

高温模拟蒸馏气相色谱法用于渣油的馏分分布分析

GC-246

摘要： 本文使用岛津 GC-2030 气相色谱仪结合最新 OCI-2030(NX) 冷柱头进样口建立了一种高温模拟蒸馏 ASTM D7500 的分析方法。使用 PAC 的正构烷烃混合色谱标样，5010 参考油样，实际的减渣油样及 0.53 mm 的金属毛细柱，结合岛津最新 OCI-2030(NX) 冷柱头进样口来完成分析。结果显示：按照 ASTM D7500 方法，可以快速测定高沸石油馏分的沸点分布和温度切割点，馏程范围为初馏点 100°C - 终馏点 735°C。本方案重复性好，分析时间短，结果准确。

关键词： 气相色谱仪 OCI-2030(NX) 高温 模拟蒸馏 渣油

ASTM D7500 是一种通过火焰离子化检测器 (FID) 和毛细管气相色谱法模拟蒸馏来测定石油产品的馏程分布的标准检测方法。这种方法适用于初沸点 (IBP) 为 100°C 或更高及终沸点 (FBP) 为 735°C (C_{110} 的沸点) 或更低的蒸馏油，如基础油，润滑油基础油和渣油。进样必须从色谱柱中完全洗脱，并使用样品色谱图得出蒸馏曲线，为石油炼化过程，比如氢化裂解、减粘裂化和脱沥青等提供了有效依据。这种气相色谱模拟

蒸馏方法可以替代传统的蒸馏方法，还可用于产品规格测试。

本方案基于 ASTM D7500，采用岛津公司 GC-2030 结合最新的冷柱头进样口 OCI-2030(NX) 分析渣油，数据准确、分析快速、用样量少，为高温模拟蒸馏气相色谱法用于渣油，润滑油的馏分分布分析提供了一个简便的解决方案。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2030 (配置 OCI-2030(NX) 和 FID 检测器)

1.2 实验步骤

1.2.1 基线补偿

正式进样之前，在与运行油样相同的操作条件下进行空白作业，以便于对基线漂移、噪声和残存作适当扣除。基线补偿见图 1。

1.2.2 正构烷烃混合样分析

在线性程序升温条件下测定已知正构烷烃混合物中各组分保留时间和色谱峰面积，获得温度 - 保留时间的校正曲线。正构烷烃混合样分析色谱图见图 2。

1.2.3 参考油样分析和实际油样

在与测定正构烷烃混合物相同的色谱条件下，将试样按照沸点次序分离，同时进行切片积分，获得对应的累加面积以及相应的保留时间，参考油样品分析色谱图见图 4。参考油模拟蒸馏数据报告见表 1。实际油样品分析色谱图见图 6 和图 7。实际油模拟蒸馏数据报告见表 2 和表 3。

1.3 分析条件

柱温：35°C (0 min)-10°C /min-430°C (5.5 min)

载气控制方式：恒流控制

载气流量：19 ml/min

进样方式：冷柱头进样

空气流量：200 ml/min

尾吹：24 ml/min

进样方式：AOC-20i 自动进样

进样量：0.4 μ L

100°C (0 min)-15°C /min-430°C (23 min)

FID 温度: 450°C

氢气流量: 32 ml/min

色谱柱: Ultra ALLOY-SIMDIST(HT) MXT-1

(P/N: UASIM(HT)-5W-0.1F)

5 m×0.53 mm×0.1 μm

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

正构烷烃混合标样由 PAC 公司提供,由沸点校正轻烃混标 (C₅-C₂₈, P/N: 20001.125) 和沸点校正重烃混标 (C₃₀-C₁₂₀, P/N: 20001.124) 按照一定比例配制而成。

取 10 ml 沸点校正重烃混标 (C₃₀-C₁₂₀, P/N: 20001.124) 和 10 g 二硫化碳混合, 盖紧瓶盖, 在 45°C 恒温水浴中使 Polywax 完全溶解, 放置室温, 摇匀静置, 移取 1.5mL 至进样瓶中, 加入 4uL 沸点校正轻烃混标 (C₅-C₂₈, 货号 20001.125), 盖紧瓶盖, 在涡旋震荡仪上使其混合均匀。

可直接上机分析

参考油样 (Reference oil 5010 sample, 货号 20001.132) 由 PAC 公司提供, 用天平称量约 0.05 g 参考油样, 用二硫化碳稀释至 10 g, 盖紧瓶盖, 在涡旋震荡仪上使其混合均匀, 移取 1.5 mL 混合好的油样上机分析, 质量分数约为 0.5%。

■ 结果与讨论

3.1 空白 (基线补偿) 色谱图

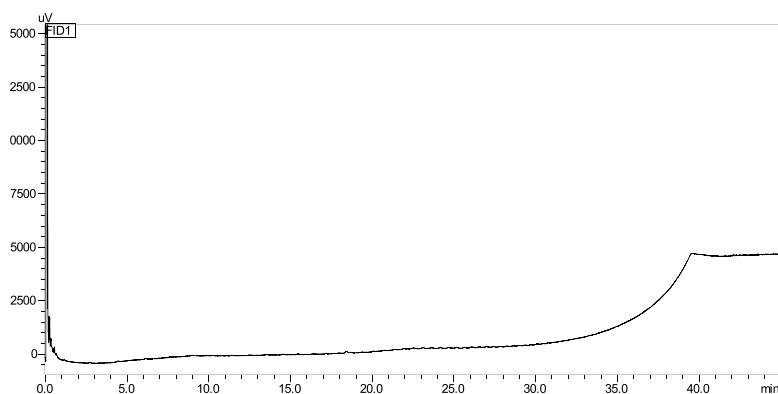


图 1 CS₂ 色谱图

3.2 正构烷烃混合样品色谱图

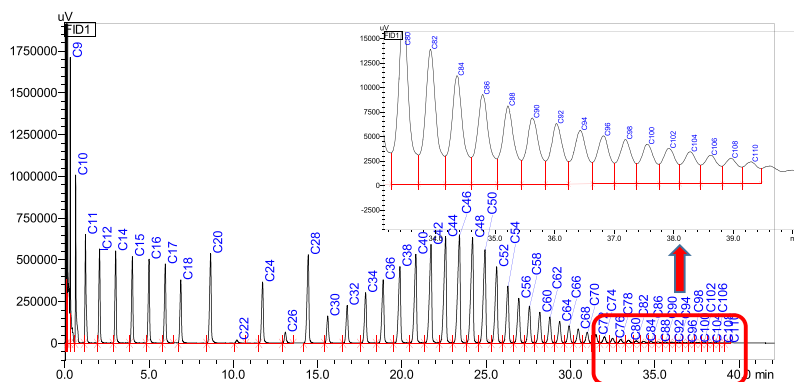


图 2 正构烷烃混合样品色谱图

3.3 正构烷烃混合样品得到的温度 - 保留时间校正曲线

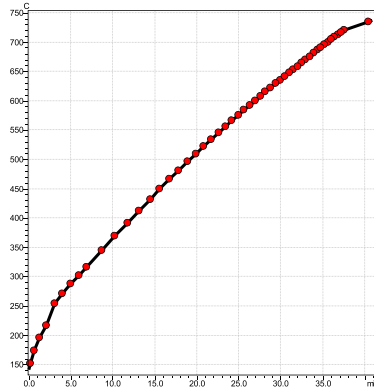


图3 温度 - 保留时间校正曲线

3.4 参考油样 5010 标准色谱图

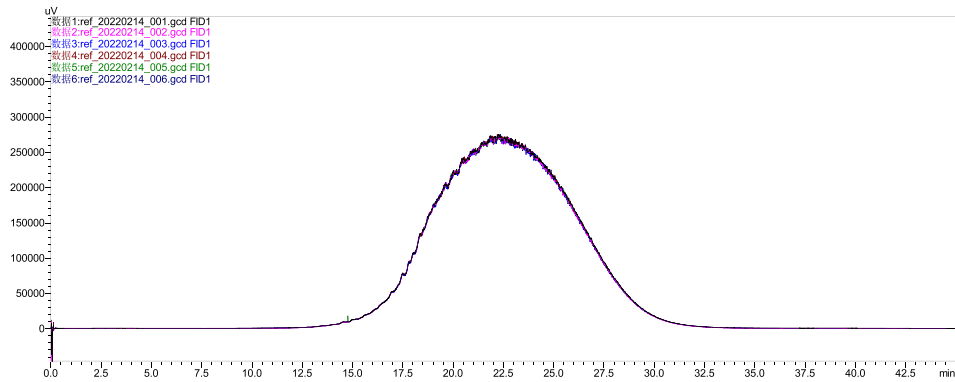


图4 油样标准色谱图

3.5 参油样回收率

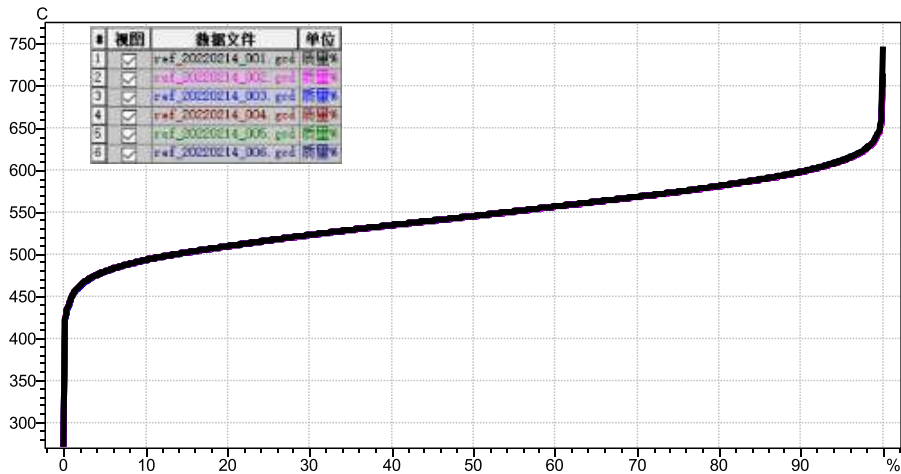


图5 油样回收率曲线

3.6 馏分模拟蒸馏数据报告表

表 1 馏分模拟蒸馏数据报告表

回收率 [%]	T1[°C]	T2[°C]	T3[°C]	T4[°C]	T5[°C]	T6[°C]	AVT[°C]	标准偏差	%RSD	参考范围
IBP	436.9	437.3	435.8	437	436.2	435.8	436.5	0.62	0.14	420.3-438.1
5	479.1	479	478.9	479	478.9	478.7	478.9	0.13	0.03	474.6-480.2
10	492.9	492.8	492.8	492.8	492.7	492.6	492.8	0.11	0.02	490-495.6
15	501.8	501.7	501.7	501.7	501.7	501.5	501.7	0.1	0.02	499.6-505.2
20	509.2	509.1	509.1	509.1	509.1	508.9	509.1	0.1	0.02	509.8-513.4
25	516.2	516	516.1	516.1	516.1	515.9	516.1	0.1	0.02	514-520.6
30	522.7	522.5	522.5	522.5	522.5	522.4	522.5	0.1	0.02	520.2-528
35	528.6	528.4	528.4	528.4	528.4	528.3	528.4	0.1	0.02	526.6-534.4
40	534.3	534.1	534.1	534.1	534.2	534	534.1	0.1	0.02	532.2-541
45	539.7	539.5	539.5	539.5	539.5	539.4	539.5	0.11	0.02	538-546.8
50	545.1	544.8	544.8	544.8	544.9	544.8	544.9	0.11	0.02	543.8-552.6
55	550.7	550.5	550.5	550.5	550.6	550.4	550.5	0.12	0.02	549.8-558.6
60	556.5	556.2	556.2	556.2	556.3	556.2	556.3	0.12	0.02	555.7-564.5
65	562.2	561.9	561.9	561.9	562	561.9	562	0.12	0.02	561.7-570.5
70	568	567.7	567.7	567.7	567.9	567.7	567.8	0.13	0.02	567.4-576.2
75	574	573.7	573.7	573.7	573.9	573.7	573.8	0.14	0.02	573-583
80	581	580.7	580.7	580.6	580.8	580.7	580.7	0.16	0.03	580.6-589.4
85	588.6	588.3	588.3	588.2	588.4	588.3	588.3	0.16	0.03	588.8-596.6
90	597.8	597.4	597.4	597.4	597.6	597.4	597.5	0.18	0.03	597.6-606.4
95	611.2	610.7	610.8	610.7	611	610.8	610.9	0.21	0.03	611.9-619.7
FBP	645.3	642.8	643.5	642.7	643.8	643.2	643.5	0.96	0.15	638.9-673.9

3.7 渣油实际样品色谱图

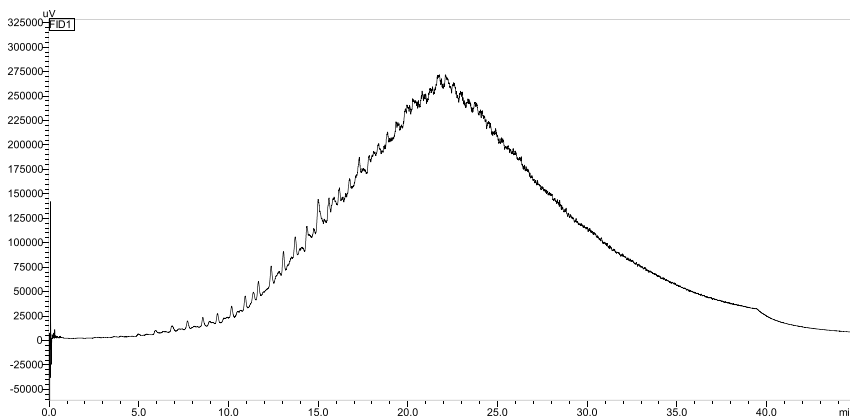


图 6 渣油实际样品色谱图

3.8 实际渣油蒸馏数据报告表

表 2 渣油蒸馏数据报告表

回收率 [%]	T1[°C]	T2[°C]	T3[°C]	T4[°C]	T5[°C]	T6[°C]	AVT[°C]	标准偏差	%RSD
IBP	343.4	342.9	342.3	342	341.3	340	342	1.19	0.35
5	415.1	415.2	415	415.1	414.9	414.6	415	0.22	0.05
10	442.2	442.4	442.4	442.7	442.5	442.3	442.4	0.16	0.04
15	462.9	463.2	463.2	463.5	463.4	463.2	463.2	0.21	0.05
20	478.6	478.8	478.9	479.3	479.2	479.1	479	0.26	0.05
25	492.8	493.1	493.2	493.6	493.6	493.4	493.3	0.31	0.06
30	504.9	505.1	505.2	505.7	505.7	505.5	505.3	0.33	0.07
35	515.7	516	516.1	516.6	516.6	516.4	516.2	0.38	0.07
40	526.1	526.4	526.6	527	527.1	526.8	526.7	0.4	0.08
45	535.6	535.9	536.1	536.6	536.6	536.4	536.2	0.42	0.08
50	544.7	545.1	545.3	545.9	545.9	545.7	545.4	0.46	0.08
55	554.9	555.4	555.7	556.2	556.3	556	555.7	0.51	0.09
60	565.1	565.6	565.9	566.5	566.5	566.3	566	0.55	0.1
65	575.9	576.4	576.8	577.4	577.4	577.2	576.9	0.62	0.11
70	587.9	588.5	589	589.5	589.6	589.4	589	0.66	0.11
75	601.4	602	602.7	603.3	603.2	603.1	602.6	0.75	0.12
80	616.6	617.2	618	618.6	618.4	618.3	617.8	0.78	0.13
85	634.6	635.1	636.1	636.6	636.3	636.3	635.8	0.81	0.13
90	656.7	657.2	658.2	658.8	658.2	658.4	657.9	0.79	0.12
95	690.2	690.7	691.7	692.1	691.4	691.9	691.4	0.75	0.11
FBP	728.3	728.5	728.7	728.8	728.7	728.8	728.6	0.19	0.03

■ 结论

本文使用岛津 GC-2030 气相色谱仪结合最新的 OCI-2030(NX) 建立了高温模拟蒸馏渣油馏分分布分析系统。用渣油为样品, 进行 6 次平行测定, 取 BP(初馏点)、5%, 10%, 15%……95%, FBP(终馏点) 21 个点计算标准偏差和相对标准偏差, 如表 2。可看出, 在渣油 1# 和 2# 的模拟蒸馏中, 最大的标准偏差为 2.61 和 1.19, 说明该方法的精密度高, 最大的相对标准误差为 0.41 和 0.35, 说明重复性好, 验证了仪器的优越性能, 展示了系统的高精密度。

岛津应用云

