

色谱模拟蒸馏方法测试渣油的馏分分布

温利新^{1,2}, 梁结虹², 蔡明招¹

(1. 华南理工大学 化学科学学院, 广东 广州 510641; 2 中国石油化工股份有限公司
广州分公司 检验中心, 广东 广州 510726)

摘要: 采用 nC_9 、 nC_{10} 的混合物作为渣油模拟蒸馏的内标物, 利用石科院提供的软件, 进行渣油色谱模拟蒸馏测试, 实验结果表明, 用 nC_9 、 nC_{10} 的混合物作为渣油模拟蒸馏的内标物是可行的, 相对标准偏差小于 1.29%。从整个馏程看出, 用色谱模拟蒸馏方法测定渣油, 可以指导工艺渣油生产过程, 提高轻油收率。

关键词: 渣油; 模拟蒸馏; 气相色谱; 馏分分布

中图分类号: O657.71; TE622.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2007)02 - 0270 - 04

Determination of Distribution of Residual Oil Fraction by Chromatographic Simulated Distillation Method

WEN Li-xin^{1,2}, LANG Jie-hong², CAI Ming-zhao¹

(1. College of Chemistry & Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2 Analysis Center of China Petroleum & Chemical Corporation Guangzhou Branch, Guangzhou 510726, China)

Abstract: With the software provided by research institute of petroleum processing, a gas chromatographic simulated distillation method for the determination of distribution of residual oil fraction is described. Results showed that the nC_9 & nC_{10} mixtures could be used as internal standard. The RSD is lower than 1.29%. This method can be used to direct the process of residual oil distillation and to promote the yield of light oil.

Key words: Residual oil; Simulated distillation; Gas chromatography; Fraction distribution

色谱模拟蒸馏是运用色谱技术模拟经典的实沸点蒸馏方法来测定各种石油馏分的馏程。近年来该方法发展迅速, 广泛用于石化行业的生产中。现用的方法有 SH/T0558^[1]、ASTM D6352^[2]、ASTM D2887^[3]等, 都适用于馏分可以完全馏出的重油的色谱模拟蒸馏分析, 馏程温度较低。渣油催化全馏分油的馏程范围在 50 ~ 800 内, 包括渣油催化工艺的原料油与反应后未分离的全馏分油^[4]。到目前为止, 炼油厂实际生产的常底油及催化渣油只需控制 538 以前的馏分, 较难实现更高温度的馏分。渣油催化工艺只能得到其原料与产物 538 以前的馏程数据, 无法准确知道所加入的渣油馏分的实际反应效果。采用色谱模拟蒸馏方法可以帮助快速制定渣油调配方案, 以及尽快获得催化产物在进一步分馏时应获得的汽油、煤油、柴油、润滑油等各种产品的收率, 从而指导渣油催化生产过程。ASTM D7169^[5]可用于测定原油及有残留的原油切割组分的模拟蒸馏, 采用的是外标法, 测定温度到 720 , 可以测定到 C100。而对于渣油的分析, 由于渣油组分在色谱柱中的残存, 尤其在标区里的残存, 严重影响面积的计算, 从而造成收率的极大误差。同时, 渣油中含有沥青质、胶质, 容易污染色谱柱及检测器离子头, 导致渣油色谱模拟蒸馏较难测准^[6]。本文对炼油厂生产的常底油及催化裂化渣油的色谱模拟蒸馏方法(SMD)进行了探讨, 以 nC_9 、 nC_{10} 作为内标物, 测试了 180 ~ 630 以前的馏分分布, 结果满意, 可用于指导渣油生产。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890 色谱仪, 带 FD 检测器, 毛细管冷柱头进样器。HP 化学工作站, 渣油模拟蒸馏软件。

二硫化碳: A.R., 内标物: nC_9 、 nC_{10} 的混合物, 沸点标样: 37 个正构烷烃 ($nC_5 \sim nC_{66}$, 安捷伦

收稿日期: 2006 - 03 - 20; 修回日期: 2006 - 06 - 30

作者简介: 温利新 (1973 -), 女, 广东梅县人, 工程师, 硕士研究生; 蔡明招, 联系人, Tel: 020 - 87110222,

E-mail: chmlcai@scut.edu.cn

公司)。

1.2 色谱条件

色谱柱：RESTEK 15 m \times 0.53 mm 毛细管柱，液膜厚度 0.88 μ m；柱温：初温 35 $^{\circ}$ C，保持 1 min 后，以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 350 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 400 $^{\circ}$ C，保持 7.5 min；汽化温度：初始温度 60 $^{\circ}$ C，进样 0.05 min 后，以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 400 $^{\circ}$ C，保持 20 min；检测器温度：400 $^{\circ}$ C；载气流速：6.0 mL/min，高纯氮；燃气流速：40 mL/min，高纯氢；助燃气流速：400 mL/min，净化空气；进样量：1 μ L。

1.3 实验步骤

1.3.1 分析方法的建立 将沸点标样混合物按“1.2 色谱条件”进样，选择最佳的积分条件，建立 37 个正构烷烃保留时间和峰面积归一结果的校正表。

渣油分析方法是常规的峰面积归一法，但不需产生色谱分析报告。由 HP 化学工作站列出色谱原始切片数据，采用专用程序读取。运行完渣油分析方法后，色谱模拟蒸馏主程序将读取该数据，经过处理后产生色谱模拟蒸馏的测定报告。

1.3.2 基线补偿 每次分析样品前均要启动色谱工作站的基线补偿功能，进行空白补偿分析，直到基线无明显残存峰，基线尾部高温段与前边低温段的基线平行，无弯曲线段。

1.3.3 样品的制备与分析 称取样品 0.2 g，加入内标物 (nC_9 、 nC_{10} 的混合物) 约 0.02 g，再加入 0.8 mL 的二硫化碳，混合均匀。进样 1 μ L 后，启动渣油分析方法。运行色谱模拟蒸馏软件，得到渣油色谱模拟蒸馏的测定结果报告。

2 结果与讨论

2.1 渣油色谱模拟蒸馏测定结果

按“1.3 节”实验方法得到渣油色谱模拟蒸馏的测定结果，报告见表 1，色谱图见图 1。在本实验条件下， nC_9 、 nC_{10} 内标物组分在此不出峰，不影响样品的定性与定量，说明用 nC_9 、 nC_{10} 混合物做内标是可行的。

表 1 渣油色谱模拟蒸馏的测定报告

Table 1 Analytical report of residual oil by chromatographic simulated distillation

Extractive /%	Temperature t/	Extractive /%	Temperature t/	Extractive /%	Temperature t/	Extractive /%	Temperature t/
BP	209.9	22	410.1	44	474.9	66	551.3
1	232.1	23	413.5	45	477.7	67	555.6
2	259.5	24	417.1	46	480.9	68	559.6
3	278.6	25	420.8	47	483.9	69	563.8
4	294.6	26	423.7	48	487.3	70	567.9
5	306.2	27	427.0	49	490.2	71	571.9
6	317.3	28	429.9	50	493.6	72	575.8
7	327.2	29	432.8	51	496.9	73	580.1
8	335.6	30	435.8	52	500.0	74	584.2
9	343.9	31	438.4	53	503.1	75	588.3
10	350.4	32	441.0	54	506.1	76	592.4
11	357.3	33	443.6	55	509.6	77	596.2
12	363.1	34	446.6	56	513.0	78	600.1
13	369.2	35	449.6	57	516.7	79	604.1
14	374.1	36	451.9	58	520.4	80	608.1
15	379.8	37	454.9	59	524.3	81	611.6
16	384.0	38	457.6	60	527.8	82	615.4
17	389.3	39	460.2	61	531.7	83	618.9
18	393.2	40	463.3	62	535.4	84	622.3
19	398.2	41	466.3	63	539.0	85	625.4
20	402.4	42	469.1	64	542.9	86	628.4
21	406.3	43	472.0	65	547.1		

2.2 重复性考察

用渣油为样品, 进行 6 次平行测定, 取 BP (初馏点)、10%、30%、50%、70%、90%、FBP (终馏点) 7 个点计算标准偏差和相对标准偏差, 如表 2。从表 2 看出, 在渣油模拟蒸馏中, 最大的相对标准偏差为 1.29%, 说明该方法精密度高。

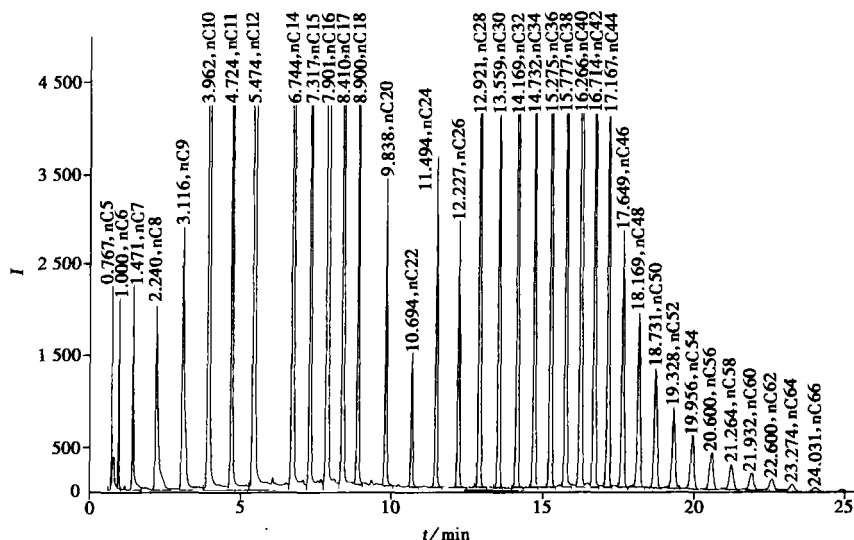


图 1 沸点标样色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the boiling point standard sample

表 2 重复性试验结果

Table 2 The results of repeatability

Extractive /%	Test temperature $t/$						SD $s/$ %	RSD $s_r/$ %
	1	2	3	4	5	6		
BP	213.8	213.1	213.8	212.7	213.4	213.8	0.46	0.22
10	346.6	345.1	343.9	343.5	343.9	346.2	1.31	0.38
30	425.5	423.0	420.8	420.8	421.5	424.8	2.05	0.48
50	474.5	469.9	466.6	466.6	467.3	473.1	3.45	0.73
70	534.4	525.4	518.5	518.9	520.4	531.3	6.76	1.29
90	607.2	598.4	588.9	589.7	592.6	608.3	7.60	1.28
FBP	629.6	629.8	622.7	624.9	627.3	629.8	2.99	0.48

2.3 两种不同方法的结果比较

取实际样品加入 nC_9 、 nC_{10} 混合物, 按实验步骤进行试验, 考察装置控制的 5 个点, 测定结果和 ASTM D1160^[7] 减压馏程的测定结果进行对比, 如表 3。

表 3 两种方法对实际样品的分析结果

Table 3 Analytical results of real sample by two methods

No	Method	Temperature $t/$		Extraction $w/$ %		
		BP	Extractive 10%	350	500	538
1	SMD*	241.2	478.8	1.8	14.8	27.3
	D1160	258.9	490.2	1.5	13.6	22.6
	Difference	17.7	11.4	0.3	1.2	4.7
2	SMD	206.0	410.1	5.5	21.8	33.2
	D1160	220.5	420.6	3.9	20.4	27.6
	Difference	14.5	10.5	1.6	1.4	5.6
3	SMD	226.5	478.1	2.8	15.0	27.9
	D1160	234.7	501.1	1.8	13.2	22.9
	Difference	8.2	12.0	1.0	1.8	5.0
4	SMD	234.4	477.3	2.8	13.9	26.7
	D1160	237.2	489.2	2.2	12.8	21.3
	Difference	2.8	11.9	0.6	1.1	5.4
5	SMD	229.7	495.1	2.8	10.5	16.0
	D1160	226.7	510.1	2.0	8.6	11.2
	Difference	3.0	15.0	0.8	1.9	4.8

*: SMD stands for chromatographic simulated distillation

从表 3 看出, 渣油色谱模拟蒸馏与减压馏程分析结果比较, 在实际样品分析中两者结果基本一致, 同一馏出百分数下温度相差不超过 15 。在装置控制点中 500 馏出收率摆动不超过 2 个单位, 说明该方法准确性较好^[8]。在 538 馏出中, 收率摆动较大, 是因为在模拟蒸馏的高温阶段, 基线容易上漂, 造成误差, 可以通过基线补偿功能来消除影响; 同时, 减压馏程会损失部分轻组分, 造成收率偏低; 样品存在重组分容易堵塞离子头, 要经常清洗。渣油的分析结果在 ASTM D1160 方法的再现性范围内, 但其馏程范围远高于 538 (ASTM D1160 只看到 538), 可以清楚地看出 630 以前的馏分分布。从整个馏程看出, 用色谱模拟蒸馏测定渣油馏程, 装置可以进一步提高切割温度, 获得更多的轻油收率。需要说明的是, 在模拟蒸馏中, 收率单位是质量百分数; 减压馏程的收率单位是体积百分数, 两者可以通过建立关联来减小误差。

参考文献:

- [1] SH/T0558 - 2004 石油馏分沸程分布测定法 (气相色谱法) [S].
- [2] ASTM D6352 - 04e1. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700 degrees C by gas chromatography [S].
- [3] ASTM D2887 - 04a Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography [S].
- [4] 张金锐, 伍意玉. 石油化工分析基础知识问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 229.
- [5] ASTM D7169 - 05. Standard test method for boiling point distribution sample with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residue high temperature gas chromatography [S].
- [6] 杨海鹰. 气相色谱在石油化工中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 230 - 242.
- [7] ASTM D1160. Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure [S].
- [8] 徐文炳, 雷荣孝, 楼秀钦. 色谱模拟蒸馏研究及应用 [J]. 石化技术与应用, 2001, 19(3): 195 - 197.

(上接第 269 页)

参考文献:

- [1] KRASNER SW, McGU REM J, FERGUSON V B. Taste and odors: the flavor profile method [J]. JAWWA, 1985, 77: 3 - 34.
- [2] JEROEN H M, BARTELS, BRADY B M, et al Training panelists for the flavor profile analysis method [J]. JAWWA, 1987, 79: 1 - 26.
- [3] ANDREW J W, ANDREA M D. Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants [J]. Wat Res, 2004, 38: 1604 - 1614.
- [4] LLOYD SW, LEA J M, ZMBA P V, et al Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase microextraction procedures [J]. Wat Res, 1998, 32: 2140 - 2146.
- [5] REBECCA M, PHILLIP P, RUSSELL S, et al Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid-phase microextraction and gas chromatography - chemical ionisation/electron impact ionisation-ion-trap mass spectrometry [J]. Analyst, 1998, 123: 2155 - 2160.
- [6] WATSON S B, BROWNLEE B, SATCHWELL T, et al Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MB in source and drinking water using headspace SPME [J]. Wat Res, 2000, 34(10): 2818 - 2828.
- [7] MOHAMMAD R, YAGHOUB A, MOHAMMAD - REZA M H, et al Determination of organic compounds in water using dispersive liquid - liquid microextraction [J]. J Chromatogr, A, 2006, 1116(1): 1 - 9.
- [8] ZAFRA A, JUÁREZ M J B, BLANC R, et al Determination of polyphenolic compounds in wastewater olive oil by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Talanta, In Press.
- [9] WU J M, EE K H, LEE H K Automated dynamic liquid - liquid - liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography - ultraviolet detection for the determination of phenoxy acid herbicides in environmental waters [J]. J Chromatogr, A, 2005, 1082(2, 5): 121 - 127.
- [10] 杨惠玲. 以二氧化氯对 Geosmin 与 2-MB 氧化去除之研究 [D]. 台湾: 逢甲大学, 2002.