

气相色谱法测定石油馏分范围 174°C-700°C 的沸程分析

SYS-GC-040

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 D6352 的分析方法。使用中石化石油化工科学研究院有限公司（以下简称石科院）的色谱标样、参考油样、实际油样及 0.53 mm 的金属毛细柱，结合岛津最新 OCI-2030 NX 冷柱头进样口，石科院模拟蒸馏专用软件计算分析。NB/SH/T 0829-2010 是根据 ASTM D6352 制定的中国行业标准，此标准在近些年实际应用中优化了多项实验条件，以下实验方法适用于即将更新的行业标准。结果表明按照最新的实验条件，在馏程范围为初馏点—终馏点 700°C 内，可以快速测定高沸石油馏分的沸点分布和温度切割点。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 ASTM D6352 NB/SH/T 0829-2010 高温模拟蒸馏

技术特点：

- ❖ 岛津最新 OCI-2030 NX 冷柱头进样口和柱温箱独立控温和制冷，最高可控温度 450°C，同时采用特殊的进样针直接进入色谱柱柱头进样。
- ❖ 岛津 LabSolution 软件采集的数据可通过石科院软件直接计算获得模拟蒸馏结果。

减压实沸点蒸馏是依靠减压降低油品沸点，对减压蜡油、基础油、重质馏分进行切割，获取沸程数据的传统手段。传统实沸点蒸馏设备笨重、单次检测耗时十几小时，操作繁琐，单次需要 80-300 mL 油样，对于实验室研发阶段产量稀少的加氢基础油，合成润滑油，样品量很难满足。重油加热会挥发刺激性油气，需要强力通风橱，溶剂清洗产生大量有机废液。且 700°C 附近的重质组分极易受热分解，人工蒸馏很难拿到精准沸程数据，重复性较差。

高温模拟蒸馏代表标准 ASTM-D6352，属于气

相色谱模拟蒸馏分支。该标准专门用于测定常压沸点 174°C -700°C，碳数区间 $C_{10} \sim C_{90}$ 重质石油馏分沸程分布，适用于蜡油、加氢基础油、光亮油等重质油料。

本方法主要针对 ASTM-D6352 馏程范围为初馏点—终馏点 700°C 的馏分分析，具有数据准确、分析快速、用样量少、自动化程度高的优点，可用于评价石油加工过程控制、原有调配方案制定、常减压塔蒸馏过程拔出率评价。采用岛津公司 GC-2030 结合最新的冷柱头进样口 OCI-2030 NX，为高温模拟蒸馏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，分析色谱图见图 2。

1.2.3 参考油和样品分析

在与测定正构烷烃混合物相同的色谱条件下，将参考油按照沸点次序分离，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，参考油分析色谱图见图 3。石科院软件生成的回收率见图 4，参考油油样模拟蒸馏数据报告见表 1。实际样品色谱图见图 5，数据见表 2。

1.3 分析条件

柱 温：50℃ (0 min)-9℃ /min-430℃ (17 min)	氢 气 流 量：32 ml/min
载气控制方式：恒流控制	空 气 流 量：200 ml/min
载 气 流 量：5 ml/min	尾 吹：24 ml/min
进 样 方 式：冷柱头进样	进 样 方 式：AOC-20i 自动进样
80℃ (0min)-9℃ /min-430℃ (17min)	进 样 量：0.2 μ L
FID 温 度：440℃	色 谱 柱：SH-1 10 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 0.15 μ m

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

正构烷烃混合标样 C₅-C₁₀₀ (DX-2K) 由石科院提供，此方法的终馏点是 700℃，所以实际到 C₉₂。参考油样 (HTSD) 由石科院提供，用 CS₂ 稀释成质量分数为 2% 的混合样品上机进样。

■ 结果与讨论

3.1 空白（基线补偿）色谱图

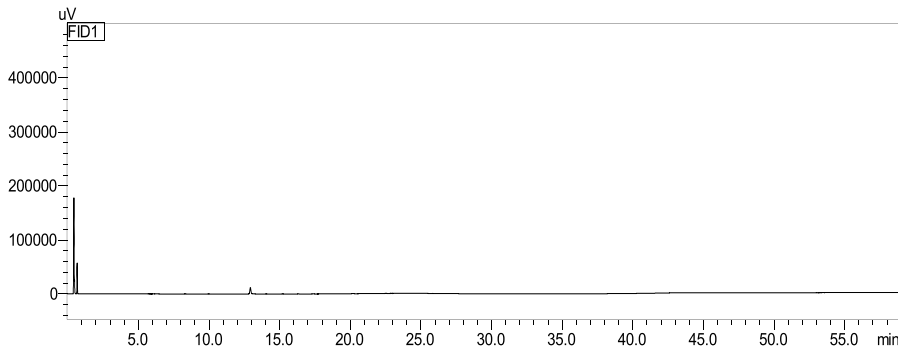


图 1 CS₂ 色谱图

3.2 C₅-C₉₂ 正构烷烃混合样品色谱图

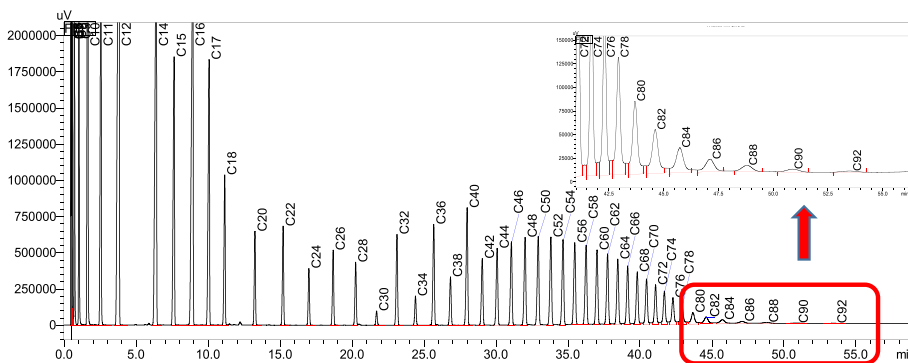


图 2 C₅-C₉₂ 正构烷烃混合样品色谱图

3.3 参考油样标准色谱图

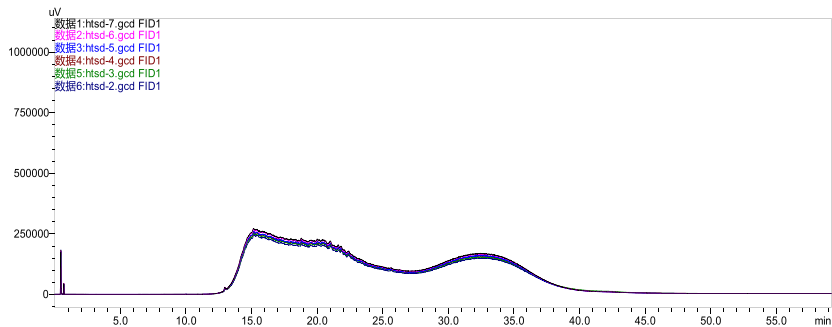


图3 参考油样标准色谱图

3.4 6 针参考油样回收率

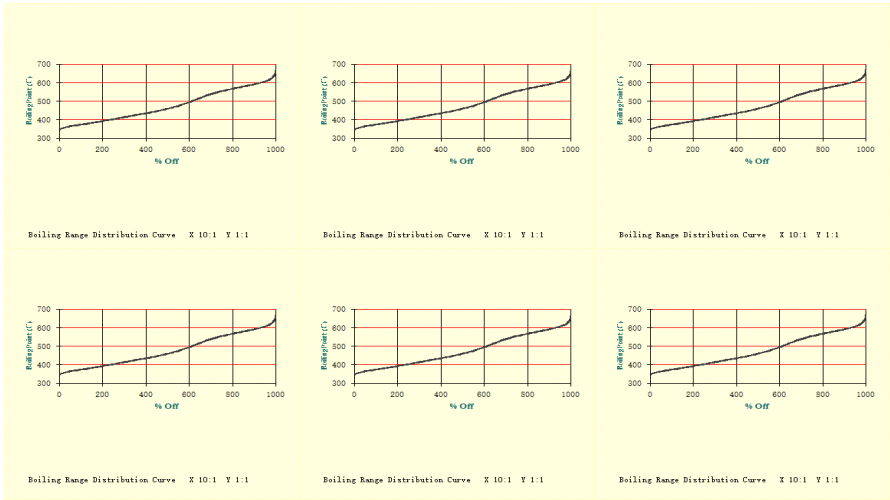


图4 石科院软件生成参考油样回收率曲线

3.5 参考油样模拟蒸馏数据报告表

表1 参考油样模拟蒸馏数据报告表

回收率 [%]	T1[°C]	T2[°C]	T3[°C]	T4[°C]	T5[°C]	T6[°C]	AV T[°C]	标准偏差	%RSD	参考范围
IBP	348	348	348	348	348	344	348.0	0.00	0.00	334--366
5	364	364	363	363	363	363	363.7	0.58	0.16	361--371
10	373	373	373	373	373	373	373.0	0.00	0.00	369--379
20	392	392	392	392	392	392	392.0	0.00	0.00	387--399
30	413	414	413	413	413	413	413.3	0.58	0.14	406--420
40	435	435	435	434	434	434	435.0	0.00	0.00	427--443
50	459	460	459	459	459	459	459.3	0.58	0.13	451--467
60	495	496	495	495	495	495	495.3	0.58	0.12	486--502
70	538	539	539	538	538	538	538.7	0.58	0.11	530--546
80	567	567	567	566	566	566	567.0	0.00	0.00	557--573
90	591	592	591	590	590	590	591.3	0.58	0.10	571--597
95	607	609	607	606	606	606	607.7	1.15	0.19	597--611
FBP	648	656	648	644	644	645	650.7	4.62	0.71	606--670

3.6 原油样品色谱图

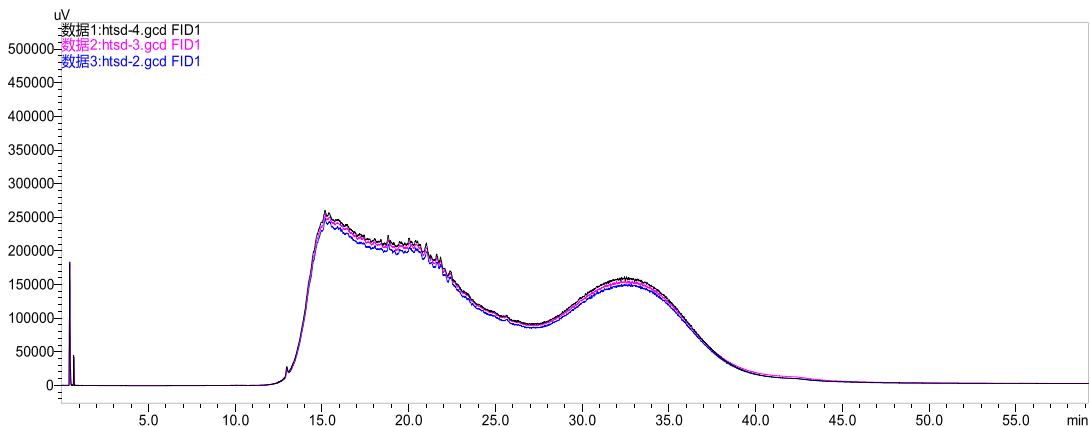


图 5 原油样品标准色谱图

3.7 原油样品蒸馏数据报告表

表 2 原油样品蒸馏数据报告表

回收率 [%]	T1[°C]	T2[°C]	T3[°C]	AVT[°C]	标准偏差	%RSD	参考范围
IBP	348	348	347	347.7	0.58	0.17	334--366
5	364	364	363	363.7	0.58	0.16	361--371
10	373	373	373	373.0	0.00	0.00	369--379
20	392	392	392	392.0	0.00	0.00	387--399
30	413	413	413	413.0	0.00	0.00	406--420
40	434	434	434	434.0	0.00	0.00	427--443
50	458	459	459	458.7	0.58	0.13	451--467
60	494	495	495	494.7	0.58	0.12	486--502
70	538	538	538	538.0	0.00	0.00	530--546
80	566	566	567	566.3	0.58	0.10	557--573
90	591	590	591	590.7	0.58	0.10	571--597
95	607	606	607	606.7	0.58	0.10	597--611
FBP	647	645	648	646.7	1.53	0.24	606--670

■ 结论

本文使用岛津 GC-2030 气相色谱仪结合最新 OCI-2030 NX 建立了 ASTM D6352 高温模拟蒸馏原油馏分分布分析系统。用石科院提供的参考油进行 6 次平行测定，取 BP(初馏点)、5%，10%，20%……95%，FBP(终馏点) 13 个点计算标准偏差和相对标准偏差，如表 2。可看出，在参考油的模拟蒸馏中，最大的标准偏差为 4.62，说明该方法的精密度高，最大的相对标准误差为 0.71，重复性满足要求，此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

