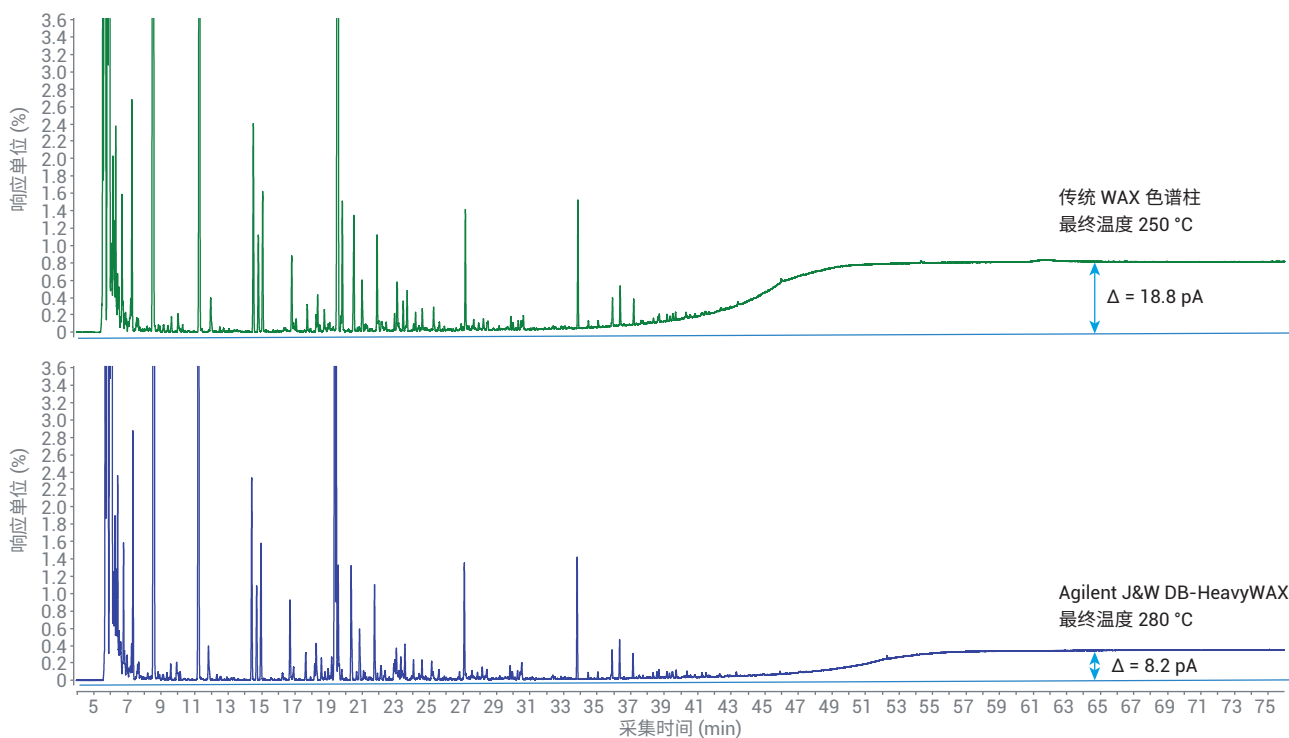


图 1. 热裂解汽油样品在最终温度为 250 °C 的传统 WAX 色谱柱以及最终温度为 280 °C 的 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱上的分析结果，及其相关柱流失率

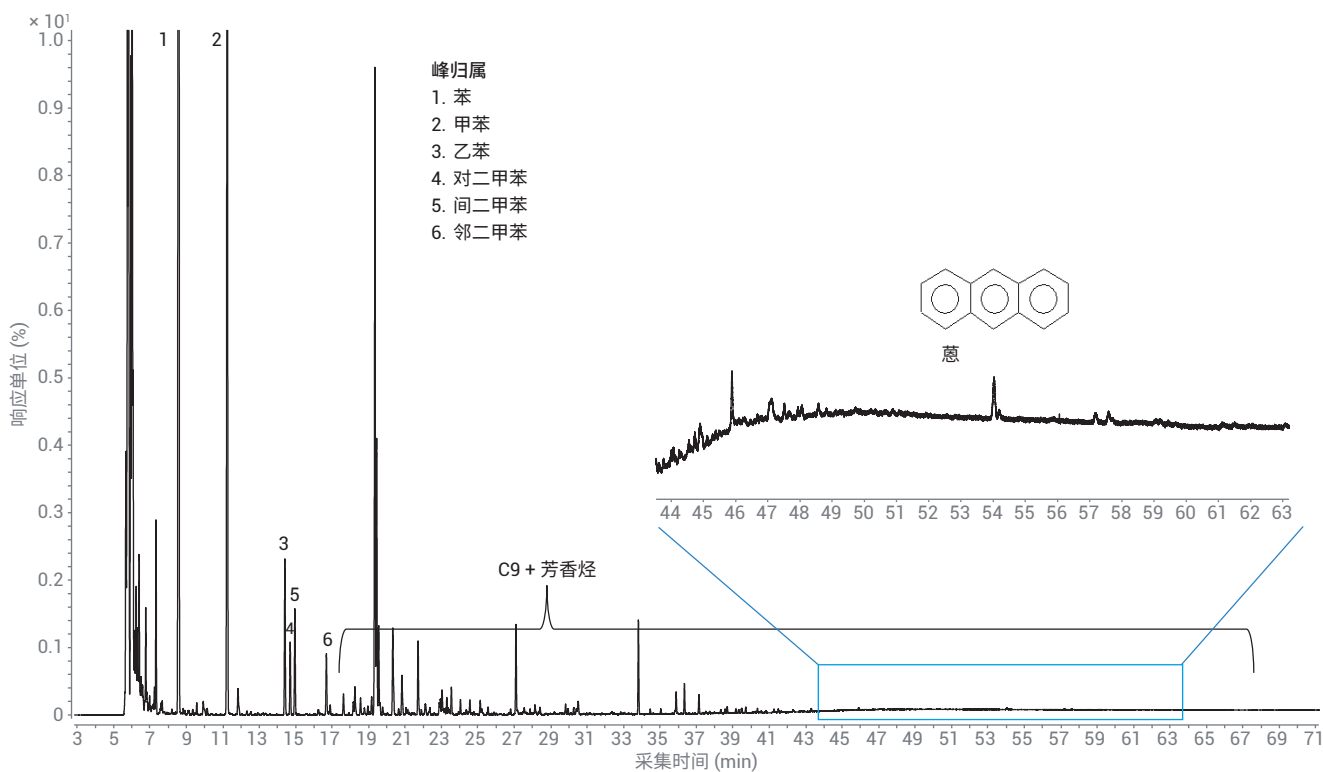


图 2. 热裂解汽油中的晚洗脱化合物在 Agilent J&W DB-HeavyWAX 上的分析结果，色谱柱在最终温度为 280 °C 的条件下运行

图 3 显示了相同的热裂解汽油样品在 DB-HeavyWAX 和 Agilent J&W DB-WAX 上以 250 °C 的最终温度得到的结果。这两种色谱柱在热裂解汽油的分析中表现出相似的选择性。

结论

Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱具有更高的温度上限范围。这有助于分析热裂解汽油中沸点较高的化合物，同时最大程度减小样品之间发生交叉污染的可能性。

柱流失率的降低证明 DB-HeavyWAX 相比传统 WAX 色谱柱具有更高的热稳定性。另外，DB-HeavyWAX 与 Agilent J&W DB-WAX 具有相似的选择性。这种选择性有助于在使用 DB-HeavyWAX 替换传统 DB-WAX 色谱柱时更轻松地实现方法转换。这一色谱柱的替换还具有以下优点：

- 更高的温度上限
- 更高的稳定性
- 更全面地分析分子量较大的芳香族化合物

参考文献

1. Yang, D.; *et al.* Pyrolysis Gasoline Hydrogenation in the Second-Stage Reactor: Reaction Kinetics and Reactor Simulation; *Industrial & engineering chemistry research* **2008**, 47, 1051–1057
2. ASTM D6563. Standard Test Method for Benzene, Toluene, Xylene (BTX) Concentrates Analysis by Gas Chromatography
3. Abercrombie, V.; Provoost, L. 提高 Agilent J&W DB-HeavyWAX 色谱柱的热稳定性和最高温度。安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-9035ZHCN，**2018**

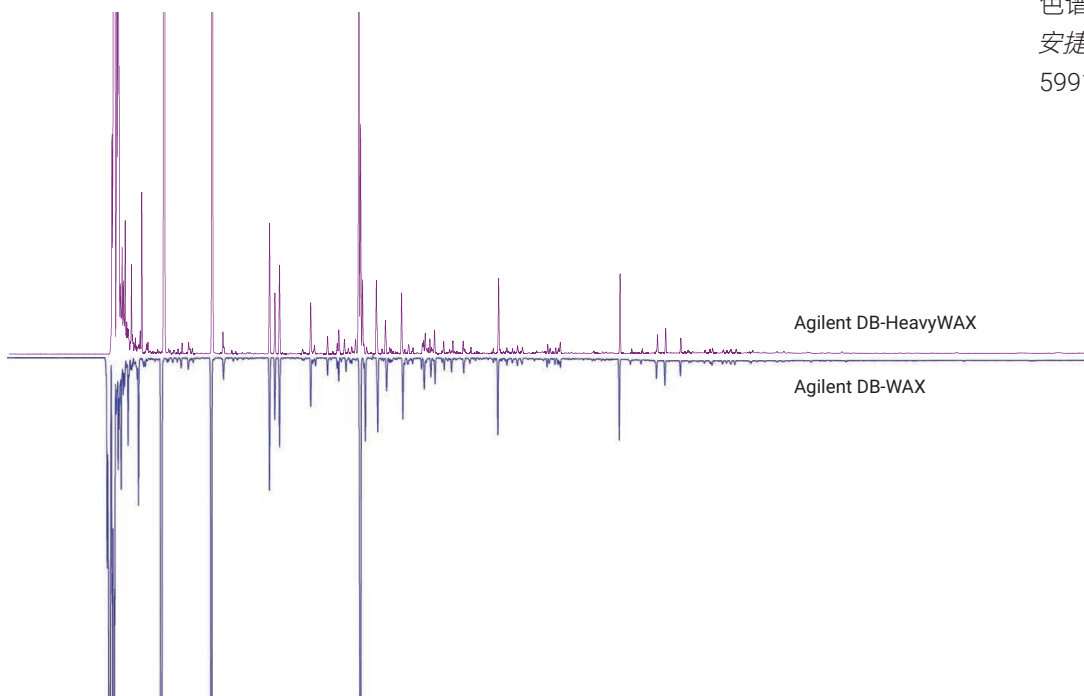


图 3. 根据 ASTM D6563 在 Agilent J&W DB-HeavyWAX (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 和 Agilent J&W DB-WAX (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱上分析热裂解汽油，对两种色谱柱的选择性进行比较

www.agilent.com

本文中的信息、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，2018
2018 年 3 月 2 日，中国出版
5991-9115ZHCN