

加氢裂解汽油抽余油和重整抽余油的分析

52 ——— 55

赵让梅 许岳兴

(扬子石化公司研究院)

TE 62.6.21

摘要:主要叙述了用毛细管气相色谱法对加氢裂解汽油抽余油和重整抽余油的分析,选择了最佳色谱条件,利用 Kovats 指数、纯样品、PNA 分析仪三种方法比较对两种抽余油中的 30 多种组分进行了定性。用两种不同极性的柱子对抽余油中的芳烃、烯烃、烷烃和环烷烃进行了比较准确的定量,同时对影响 Kovats 指数定性的几种因素(如平均线速度、柱温等)进行了考察。

关键词: 毛细管色谱法 加氢裂解汽油抽余油分析 重整抽余油分析 $C_5 \sim C_6$ 烃类 Kovats 指数 PONA 分析

芳烃厂 400 单元重整抽余油(以下简称大抽提)现已用作塑料厂乙烯聚合的溶剂。而加氢裂解汽油抽余油(以下简称小抽提)由于认为芳烃、环烷烃含量较高,一直没有作乙烯聚合的溶剂。为此,芳烃厂在现有条件下要分别贮存,造成诸多不便,为了利用加氢裂解汽油抽余油作塑料厂的溶剂,研究院进行了大小抽提抽余油的对比试验。

大抽提和小抽提抽余油均由 $C_5 \sim C_6$ 的链烷烃(P)、环烷烃(N)、烯烃(O)和芳烃(A)组成。美国惠普公司已将轻质油(十二碳以前)用毛细管气相色谱进行分析,汇编了专门的软件进行数据处理,给出单个组分的定性定量结果,按 PNA 分类计算,给出各自的总量。北京石科院^[1]在此基础上,对 PNA 定性可靠性进行了进一步的研究并进行了改进。

惠普公司 PNA 分析仪使用的是 50 m 长的 OV-101 石英毛细管柱,在 35℃ 柱温下,2,3-二甲基丁烷和环戊烷完全重叠。我们使用了同类性质,同样长度的国产石英毛细管柱,SE30 固定液,室温下(25℃)使这两种组分分离达到 50%,为环烷烃的准确定量打下了基础。本试验参照了文献 Kovats 指数^[2],结合色谱标样和 PNA 分析,增加了定性的可靠性。对大抽提抽余油和小抽提抽余油的分析取得了比较满意

的结果。

1 实验

1.1 仪器和设备

GC14A 气相色谱仪;FID 检测器;CR4A 数据处理机(日本岛津公司产品)。

1102 气相色谱仪, FID 检测器(上海分析仪器厂产品)。

石英毛细管柱: SE30, 50 m 长, 0.25 mm 内径; PEG20M, 50 m 长, 0.20 mm 内径(中科院兰州化物所产品)。

1.2 药品

2,2-二甲基丁烷, 2,3-二甲基丁烷等色谱标样均为进口。

2 结果和讨论

2.1 分离条件的选择

2.1.1 柱子的选择

由于 $C_5 \sim C_6$ 烃类组成复杂,正异构体的分离比较困难,我们采用了非极性固定相 SE30 和 OV-1 石英毛细管柱(长 50 m)进行分离。图 1 为 SE30 柱的分离谱图,对小抽提抽余油(64~75℃,加氢前)分离出 34 个色谱峰,在 OV-1 柱上,3,4 号峰完全重叠(3 号峰为环戊烷,4 号峰为 2,3-二甲基丁烷)。最后选用 SE30 柱作为本方法的分离柱。

大抽提抽余油除了组分含量不同外,其成分大

本文于 1991 年 11 月 19 日收到。

作者简介

赵让梅, 46 岁, 工程师, 现在扬子石化公司研究院工作, 1968 年以来一直从事气相色谱分析方法、毛细管色谱柱、气相色谱仪等的研究, 曾先后发表有关论文 20 余篇。



部分与小抽提抽余油相同。

芳烃的烃含量是溶剂油的控制指标之一。但在非极性柱上,非芳烃会干扰芳烃的定量。为了解决这一问题,我

们参照UOP744-77的标准方法,采用极性PEG20M毛细管柱(柱2),使碳九以前的非芳部分全部在苯之前馏出,从而排除了对苯和甲苯定量的干扰。分离谱图见图2。

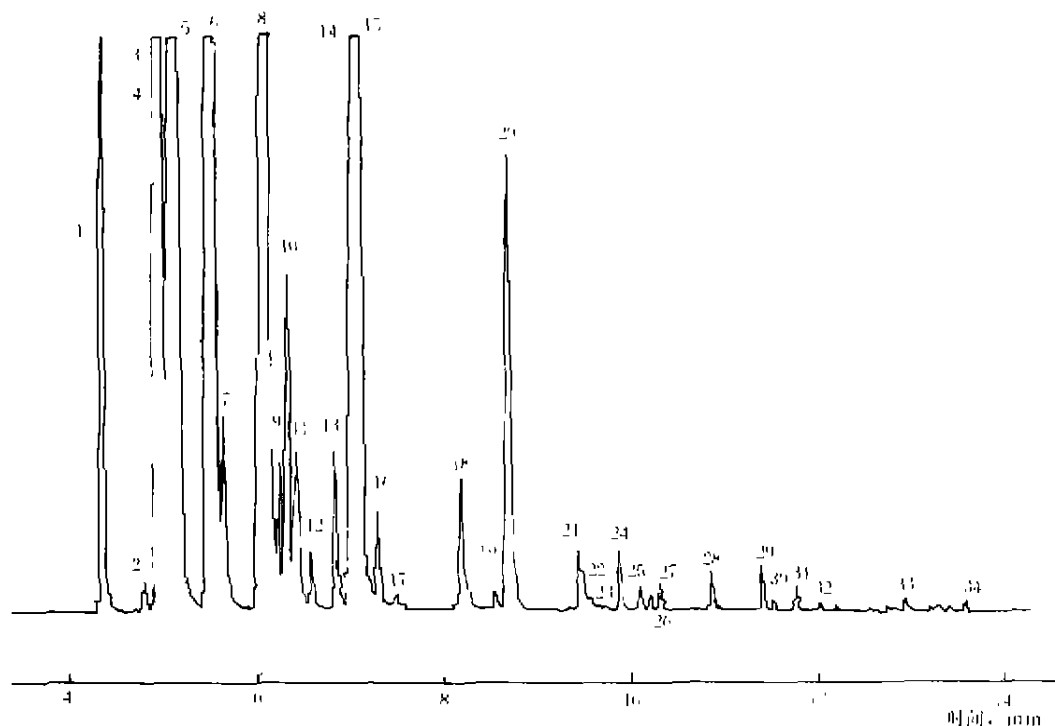


图1 小抽提抽余油的分离谱图

色谱条件:柱 SE30, 50m×0.25mm;柱温, 22~25℃(室温);载气: H_2 , 7.8×10^4 Pa; $\bar{v} = 31.7$ cm/sec

峰定性: 1——2,2-二甲基丁烷; 2——己烯异构体; 3——环戊烷; 4——2,3-二甲基丁烷; 5——2-甲基戊烷;
6——3-甲基戊烷; 7——己烯-1; 8——正己烷; 9~13——碳七烯烃; 14——2,2-二甲基戊烷; 15——甲基环戊烷;
16——2,4-二甲基戊烷; 17——2,2,3-三甲基戊烷; 18——苯和碳七烯烃; 19——3,3-二甲基戊烷; 20——环己烷;
21——2-甲基己烷; 22——2,3-二甲基戊烷; 23——1,1-二甲基环戊烷; 24——3-甲基己烷; 25——顺-1,3-二甲基环戊烷;
26——反式-1,3-二甲基环戊烷; 27——反式-1,2-二甲基环戊烷; 28——正庚烷; 29——甲基环己烷;
30——2,2-二甲基己烷; 31——乙基环戊烷; 33~34——未知

2.1.2 载气的选择

在同一根柱上,用氮气做载气时,在柱子最佳平均线速度下($\bar{v} = 9.4$ cm/sec),分离度明显优于氢气做载气,但分析时间长了3倍,故最后选用氢气做载气。

2.1.3 温度的选择

在定性分析时,为了精确测定 Kovats 指数,选择了 40℃ 和 50℃ 两种恒温操作,以便和文献值比较。在实际定量分析中采用程序升温操作,初始温度为室温,保持 10min,然后以 20℃/min 程序升温到 150℃,保持 10min。

2.2 抽余油的定性分析

2.2.1 烯烃的定性

利用加氢反应前后色谱峰的消失,判断出不饱和烃的位置。然后用纯标样定出苯和甲苯的色谱峰其余的则定为烯烃。

2.2.2 利用 Kovats 指数进行定性

在没有纯标样的情况下,用 Kovats 指数定性是公认的比较可靠的定性方法。具体作法是:在样品中加入适量的正戊烷(因样品本身已有正己烷和正庚烷),分别在 40℃ 和 50℃ 恒温下测出正构烷烃及所有组分的净滞留值,代入 Kovats 指数计算公式进行计算:

$$I_x = 100Z + 100 \frac{\log t_{RX} - \log t_{RZ}}{\log t_{RZ+1} - \log t_{RZ}}$$

式中: I_x ——未知组分的 Kovats 指数; Z ——碳数, t_{RX} ——未知物质的净滞留值(本实验用正戊烷、正己烷、正庚烷); t_{RZ+1} ——碳数 $Z+1$ 的标准物的净滞留值。

将计算值和文献值进行对比,对各组分进行定性。并考察了不同固定液(性质相似)、不同温度,不同线速度对保留指数的影响(详见表1)。

由表1的第一列和第二列数据可以看出,在同一温度下,测得的保留指数和文献值非常吻合,相差不到一个指数单位,对各组分可以作出初步定性。值得指

出的是文献上用的是类似固定液 OV-101 不锈钢毛细管柱, 本实验用的是 OV-1 石英毛细管柱。

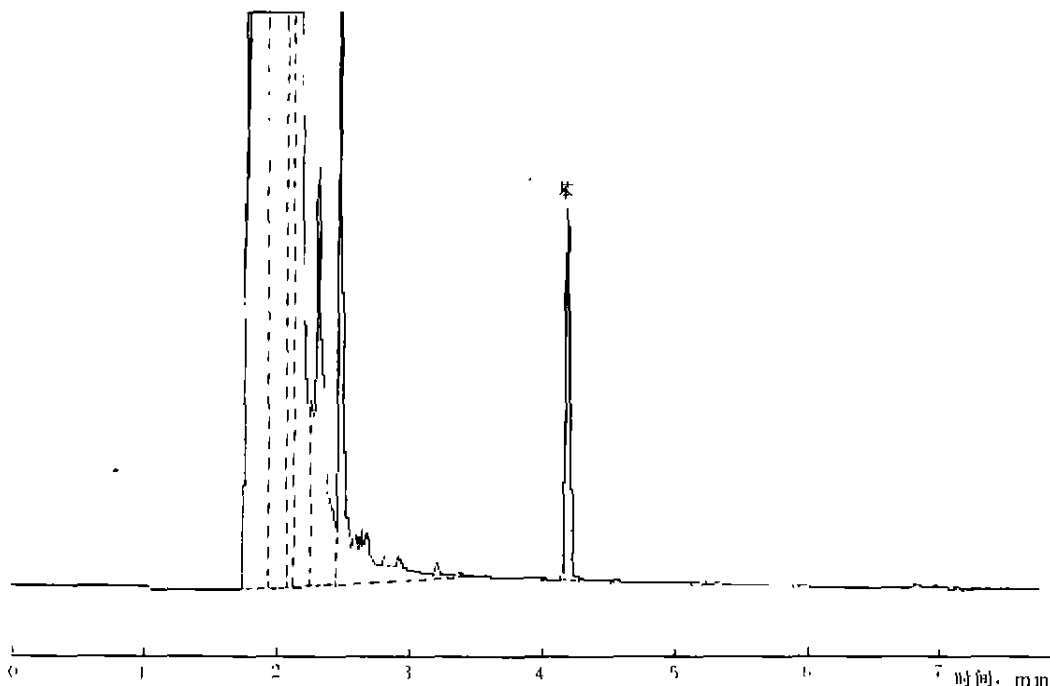


图2 小抽提抽余油中芳烃和非芳烃的分离

柱子: PEG20M, 50 m × 0.20 mm; H₂ 作载气, 柱前压: 13.72 × 10⁵ Pa; \bar{u} = 31.8 cm/sec; 柱温: 50℃ 停 5 min, 8℃/min 到 150℃; 进样器和检测器温度: 200℃

表1 保留指数定性的结果^[2]

组 分	50℃		40℃		峰号	其他 定性 方法
	文献值 ^①	OV1 ^②	OV1 ^③	SE30 ^④		
nC ₇	500.00	500.00	500.00	500.00	500.00	标样
22DMC ₇	537.12	537.75	537.63	536.92	536.59	1 标样
23DMC ₇	566.44	—	—	—	—	4 标样
CYC ₇	566.18	567.06	567.02	565.88	565.41	3 标样
2MC ₇	569.62	569.81	569.78	569.76	569.90	5 标样
3MC ₇	583.80	584.23	584.20	583.84	583.83	6 标样
C ₇ -1	588.86	—	587.86	588.12	587.39	7 标样
nC ₈	600.00	600.00	600.00	600.00	600.00	8 标样
22DMC ₈	625 [*]	—	625.26	624.99	624.04	14
MCYC ₈	625 [*]	629.57	627.75	627.70	627.76	15
24DMC ₈	630.61	—	—	—	—	16 标样
22TMC ₈	638 [*]	637.64	—	636.33	635.86	17
B	652.07	—	652.62	—	—	18 标样
33DMC ₈	657 [*]	657.16	—	—	655.29	19 标样
CYC ₈	611.50	662.39	662.44	659.72	659.39	20
2MC ₈	666 [*]	667.78	667.84	667.41	667.15	21
23DMC ₈	669.92	670.49	670.57	669.31	669.21	22
11DMCYC ₈	670 [*]	—	674.65	672.40	672.39	23
3MC ₈	676.24	676.67	676.71	676.00	675.88	24
C13DMCYC ₈	680 [*]	684.62	684.47	682.50	682.68	25
T13DMCYC ₈	684 [*]	687.31	687.32	685.48	685.41	26
T12DMCYC ₈	686 [*]	689.96	698.94	687.81	687.93	27
nC ₉	700.00	700.00	700.00	700.00	700.00	28

① 固定液为角鲨烷, 柱温: 30℃; 不打*号的为 OV101, 柱温 50℃;

② N₂ 作载气, \bar{u} = 21.5 cm/sec;

③ \bar{u} = 10.1 cm/sec; ④ \bar{u} = 9.3 cm/sec;

⑤ \bar{u} = 11 cm/sec; ⑥ 峰号同图 1。

当平均线速度从 21 cm/sec 降到 10 cm/sec 时(见表 1 第 2 列和第 3 列), 在同一温度下测得的保留指数相差不到半个指数单位。由此, 可以得出结论: 线速度对保留指数影响不大。

将柱箱温度从 50℃ 降到 40℃ 时(见表 1 第 2、3 列和第 4 列数据), 对环烷烃的保留指数影响较大, 在 1~2 个指数单位; 对链烷烃的保留指数影响不大, 在一个指数单位内波动。

我们也考察了相同温度下, 不同固定液对 Kovats 指数的影响(表 1 的第 5 列和第 6 列)。由这两列数据可以看出, 保留指数非常相近, 相差不到 0.5 个指数单位。由此可以看出, 这两类固定液可以互相代替。

2.2.3 用 PNA 分析仪进行定性

在美国惠普公司 5890 PNA 分析仪上定性分析了小抽提抽余油。PNA 分析的结果绝大部分和上述定性的结果一致。但在该仪器的条件下对分离不开的物质无法定性和定量, 例如: 将环戊烷和 2,3-二甲基戊烷统统定为环戊烷, 将苯和烯烃混合峰定为苯。对所有烯烃因无软件处理, 亦无法定性和定量。

2.2.4 用纯样品定性

从上述定性的结果可以看到, 仍有个别组分是不可靠的, 如环戊烷和 2,3-二甲基丁烷, Kovats 文献指数非常接近, 仅相差 0.26 个指数单位, 在测试保留指

数的温度下,这两个组分完全重叠,无法计算保留值。PNA分析仪同样没有给出定性结果。用纯样品在室温下分析,定出了这两组分,同文献保留指数定性结果是一致的。表1最后一列注明了用纯样品定性的组分。几种方法定性的结果基本一致。

2.3 小抽提抽余油的定量分析

由于抽余油的组分均为烃类,在色谱上响应相差不大,据文献和UOP 744-77所列出的相对校正因子均在小数后第二位上有差别,因此采用了归一法进行定量。苯和甲苯首先在PEG20M柱上测出含量,然后在SE30柱上测出各组分的含量,在苯和烯烃混合峰的含量中扣除苯的含量,将剩余部分计算在烯烃总量中。定量结果见表2。

表2 抽余油组成定量分析结果 $\times 10^{-2}(m/m)$

峰号	组分	小抽提抽余油(64~75℃)		大抽提抽余油
		加氢前	加氢后	
1	22DMC ₄	1.86	1.34	0.07
2	C ₆	0.21	<5×10 ⁻⁶	35×10 ⁻⁶
3	CYC ₃	4.07	3.30	—
4	23DMC ₄	5.24	4.20	0.71
5	2MC ₃	28.26	27.21	11.47
6	3MC ₃	22.76	23.05	29.49
8	nC ₆	19.43	21.36	46.16
7.9~13	C ₇	1.34	<5×10 ⁻⁶	0.65
14	22DMC ₃	—	—	0.43
15	MCYC ₃	15.18	17.68	4.21
16	24DMC ₃	0.21	0.18	1.24
17	223TMC ₄	0.04	0.03	0.24
18	B	0.05	<1×10 ⁻⁶	0.07
19	33DMC ₃	0.03	0.03	0.44
20	CYC ₆	0.88	1.15	0.46
21	2MC ₆	0.11	0.14	1.87
22	23DMC ₃	0.02	0.03	0.72
23	11DMCYC ₃	0.01	0.01	0.10
24	3MC ₆	0.07	0.09	1.17
25	C13DMCYC ₃	0.03	0.04	0.05
26	T13DMCYC ₃	0.02	0.02	0.03
27	T12DMCYC ₃	0.02	0.03	0.10
28	nC ₇	0.03	0.03	0.12
29	>C ₇	0.08	0.07	0.22

小抽提抽余油加氢后,剩余烯烃和芳烃量很小,约百万分之几。根据最小检知量规定:峰高大于噪音两倍。烯烃由于受邻近烃类干扰,最小检知量为 5×10^{-6} 。芳烃最小检知量为 1×10^{-6} 。

将表2的定量结果按链烷、环烷、芳烃、烯烃分类计算列于表3。大抽提抽余油由于加氢单元没有开车,因此,只有加氢前的结果。

为了考察这台仪器定量的重复性,本实验选用小抽提抽余油切割前的原料作样品,在图2的色谱条件

下,连续进样五次,计算相对百分标准偏差,结果见表4。由表4可以看出,定量的重复性,对浓度只有0.03%水平级的样品,相对标准偏差仅有0.56%。

表3 抽余油的PNOA定量结果 $\times 10^{-2}(m/m)$

组成	小抽提抽余油(64~75℃)		大抽提抽余油
	加氢前	加氢后	
P	78.16	77.15	94.43
N	20.24	22.25	4.94
O	1.55	<5×10 ⁻⁶	0.65
A	0.05	<1×10 ⁻⁶	0.07
P ₆	77.55	72.96	87.90
P ₇	0.54	0.53	6.31
>P ₆	0.06	0.03	0.22
N ₂	4.07	3.30	—
N ₃	16.06	18.83	4.66
N ₄	0.11	0.13	0.18
O ₂	0.21	<5×10 ⁻⁶	35×10 ⁻⁶
O ₃	1.34	<5×10 ⁻⁶	0.65

P——链烷烃; N——环烷烃; O——烯烃; A——芳烃。

3 结论

由上述分析结果可以看出,采用两根毛细管柱进行该样品定量分析,大大提高了定量的精确度,本实验为大抽提抽余油和小抽提抽余油的定性定量分析提供了可靠的分析结果。为塑料厂溶剂油的使用提供参考数据。并为今后同类样品的分析积累了一批有用的数据。

表4 定量的重复性(小抽提未切割原料)

组分	次数					\bar{x}	σ $\times 10^{-3}$	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$ %
	1	2	3	4	5			
NA	99.8724	99.8718	99.8721	99.8707	99.8725	99.8719	0.63	0.0006
B	0.0279	0.0280	0.0279	0.0281	0.0279	0.0280	0.08	0.28
T	0.0317	0.0319	0.0316	0.0320	0.0317	0.0318	0.14	0.46
EB	0.0189	0.0188	0.0189	0.0191	0.0189	0.0189	0.10	0.52
PX	0.0183	0.0183	0.0184	0.0183	0.0183	0.0183	0.04	0.22
MX	0.0308	0.0311	0.0311	0.0311	0.0307	0.0310	0.17	0.56

色谱条件:柱 SE30, 50mm×0.25mm; 柱温: 22~25℃(室温); 载

气: H₂, 7.8×10⁵ Pa; \bar{u} =31.7cm/sec

NA——非芳烃总量; B——苯; T——甲苯;

EB——乙苯; PX——对二甲苯; MX——间二甲苯。

致谢: 本公司质检站王维同志为我们做了PNA定性分析, 在此表示致谢。

参考文献

- 1 邹乃忠, 第三次石油化工色谱学术报告会论文集, 桂林: 1989, 24
- 2 成都科技大学分析化学教研室编, 《分析化学手册》第四分册, 北京: 化学工业出版社, 1984, 294

(审稿: 袁景辉高级工程师)