

利用中心切割多维气相色谱系统分析 柴油和残留燃油中的含硫化合物

使用 Agilent 8890 气相色谱系统

作者

Brian Fitz

安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

利用配备火焰光度检测器 (FPD) 和火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 8890 气相色谱系统分析柴油和残留燃油 (RFO) 中烃类与含硫化合物的含量。使用安捷伦微板流路控制技术中心切割 (Deans Switch) 执行多维中心切割气相色谱分析，将样品区从非极性第一维色谱柱切至中等极性第二维色谱柱，以帮助分离含硫化合物（主要是烷基化二苯并噻吩）。中等极性柱有助于减少使用 FPD 检测时的分析物淬灭。使用 FPD Plus 时，4,6-二甲基二苯并噻吩的校准曲线在 1–100 ppm 的两个数量级范围内表现出优异的线性。利用称为“气路切换模块 (PSD)”的电子气路控制 (EPC) 来控制 Deans Switch 的流量。PSD 还为系统提供了增强的反吹功能。

前言

几十年来，全球环境法规在不断降低道路、农业、机车和海事应用中所使用烃类燃料中的允许硫含量。这一含量在未来可能会继续降低^{1,2}。以经济高效的方式生产足量的低硫燃料一直是石化行业面临的一项挑战。了解烃类原料中含硫化合物的分布对于获得最佳的催化裂化性能至关重要。对于精炼产品而言，确保其一致性、最佳性能和合规性也非常 important。配备 FPD 的气相色谱仪 (GC) 是复杂烃类样品中对硫形态进行分析的一种常用工具。安捷伦重新设计的火焰光度检测器 (FPD Plus) 采用去活传输管线和单独的热区，确保将活性和高沸点化合物从色谱柱转移到火焰发射区域³。

多维气相色谱 (MDGC) 使用多个串联的色谱柱以提高系统的分离能力和选择性。利用 Deans Switch 将目标区域从第一维色谱柱切到第二维色谱柱 (称为中心切割)。第二维色谱柱采用不同的固定相，理想情况下可分离第一维色谱柱上未分离的组分。在本应用简报中，第一维色谱柱为非极性的 Agilent J&W DB-1ms 超高惰性柱 (100% 二甲基聚硅氧烷)，而第二维色谱柱为中等极性的 Agilent J&W DB-17ht (50% 苯基甲基聚硅氧烷)。

中等极性 J&W DB-17ht 有助于分离含硫化合物，可降低 FPD Plus 中发生淬灭的可能性。Deans Switch 也可兼容反吹，在运行结束时无需过长的烘烤时间即可从系统中除去高沸点化合物。利用 PSD 作为 Deans Switch 和反吹的辅助压力源。本应用简报使用 8890 气相色谱系统，该系统采用安捷伦微板流路控制技术 (CFT) Deans Switch 并配备了 FID 和 FPD Plus。分别用中间馏分和重馏分、柴油和 RFO 对该系统进行测试。

实验部分

图 1 展示了所用的 8890 气相色谱系统。系统配置了 Deans Switch，当致动阀关闭时，色谱柱 1 的流出物可穿过限流器 (到达 FID)。该阀启动时，流出物将切换到第二维色谱柱 (到达 FPD Plus)。利用安捷伦 Deans Switch 计算器计算限流器的合适长度。使用多模式进样口 (MMI)，在分流和不分流模式下采用程序升温模式进行操作。所有分析均采用恒流模式并使用氦气作为载气。所用的更多仪器参数，请参见表 1。表 2 列出了反吹设置。

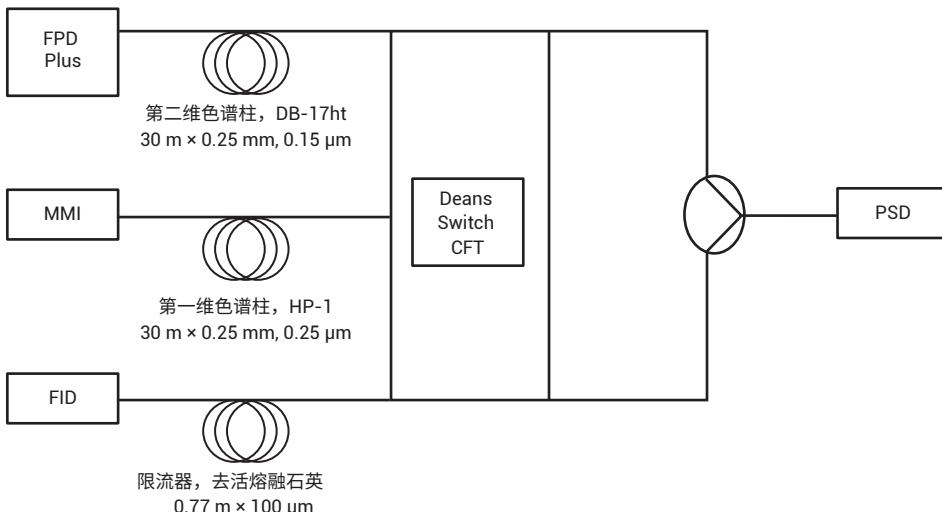


图 1. 配备 Deans Switch 以及 FID 和 FPD Plus 的 8890 气相色谱系统示意图

执行模拟蒸馏分离来分析 RFO 中的碳链分布。采用 DB-HT Sim Dis 色谱柱 (5 m × 530 μm , 0.15 μm)。本实验不使用 Deans Switch 装置。表 3 列出了模拟蒸馏方法中使用的参数。

样品

测试的中间馏分为 NIST SRM 2724-柴油燃料中的硫 (425 $\mu\text{g/g}$)。在 100:1 的分流比下, 以纯样品进样 1 μL 。重馏分为 NBS 1622c-RFO 中的 2% 硫。在甲苯中按 1:40 的比例进行稀释, 然后在不分流模式下进样 1 μL 。用甲苯连续稀释 4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-DMDBT), 制得浓度为 1、5、10、25、50 和 100 ppm 的样品。在 25:1 的分流比下, 这些样品的进样量为 1 μL 。用甲苯将聚乙烯标样 (Polywax 500) 稀释至 0.1%, 并在不分流模式下进样 1 μL 。表 4 列出了所用的消耗品。

表 1. 仪器参数

参数	值
气相色谱仪	8890 系列气相色谱仪
自动液体进样器	Agilent 7693A 自动液体进样器 (进样量 1 μL)
进样口类型	MMI
MMI 程序	100 °C (保持 0.02 min), 然后以 900 °C/min 升至 450 °C
柱温箱升温程序	50 °C (保持 1 min), 然后以 10 °C/min 升至 350 °C (保持 1.5 min)
色谱柱 1	DB-1ms UI (30 m × 250 μm , 0.25 μm), 2 mL/min (He)
色谱柱 2	DB-17ht (30 m × 250 μm , 0.15 μm), 3 mL/min (He)
限流器	0.77 m × 100 μm 去活熔融石英, 3 mL/min (He) (使用色谱柱 2 进行控制)
辅助压力源	PSD
PSD 吹扫流速	3 mL/min (默认)
FPD+	硫滤光片 (394 nm) 传输线: 350 °C 发射块: 150 °C 空气: 60 mL/min 氢气: 60 mL/min 氮气: 60 mL/min
Deans Switch 窗口	柴油: 18–24 分钟 4,6-DMDBT: 20.1–20.4 分钟

表 2. 反吹参数

参数	值
柱温箱 (后运行)	360 °C (5 分钟)
进样口温度	450 °C
进样口吹扫流速	100 mL/min
PSD	70 psi (4.5 mL/min, 色谱柱 2/3)
进样口	2 psi (-4.5 mL/min, 色谱柱 1)

表 3. 模拟蒸馏参数

参数	值
色谱柱	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 μm , 0.15 μm)
载气流速	5 mL/min, 氮气 (恒流模式)
进样口 (MMI)	100 °C (保持 0.02 min), 然后以 900 °C/min 升至 450 °C
柱温箱升温程序	40 °C (不保持), 然后以 10 °C/min 升至 430 °C (保持 5 min)
FID	450 °C 空气: 450 mL/min 氢气: 40 mL/min 氮气: 30 mL/min

表 4. 所用的消耗品

参数	值
进样针	5 μL , 锥形 (蓝线) (部件号 G4513-80206)
衬管	超高惰性衬管, 分流, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)
密封垫圈	可塑金属密封垫圈 (部件号 G3188-27501)
色谱柱 1	DB-1ms UI (部件号 122-0132UI)
色谱柱 2	DB-17ht (部件号 122-1831)
软件	Agilent OpenLab 2.3

结果与讨论

分析的第一个样品是 NIST 2724 柴油燃料样品中的硫。总硫含量标准值为 0.0425% (425 ppm)。图 2A 展示了不对任何区域进行中心切割的情况下使用 FID 检测得到的柴油的整个分离结果。该样品在程序升温过程中完全洗脱，无需采用反吹。图 2B 展示了在 18–24 分钟内使用 Deans Switch 中心切割后得到的柴油分离结果。这与 Deans Switch 的传统操作形成对比，传统操作是从复杂基质中切出单个化合物（或小窗口）以分离相邻的干扰物质。在本实验中，对较大的分离区域进行取样以分析一系列化合物。图 2C 展示了图 2B 中的中心切割区域在第二维色谱柱 DB-17ht 上的分离结果（采用 FPD Plus 检测）。该区域中存在烷基化二苯并噻吩。这一系列化合物，特别是那些在 4 位或 6 位（或两者）具有取代基的化合物，在加氢脱硫过程中由于空间位阻的存在，仍以较高的浓度存在⁴。为确保在处理后具有足够低的硫含量以满足法规要求，对这些反应缓慢的化合物进行监测非常有利。美国国家环境保护局 (US EPA) 规定，公路柴油中的总硫含量不得超过 15 ppm²。

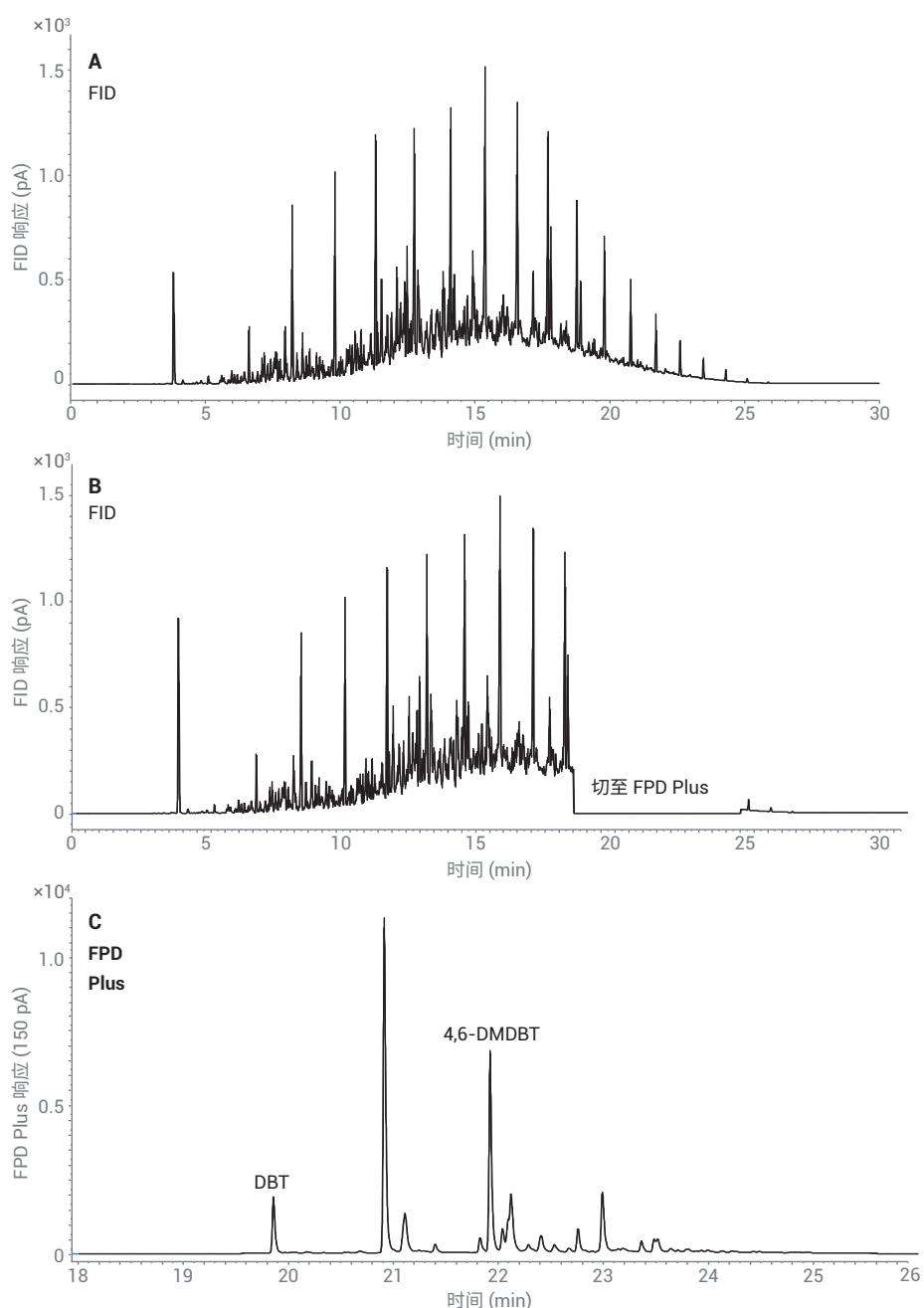


图 2. A) 利用 FID 检测的 NIST 2724 (柴油燃料中的硫) 分离结果。B) 将 18–24 分钟的区域切到 FPD Plus 后得到的 NIST 2724 分离结果。C) 来自 (B) 的区域在第二维色谱柱 J&W DB-17ht 上的分离结果 (采用 FPD Plus 进行检测)

分析的下一个样品是 NBS 1622c RFO，其中总硫含量接近 2%。这些 RFO（也称为船用燃料或 6 号燃油）根据其原油来源不同，可能具有极高的硫含量。全球对硫含量的限制很快将产生重大影响。当前法规允许的船用油（使用了这类燃料的大部分类型）最大硫含量为 3.5%。到 2020 年，这一限值将降至 0.5% (5000 ppm)，在硫排放控制区 (SECA) 将降至 0.1% (1000 ppm)。生产这些超低硫燃料油 (ULSFO) 非常重要。然而，许多远洋船只可以使用硫洗涤器以继续使用高硫燃油，同时满足硫排放限值的要求¹。

图 3A 展示了在 DB-1ms UI 色谱柱上分离并使用 FID 进行检测所得到的 NBS 1622c RFO 分离结果。样品在甲苯中按 1:40 的比例进行稀释，并在不分流模式下进样。Deans Switch 在第一维色谱柱的出口后具有辅助压力源，支持使用反吹。反吹在 32 分钟时 (C_{36} 附近) 开始。表 2 提供了反吹参数。PSD 是一种提供反吹的绝佳设备。它采用固定的吹扫流速（默认值为 3 mL/min），因此对于高压反吹运行，吹扫流速不会过大。大多数反吹过程使用静态限流器（例如，连接到固定长度的毛细管的三通）。在高压下反吹时，这些系统可具有非常高的吹扫流速 (> 500 mL/min)。

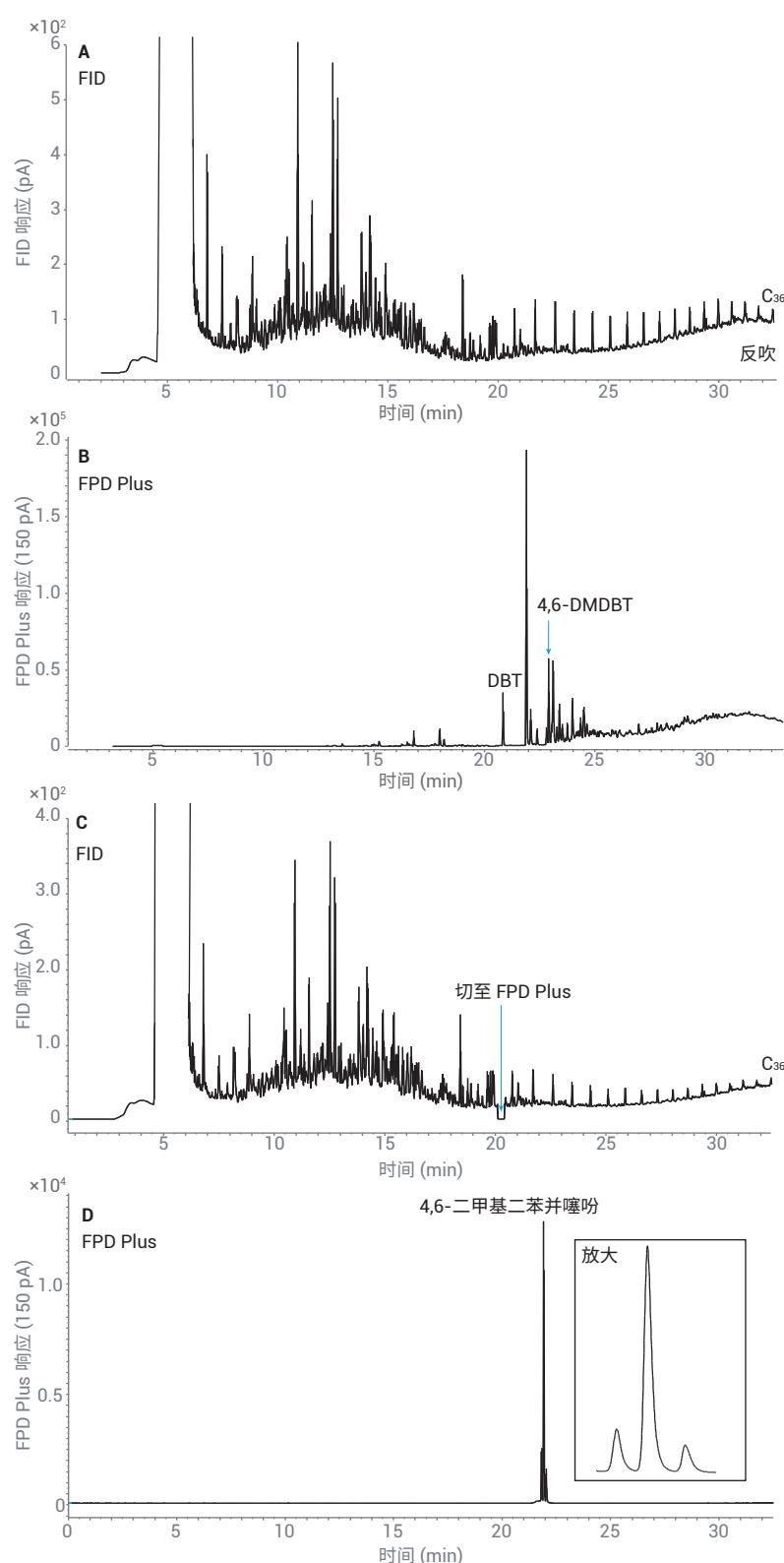


图 3. A) 利用 FID 检测的 NBS 1622c (RFO 中的硫) 分离结果。在 32 分钟时反吹重洗脱化合物 ($> C_{36}$)。B) 使用 FPD Plus 检测的 NBS 1622c 分离结果。Deans Switch 将整个样品送至第二维色谱柱以分析全部含硫化合物。C) 将 20.1–20.4 分钟进行中心切割后的 NBS 1622c 分离结果。D) 由 (C) 的切割区域得到的 4,6-DMDBT 结果

而在图 3A 中, 将全部样品送至 FID; 图 3B 展示了采用 Deans Switch 所得到的分离结果, 整个样品被送至第二维色谱柱并到达 FPD Plus 进行检测。这是 Deans Switch 配置的一种特殊用法, 但它为使用不同检测器研究未知样品提供了极高的灵活性。该方法展示了整个样品中含硫化合物的分布, 而不仅仅是某个小区域内的分布。在 FPD Plus 中可能发生一定程度的淬灭, 但图 3A 表明在二苯并噻吩开始洗脱之前, 大部分烃类已分离 (5–20 分钟)。与 NIST 柴油样品类似, 样品中存在大量烷基化二苯并噻吩 (尽管浓度高得多)。图 3C 展示了 NBS 1622c RFO 在 20.1 分钟和 20.4 分钟之间切割小窗口后使用 FID 检测得到的结果。该方法将中心切割窗口与反吹相结合。图 3D 表明该中心切割包含 4,6-DMDBT 和另外两种未鉴定的化合物。

在甲苯中配制浓度为 1–100 ppm 的 4,6-DMDBT 校准曲线标样。将样品进样至第一维色谱柱, 中心切割窗口为 20.1–20.4 分钟。为避免 PMT 饱和, 按 25:1 的分流比对样品进行分流。检测器显示硫物质的平方响应, 因此对响应取平方根以实现数据的线性化。图 4 为校准曲线。在最低校准浓度 1 ppm (分流比 25:1) 下, 5.7 pg 硫进样到色谱柱上。FPD Plus 的最低检测限 (MDL) 为 2.5 pg S/s。

在最后一项实验中, 研究 NBS 1622c RFO 中的碳链分布。该实验采用较短的大口径色谱柱 (DB-HT Sim Dis, 5 m × 530 μ m, 0.15 μ m)。利用聚乙烯标样 (Polywax 500) 验证碳原子数分布。Polywax 500 包含介于 C_{20} 和 C_{70} 之间的聚乙烯链。图 5 展示了 NBS 1622c RFO 与 Polywax 500 校准标样的叠加图。RFO 的高碳原子数端在 Polywax 分布结束时 (C_{70} 附近) 出现拖尾。这表明了使用反吹的必要性 (和优势)。

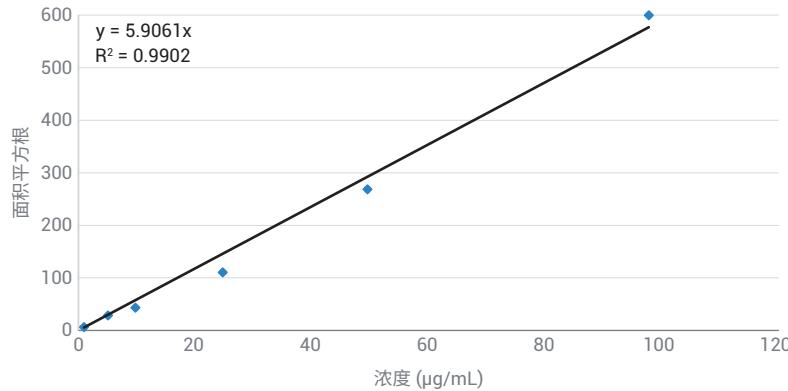


图 4. 4,6-二甲基二苯并噻吩在 1–100 ppm 范围内的校准曲线

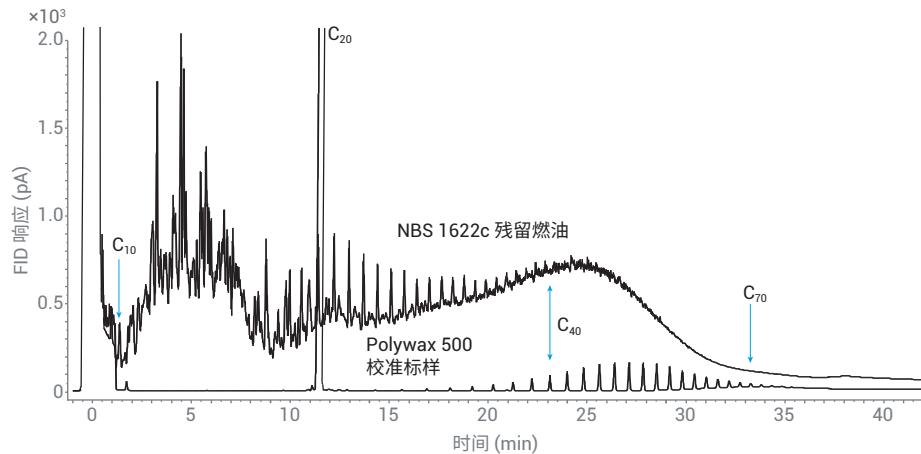


图 5. NBS 1622c 与聚乙烯校准标样 (Polywax 500) 的叠加色谱图。NBS RFO 样品中包含介于 C_{10} 和 C_{70} 之间的化合物

结论

配备 Deans Switch 以及 FID 和 FPD Plus 的 8890 气相色谱系统能够分离并鉴定中间馏分和重馏分烃类样品中的多种含硫化合物。使用非极性 J&W HP-1ms 第一维色谱柱和中等极性 J&W DB-17ht 第二维色谱柱有助于降低共洗脱和 FPD Plus 中发生淬灭的可能性。PSD 提供了反吹能力，并采用固定的吹扫流速，大大减少了载气消耗量。结果表明，该系统能够反吹碳原子数高达 C₇₀ 的样品。

参考文献

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers, 来源于 www.platts.com, **2016**
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards, 来源于美国国家环境保护局 <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/epa-standards-fuel-sulfur>, **2016**
3. Firor, R. 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、馏分和原料中的二苯并噻吩, 安捷伦科技公司技术概述, 出版号 5991-1752CHCN, **2013**
4. Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(8), 2487-2494

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。