气相色谱（高温模拟蒸馏法）用于原油、渣油的沸程分析

SYS-GC-042

摘要： 本文使用岛津 Nexis 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。结果表明按照 ASTM D7169 的分析方法，在 720℃以下的沸点分布，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 D7169　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℃，同时采用特殊的进样针直接注入色谱柱柱头完成进样。

❖ 岛津 LabSolutions 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。

色谱法高温模拟蒸馏规避传统实沸点减压蒸馏分析重质油时热裂解、操作周期长、人为误差大等短板，通过色谱出峰时间 - 沸点校准曲线，得到样品的馏出百分比 - 沸点的沸程数据，可用于渣油、重油、加氢尾油等重质油品馏分分布检测。色谱法分析速度快、样品消耗量小，数据重复性良好，广泛应用于炼油工艺研发、装置生产控制、原料评价以及产品质量评估，为重质石油加工工艺优化提供可靠的分析数据支撑。

ASTM D7169 是采用高温气相色谱模拟蒸馏测定重质石油馏分沸程分布的标准试验方法，适用于终馏点最高可达 720 ℃的石油样品，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 D7169 终馏点 720℃以内的馏分分析，具有数据准确、分析沸程宽、分析快速、用样量少、自动化程度高的优点，可用于渣油、重油、加氢尾油等重质油品馏分分布检测。采用岛津公司 Nexis 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快速的的解决方案。

■ 实验部分

1.1 仪器

Nexis 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：	35℃ (0min)-15℃ /min-425℃ (10min)	氢 气 流 量：	32ml/min
载 气 控 制 方 式：	恒流控制	空 气 流 量：	200ml/min
载气流量（He）：	20ml/min	尾　　吹：	24ml/min
进　样　方　式：	冷柱头进样	进 样 方 式：	AOC-20i 自动进样
80℃ (0min)-15℃ /min-425℃ (13min)		进　样　量：	0.2μL
F I D　温　度：	435℃	色　谱　柱：	SH-1 5m×0.53mm×0.15μm

■ 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，终馏点是 720℃。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。原油样品称取 0.0443g, 加 CS2 到总重 1.7607g。

■ 结果与讨论

3.1 空白（基线补偿）色谱图

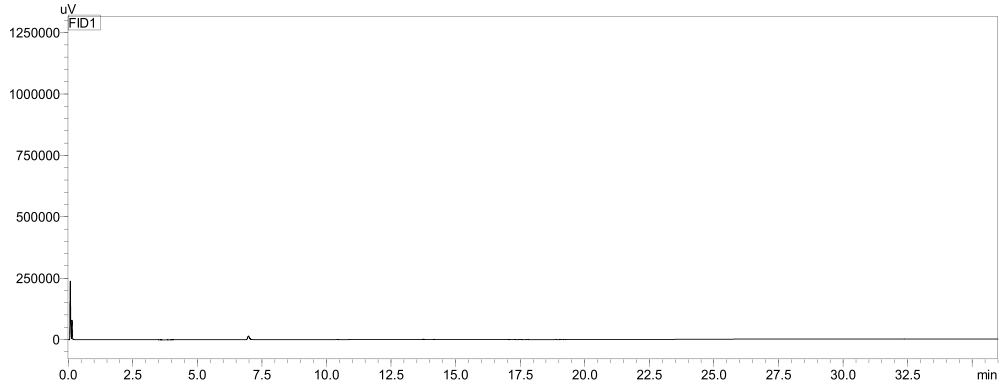


图 1　CS2 色谱图

3.2 C5-C100 正构烷烃混合样品色谱图

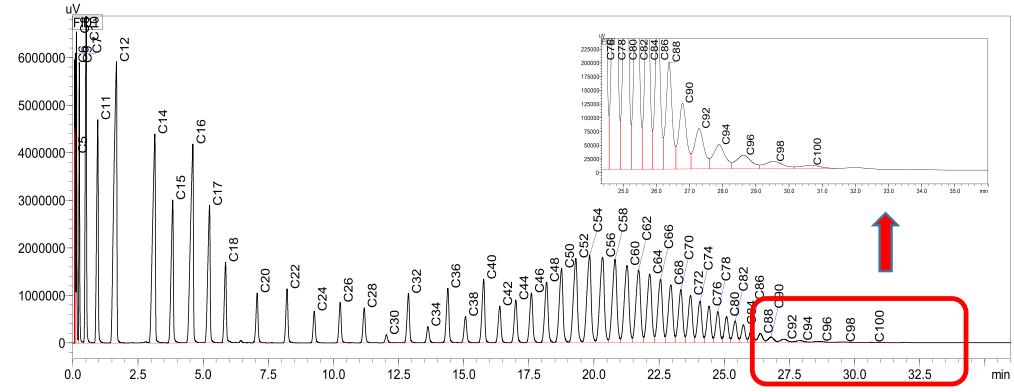


图 2　C5-C100 正构烷烃混合样品色谱图

3.3 参考油样标准色谱图

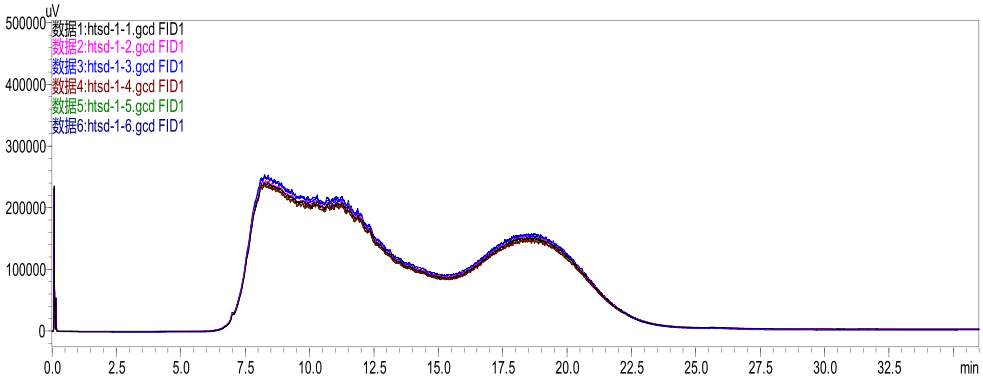
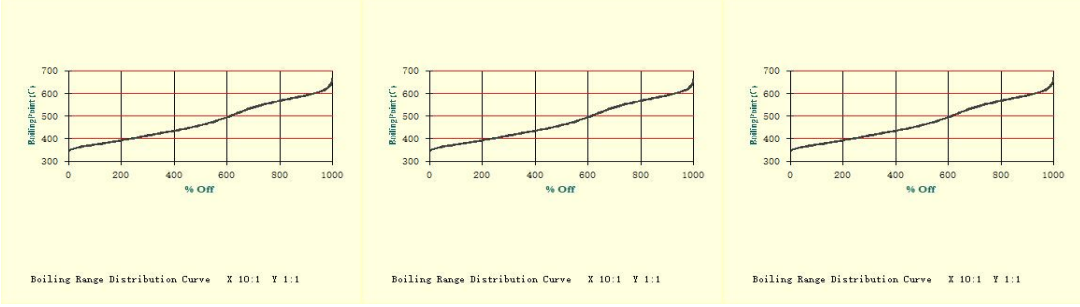


图 3　参考油样标准色谱图

3.4 6 针参考油样回收率



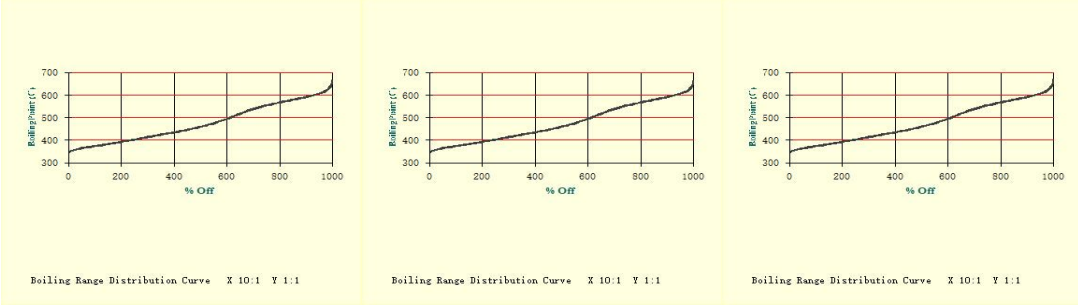


图 4　石科院软件生成参考油样回收率曲线

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[℃]	T2[℃]	T3[℃]	T4[℃]	T5[℃]	T6[℃]	AV T[℃]	标准偏差	%RSD	参考范围
IBP	338	337	340	339	339	339	338.7	1.03	0.30	334--366
5	363	362	362	362	362	362	362.2	0.41	0.11	361--371
10	373	372	372	372	372	372	372.2	0.41	0.11	369--379
20	392	392	392	392	392	392	392.0	0.00	0.00	387--399
30	414	413	413	413	413	413	413.2	0.41	0.10	406--420
40	436	435	435	435	435	435	435.2	0.41	0.09	427--443
50	461	460	459	460	460	460	460.0	0.63	0.14	451--467
60	499	497	496	497	497	497	497.2	0.98	0.20	486--502
70	541	540	539	540	540	540	540.0	0.63	0.12	530--546
80	569	568	567	568	568	568	568.0	0.63	0.11	557--573
90	592	591	591	591	591	591	591.2	0.41	0.07	571--597
95	609	607	606	607	607	607	607.2	0.98	0.16	597--611
FBP	653	642	639	643	642	643	643.7	4.80	0.75	606--670

3.6 原油样品色谱图

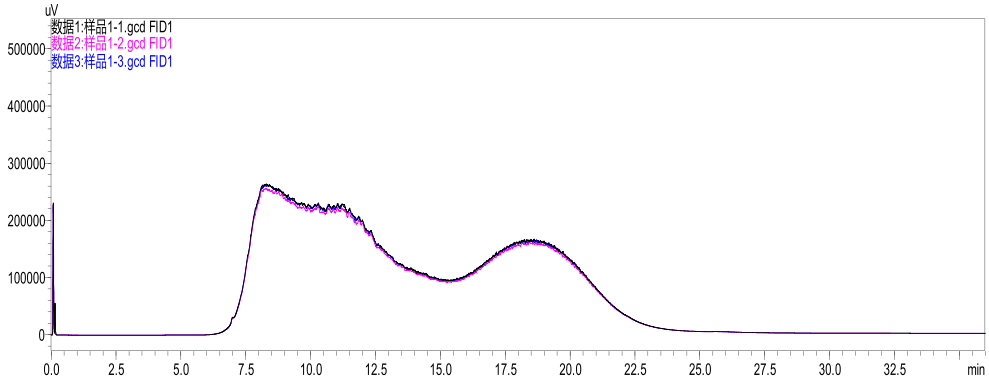


图 5　原油样品标准色谱图

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[℃]	T2[℃]	T3[℃]	AV T[℃]	标准偏差	%RSD	参考范围
IBP	339	339	340	339.3	0.58	0.17	334--366
5	362	362	362	362.0	0.00	0.00	361--371
10	372	372	372	372.0	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	435	435	435	435.0	0.00	0.00	427--443
50	460	460	460	460.0	0.00	0.00	451--467
60	497	497	497	497.0	0.00	0.00	486--502
70	540	540	540	540.0	0.00	0.00	530--546
80	568	568	568	568.0	0.00	0.00	557--573
90	591	591	591	591.0	0.00	0.00	571--597
95	607	607	607	607.0	0.00	0.00	597--611
FBP	642	642	643	642.3	0.58	0.09	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 D7169 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 4.80，说明该方法的精密度高，最大的相对标准误差为 0.75，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。

岛津企业管理（中国）有限公司 –分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center

Email: dr_jin@shimadzu.com.cn　Tel: 86(21)34193983　http://www.shimadzu.com.cn