

气相色谱 质谱方法快速测定馏分油累积收率和性质

赵丽娜 刘泽龙* 田松柏

(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要 采用 GC/MS 与偏最小二乘法结合的方法测定了汽油馏分、柴油馏分、润滑油馏分、VGO 馏分及渣油馏分的累积收率以及汽油馏分、柴油馏分的相对密度, 建立了采用 MS 数据预测这 5 种馏分油累积收率和汽油馏分、柴油馏分相对密度的 PLS 校正模型。验证集结果表明: GC/MS 方法与标准方法测定的结果之间无显著性差别。用 GC/MS 方法可以实现馏分油累积收率及性质的快速测定, 与标准方法相比, 大大缩短了分析时间。

关键词 气相色谱 质谱, 馏分油, 累积收率, 相对密度, 关联, 偏最小二乘法

1 引 言

原油评价中通常将原油切割成数个宽馏分, 如汽油馏分 (初馏点约 200)、柴油馏分 (200 ~ 350)、润滑油馏分 (350 ~ 400)、减压蜡油 (VGO) 馏分 (350 ~ 500) 及渣油馏分 (> 500), 并测定其性质和累积收率, 为制定合理的加工方案和产品方案提供科学的依据。累积收率的测定通常采用实沸点蒸馏的方法, 即 ASTM D2892^[1] 和 ASTM D5236^[2] 方法。这些方法的样品用量大、耗时长, 工作量大。相对密度等其他性质的测定虽然操作简单, 但需原油切割之后才能测定, 总体上仍需较长时间和较大的样品量。这些缺点使传统的评价方法难以满足实际工作的需要, 因此, 建立一种快速测定馏分累积收率及性质的方法十分必要。

质谱具有灵敏度高、快速、准确、定量分析再现性好、样品用量少等优点, 已成功地应用于石油馏分的烃类组成分析。随着化学计量学的发展, 出现了质谱方法与数学校正方法相结合预测样品性质的报道^[3~5]。Ashe 等^[4] 采用气相色谱 质谱 (GC/MS) 方法对原油进行了分析, 并由 MS 数据计算出烃类组成, 采用建立校正模型的方法预测未知样品的收率及性质, 大大减少了样品用量和分析时间。

本实验建立了一种采用原油 MS 数据快速测定上述各馏分的累积收率及性质的方法, 缩短了分析周期 (一个原油样品仅需 6 min), 所需样品量仅数 mL, 达到了样品用量少、分析速度快的目的, 可作为传统原油评价方法的有益补充。

2 基本原理

美国 Exxon 公司^[4] 采用分辨率较高的色谱柱, 使样品组分按沸点顺序流出, 再选取沸程范围对应的质谱数据, 对质谱数据进行烃类型分析, 采用数学校正方法在得到的烃类组成数据和性质之间建立校正模型, 用模型预测未知样品的性质。整个测定过程所需时间约为 40 ~ 60 min。本实验采用无固定相毛细管色谱柱, 用样品的 MS 数据与性质直接关联建立校正模型。样品的质谱数据组成自变量矩阵 X ; 相对密度或收率等性质数据组成因变量矩阵 Y (X , Y 矩阵如下所示)。采用偏最小二乘法 (PLS) 在两矩阵之间建立模型, 用所建立的模型预测未知样品的性质。

$$X = \begin{bmatrix} x_{1,2} & x_{1,2} & \cdots & x_{1,m-1} & x_{1,m} \\ x_{2,1} & x_{2,2} & \cdots & x_{2,m-1} & x_{2,m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & x_{i,j} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ x_{n,1} & x_{n,2} & \cdots & x_{n,m-1} & x_{n,m} \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix}$$

式中, x_{ij} 为样品的质谱峰相对峰强, Y_i 为第 i 个样品的性质, m 为作为自变量的质谱图范围内质谱峰数目, n 为样本个数。校正模型的数学模型为 $Y = XK + E$, 其中 K 为系数矩阵, E 为性质残差矩阵。

2003-12-16 收稿; 2004-02-27 接受

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

HP6890 GC/ HP5973MS及 HP GC-MSD 工作站;毛细管色谱柱 (无固定相) 40 m ×0.25 mm;丙酮,分析纯;载气, N₂;德国产 Fischer 500 5s蒸馏仪;瑞士产 Austria Appaar DMA48型密度仪。

3.2 基础数据的测定

累积收率:实沸点蒸馏方法,符合 ASTM D2892^[1]和 D5236^[2]标准;相对密度: GB1884-83^[6]方法。

3.3 原油 MS谱图的测定

3.3.1 实验条件 (1)色谱条件:进样量 0.2 μL, 分流比 200:1;载气流速 1 mL/min;进样口温度 320℃,柱箱恒温 320℃,保持 4 min。(2)MS条件:离子源温度 250℃;电离电压 70 eV;扫描范围 40~700 amu; GC/MS接口温度 300℃。

3.3.2 数据处理 为消除进样量的差异造成的影响,以 m/z 57的质谱峰峰强为基准,计算其它峰强与之的比值。图 1为玉门原油质谱图。采用化学计量学光谱分析软件 2.01 版 (石油化工科学研究院编制)处理质谱数据,以偏最小二乘法 (PLS)建立校正模型。

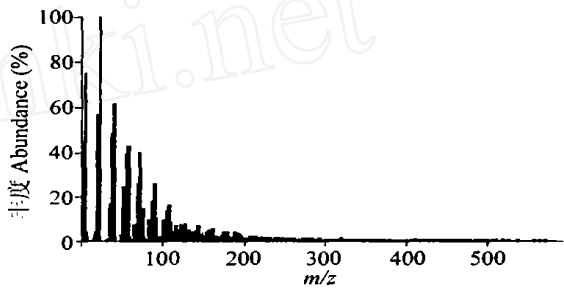


图 1 玉门原油质谱图
Fig 1 Mass spectra of Yumen crude oil

4 结果与讨论

4.1 校正集样本的分布

用于建立校正模型的校正集样本数为 33,包括石蜡基、中间基、环烷基以及环烷-中间基等类别的原油,样品分布见表 1。

4.2 汽油和柴油馏分相对密度测定

4.2.1 校正模型的建立 GC/MS的测定稳定性好,抗扰动能力强,因此谱图的漂移和扭曲都不大,采用不经处理的原始谱图即可达到满意的校正效果。选取包含馏分较为全面信息的合适谱图区间,对汽油、柴油两馏分分别选取 41~280、41~370的谱图范围,交互验证法确定两模型主因子数均为

表 1 校正集样本累积收率分布

Table 1 Sum yield distribution of calibration set samples		
馏分 Fractions	相对密度范围 (g/cm ³) Relative density range	收率分布范围 (%) Distribution range
汽油馏分 Gasoline fraction	0.7318~0.8254	1.12~26.25
柴油馏分 Diesel fraction	0.8126~0.8824	9.34~29.80
润滑油馏分 Lube oil fraction	-	3.83~8.63
VGO馏分 VGO fraction	-	20.06~34.58
渣油馏分 Residue fraction	-	5.14~69.57

10。模型的平方相关系数为 0.9575和 0.9776,标准偏差分别为 0.0048和 0.0028,说明校正效果良好。

4.2.2 模型验证 由 9个未参与校正集的样品组成验证集,用建立的模型预测相对密度,两种方法结果相比较,并进行成对 t 检验,结果见表 2。显著水平 $\alpha=0.05$ 时,成对 t 检验的结果小于 t 分布值 $t_{(0.05,8)}=2.31$,说明在模型适用范围内两种方法的测定结果基本一致。

表 2 汽、柴油馏分相对密度模型验证结果

Table 2 Results of validation of models for relative density of gasoline and diesel fraction				
	相对密度范围 (g/cm ³) Relative density range	标准偏差 SEP ^a	平均偏差 D ^b	t 值 t
汽油馏分 Gasoline fraction	0.7334~0.8119	0.0086	0.0034	1.17
柴油馏分 Diesel fraction	0.8828~0.8800	0.0071	0.0002	0.0937

4.2.3 方法重现性 随机选取验证集第 3#样本重复 3次 GC/MS测定,用建立的模型计算其相对密度,结果见表 3。结果显示方法具有良好重现性。

a 验证集标准偏差 (standard deviation of prediction set); b 平均偏差 (average deviation)

4 3 收率的测定

4 3 1 校正模型的建立 采用 PLS 方法建立校正模型,模型主要参数列于表 4 中。除了 VGO 馏分模型的平方相关系数为 0.8384,其他 4 个模型的平方相关系数都大于 0.95。从校正集的预测标准偏差看,5 个模型的标准偏差都较小,说明对馏分收率有良好的预测效果。

表 4 累积收率模型参数

Table 4 Main parameters of calibration set of sum yield of fractions

	汽油馏分 Gasoline fraction	柴油馏分 Diesel fraction	润滑油馏分 Lube oil fraction	减压蜡油馏分 VGO fraction	渣油馏分 Residue fraction
谱图范围 Spectral range	41 ~ 235	41 ~ 280	41 ~ 280	41 ~ 600	41 ~ 600
主因子数 Factor number	10	10	10	10	10
相关系数 r	0.9902	0.9718	0.9587	0.8384	0.9819
标准偏差 SEC	0.84	1.25	0.26	1.23	2.12

4 3 2 模型的验证 采用与相对密度同样的验证集,由上述 5 个模型计算得到的收率结果列于表 5 中,给定显著水平 $\alpha = 0.05$ 进行成对 t 检验,计算得到的 t 值小于 $t_{(0.05, 8)} = 2.31$,说明在模型适用范围内两种方法测定的收率结果基本一致。

表 3 重现性实验

Table 3 Results of repeatability experiments

序号 No	相对密度 Relative density (g/cm^3)	
	汽油馏分 Gasoline fraction	柴油馏分 Diesel fraction
1	0.7426	0.8318
2	0.7428	0.8315
3	0.7427	0.8314
均值 Average value	0.7427	0.8316
标准偏差 Standard deviation	0.0001	0.0002

表 5 馏分油收率模型验证结果

Table 5 Validation of calibration models of sum yield of fractions

	收率范围 (%) Yield range	标准偏差 SEP	平均偏差 D	t 值 $ t $
汽油馏分 Gasoline fraction	4.79 ~ 22.18	1.47	0.43	0.91
柴油馏分 Diesel fraction	10.29 ~ 28.62	1.49	-0.38	0.79
润滑油馏分 Lube oil fraction	3.99 ~ 7.83	0.48	0.19	1.29
VGO 馏分 VGO fraction	19.90 ~ 35.53	1.17	-0.04	0.09
渣油馏分 Residue fraction	18.22 ~ 63.02	2.17	0.56	0.80

References

- 1 ASTM D2892-99a *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02, 2001
- 2 ASTM D5236-99ae1. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.03, 2001
- 3 Stilianos G R, James W F, William P F. *U. S. Patent*, 5808180, 1998
- 4 Terrence R T, Stilianos G R, James W F, Gerald E. *U. S. Patent*, 5699269, 1997
- 5 Terrence R T, Ross W R, Stilianos G R. *U. S. Patent*, 5699270, 1997
- 6 GB1884-83 *Annual Book of National Standards of PRC* (中华人民共和国国家标准), 2001

Rapid Determination of Sum Yield and Properties for Fractions of Crude Oils by Gas Chromatography/Mass Spectrometric Method

Zhao Lina, Liu Zelong*, Tian Songbai

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract The sum yields of five wide-cut fractions (gasoline fraction, diesel fraction, lube oil fraction, VGO fraction and residue fraction) and the relative density of gasoline fraction and diesel fraction were determined with mass spectrometric spectra from capillary column. Seven partial least squares calibration models with small deviations were established. The results of paired t -test of validation sample set show that these seven models can be used to predict the sum yields and property of wide-cut fractions. In comparison to standard methods, the gas chromatography/mass spectrometric method is rapid, simple and needs a little sample.

Keywords Gas chromatography/mass spectrometry, fractions, sum yield, relative density, correlation, partial least squares

(Received 16 December 2003; accepted 27 February 2004)