

文章编号: 1005 - 8893 (2005) 01 - 0012 - 04

重质油中饱和烃组成的气相色谱分析^{*}

杨 扬¹, 陈炳和², 尹芳华¹, 席海涛¹, 孙小强¹

(1. 江苏工业学院 精细石油化工省重点实验室, 江苏 常州 213016; 2. 常州工程职业技术学院, 江苏 常州 213161)

摘要: 将炼油厂的催化油浆、重催油浆、催化重焦蜡和加氢尾油进行族组成分离, 取其中的饱和烃进行气相色谱分析研究。研究结果表明: 这 4 种油的饱和烃中大部分是正构烷烃; 催化油浆、催化重焦蜡和加氢尾油中正构烷烃分布较宽, 主要含 $C_{16} \sim C_{34}$, 重催油浆中正构烷烃分布较窄, 主要含 $C_{17} \sim C_{30}$; 在实验操作条件下, 随着正构烷烃碳原子数增加, 以 C_{24} 为参比的相对校正因子从 0.81 增至 1.30。

关键词: 重质油; 饱和烃; 气相色谱; 相对校正因子

中图分类号: O 658.1

文献标识码: A

石油炼制过程中的一个重要中间产物是重质油, 其含量约占原油总量的 70 % 左右。目前对重质油的分析研究主要是集中在结构族组成^[1~7]和化学族组成等方面^[8~11], 而对重质油中饱和烃的定性定量分析尚未见报道。随着石油资源紧缺的呼声日见高涨, 在重质油深度加工方面对重质油定性定量分析就显得尤为重要。有了对重质油组成更深入的了解, 就能为重质油的充分利用打下基础。

1 实验部分

1.1 样品与仪器

重质油样品有催化油浆 (CO)、重催油浆 (HCO)、催化重焦蜡 (CHCW) 和加氢尾油 (HATO), 它们取自南京炼油厂各相应生产装置。分别取适量重质油样品, 按文献 [11] 方法将其分成饱和烃、芳烃、胶质和沥青质 4 组分, 取蜡状白色饱和烃进样分析。 $C_{20} \sim C_{28}$ 正构烷烃色谱标样为 Fluka 色谱纯, 沪试分装。甲苯为分析纯。实验所用仪器为上海科创分析仪器厂 GC-900 气相色谱仪、FID 检测器、TL-9900 色谱工作站、毛细管色谱柱为大连化物所的 SE-30, 50 m \times 0.2 mm, 膜厚 0.25 μ m。Finnigan GCQ 色谱-质谱联用仪。

1.2 色谱条件

气化室温度 300 ; 检测器温度 310 ; 柱温: 150 保持 2 min, 然后以 3 /min 升温至 300 , 并保持 80 min; 载气为 N_2 , 流量为 50 mL/min, 柱前压为 0.08 MPa, 分流比为 50 : 1, 氢气流速为 20 mL/min, 空气流速为 300 mL/min, 尾吹气压强为 0.025 MPa, 进样量为 0.6 μ L。

2 结果与讨论

2.1 程序升温速率的影响

李勇志等报道程序升温可采用 5 /min 的速率^[8], 但实验过程中发现色谱峰间有较多的非正构烷烃夹在其中。而采用 2~3 /min 的速率升温, 就可得到较好的分离效果, 因此实验选 3 /min 的升温速率来进行测试。考虑到色谱柱使用的耐久性, 确定 300 为柱温上限。图 1 为重质油中饱和烃的典型色谱图。根据烷烃类样品的保留规律、标样和色谱-质谱联用仪鉴定, 图 1 中样品峰 (有保留时间标注的峰) 为从 $C_{16} \sim C_{34}$ 的正构烷烃。

* 收稿日期: 2004 - 12 - 20

作者简介: 杨扬 (1955 -), 男, 江苏常州人, 副教授。

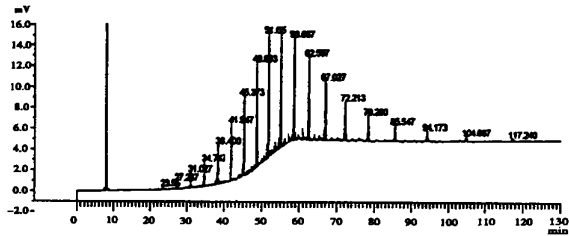


图 1 重质油中饱和烃的典型色谱图

Fig. 1 Type chromatogram of saturated hydrocarbons in heavy oil

2.2 气化室温度的影响

重质油饱和烃中馏分沸点较高、分布比较宽，气化室温度对分离测定的影响较大。表 1 是在其它条件与 1.2 相同情况下，改变气化温度时，用混合标样面积归一法测得的结果。从表 1 看出在面积归一法的测量结果中，气化温度从 280 ~ 300 时，测量误差逐渐变小；气化温度从 300 ~ 310 时，测量误差又有增大的趋势；而在 300 时测量误差最小。因此选用气化温度为 300 时较合适。

表 1 混合标样在不同气化温度时面积归一法的测定结果

Table 1 Determination results of mixed standard sample in different temperature of gasification

Sample	Mass / g	Mass percent / % (1)	280		290		300		310	
			Area percent / % (2)	Difference of (2) - (1)	Area percent / % (3)	Difference of (3) - (1)	Area percent / % (4)	Difference of (4) - (1)	Area percent / % (5)	Difference of (5) - (1)
n - C ₂₀	0.105	14.98	19.35	4.37	17.74	2.76	15.50	0.52	15.76	0.78
n - C ₂₂	0.112	15.98	18.43	2.45	17.17	1.19	16.33	0.35	15.23	- 0.75
n - C ₂₄	0.145	20.69	21.42	0.73	20.10	- 0.59	20.71	0.02	20.47	- 0.22
n - C ₂₆	0.160	22.82	20.06	- 2.76	21.54	- 1.28	22.44	- 0.38	22.17	- 0.65
n - C ₂₈	0.179	25.54	20.75	- 4.79	23.45	- 2.09	25.02	- 0.52	26.38	0.84
Total	0.701	100.0	100.0		100.0		100.0		100.0	

表 2 相对校正因子的计算值

Table 2 Calculation of relative correction factor

Sample	Relative correction factor	Sample	Relative correction factor
n - C ₁₆	0.81	n - C ₂₆	1.06 ¹⁾
n - C ₁₇	0.83	n - C ₂₇	1.09
n - C ₁₈	0.86	n - C ₂₈	1.12 ¹⁾
n - C ₁₉	0.88	n - C ₂₉	1.14
n - C ₂₀	0.91 ¹⁾	n - C ₃₀	1.17
n - C ₂₁	0.93	n - C ₃₁	1.19
n - C ₂₂	0.96 ¹⁾	n - C ₃₂	1.22
n - C ₂₃	0.99	n - C ₃₃	1.25
n - C ₂₄	1.00 ¹⁾	n - C ₃₄	1.27
n - C ₂₅	1.04	n - C ₃₅	1.30

1) 为实验值。

重质油中饱和烃的含量^[9]和根据表 2 中的相对校正因子计算重质油中正构烷烃的含量分别见表 3 和表 4。

表 3 重质油样品中饱和烃的含量/ %

Table 3 Saturated hydrocarbons content of heavy oil

Heavy oil	Content range	Average
CO	23.6 ~ 45.3	37.9
HCO	24.4 ~ 45.2	37.4
CHTW	63.9 ~ 75.5	69.2
HATO	96.8 ~ 99.0	97.8

从表 4 可以看出：在重质油的饱和烃中，正构烷烃的含量大都在 80 % 以上。通过色谱 - 质谱联用仪分析，余下部分主要是含氮、含氧类化合物。催化油浆、催化重焦蜡和加氢尾油中的饱和烃中，各种正构烷烃的含量和分布比较接近，最高单一组

2.3 相对校正因子的确定

将样品中所有组分都用其标样来校正是不现实的。从表 1 中可以看出：当气化室温度为 300 时，n - C₂₄的面积归一含量与实际含量最接近，而且峰位置处在谱图中间部位。因此选 n - C₂₄烷作为参比，计算不同温度时的相对校正因子并作图 2 来分析。从图 2 可以发现，虽然它们都是同系物，但其校正因子还是相差比较大。在气化室温度为 300 时，C₂₀ ~ C₂₈组分与相对校正因子的关系非常接近直线关系。其回归方程为 $f = 0.025\ 9C_i + 0.390\ 1$ ，相关系数为 $r = 0.996\ 6$ 。以该方程计算 n - C₁₆ ~ n - C₃₄的相对校正因子见表 2。

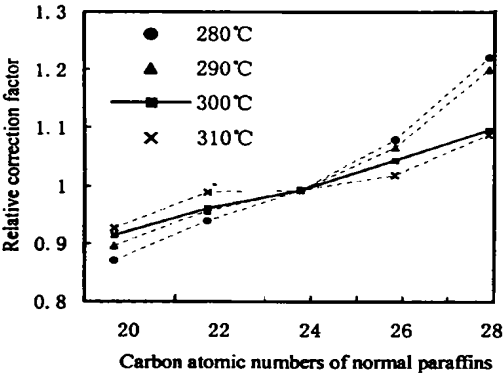


图 2 碳原子数与相对校正因子的关系

Fig. 2 Carbon atomic numbers - relative correction factor relation

分含量在 10 % 附近；而重催油浆中所含正构烷烃的分布比较窄，最高单一组分含量在 18 % 左右。结合表 3、表 4 可以看出，催化重焦蜡和加氢尾油中正构烷烃的含量都比较高。特别是加氢尾油，其

中 85 % 以上都是正构烷烃。可考虑作为润滑脂、加氢异构、高级醇和石蜡烃类衍生物等下游产品的原料。

表 4 饱和烃样品中正构烷烃的含量分布

Table 4 Distribution of normal paraffins in saturated hydrocarbons

Sample	CO1	CO2	CO3	CO4	Average	HCO1	HCO2	HCO3	HCO4	Average
n - C ₁₆	0.12	0.54	0.22	0.31	0.30					
n - C ₁₇	0.16	0.69	0.36	0.43	0.41	0.20	0.48	0.37	0.37	0.36
n - C ₁₈	0.27	1.25	0.53	0.77	0.71	0.27	0.71	0.54	0.48	0.50
n - C ₁₉	0.49	1.58	1.37	1.14	1.15	0.53	1.02	0.89	0.69	0.78
n - C ₂₀	0.75	2.23	2.45	2.16	1.90	0.95	1.48	1.24	1.12	1.20
n - C ₂₁	1.33	3.50	3.68	2.98	2.87	2.11	3.63	3.02	2.64	2.85
n - C ₂₂	2.17	5.47	4.36	3.85	3.96	5.24	9.90	7.67	7.16	7.49
n - C ₂₃	3.48	7.18	5.24	4.69	5.15	13.03	16.65	15.50	15.09	15.07
n - C ₂₄	5.53	9.00	7.65	7.54	7.43	18.84	18.79	17.54	18.14	18.33
n - C ₂₅	7.88	10.22	8.95	9.16	9.05	16.05	15.80	15.94	15.68	15.87
n - C ₂₆	9.26	12.08	11.26	11.66	11.07	11.99	11.63	11.68	11.63	11.73
n - C ₂₇	11.32	10.32	9.84	9.70	10.30	8.08	8.40	8.11	8.15	8.19
n - C ₂₈	10.62	8.76	8.16	9.10	9.16	5.29	5.48	5.34	5.28	5.35
n - C ₂₉	11.06	7.28	7.11	8.17	8.41	1.99	2.62	2.17	2.25	2.26
n - C ₃₀	8.36	6.02	6.01	7.26	6.91	1.63	0.81	1.34	1.22	1.25
n - C ₃₁	6.46	3.61	3.62	5.35	4.76					
n - C ₃₂	4.58	1.89	2.65	3.53	3.16					
n - C ₃₃	3.74	1.21	1.05	1.68	1.92					
n - C ₃₄	1.96	0.86	0.74	0.91	1.12					
Total	89.54	93.69	85.25	90.39	89.70	86.18	97.40	91.32	89.89	91.20
Sample	CHTW1	CHTW2	CHTW3	CHTE4	Average	HATO1	HATO2	HATO3	HATO4	Average
n - C ₁₆	0.43	0.20	0.35	0.31	0.32	0.09	0.21	0.22	0.11	0.15
n - C ₁₇	0.67	0.33	0.55	0.34	0.47	0.13	0.33	0.36	0.13	0.24
n - C ₁₈	1.13	0.53	1.61	0.55	0.96	0.29	0.64	0.51	0.35	0.45
n - C ₁₉	1.82	0.80	2.18	0.92	1.43	0.45	1.04	1.53	0.82	0.96
n - C ₂₀	3.52	1.24	3.10	1.41	2.32	0.80	1.92	2.03	1.36	1.53
n - C ₂₁	3.87	1.44	4.09	2.04	2.86	1.50	3.45	3.14	2.06	2.54
n - C ₂₂	5.72	3.66	5.83	3.54	4.69	2.42	4.96	4.13	3.66	3.79
n - C ₂₃	8.32	6.45	7.24	6.06	7.02	5.18	8.25	6.70	7.28	6.85
n - C ₂₄	9.70	8.25	8.01	8.44	8.60	6.99	10.52	9.65	8.89	9.01
n - C ₂₅	9.59	9.51	8.73	10.67	9.62	12.25	12.08	11.82	12.17	12.08
n - C ₂₆	8.18	10.27	8.49	10.75	9.42	9.79	10.06	10.25	11.36	10.37
n - C ₂₇	7.15	9.94	7.37	10.26	8.68	13.17	9.22	9.18	10.06	10.41
n - C ₂₈	5.22	8.79	6.61	8.49	7.28	9.34	8.17	8.67	9.25	8.86
n - C ₂₉	4.15	7.33	5.30	6.76	5.89	12.71	6.17	7.67	8.27	8.70
n - C ₃₀	3.06	5.89	4.17	5.25	4.59	5.83	4.35	5.65	6.27	5.53
n - C ₃₁	2.14	3.56	3.52	3.63	3.21	4.52	4.00	3.87	5.02	4.35
n - C ₃₂	1.47	1.24	2.27	2.47	1.86	2.70	2.91	2.15	3.02	2.69
n - C ₃₃	0.92	1.42	2.01	1.54	1.47	1.07	0.90	1.12	1.62	1.18
n - C ₃₄	0.67	1.01	1.69	1.13	1.13	0.08	0.08	1.04	1.03	0.56
Total	77.72	81.86	83.09	84.55	81.81	89.30	89.27	89.68	92.73	90.24

2.4 标样测定的精密度和回收率

配制混合标样、并连续进样 5 次，结果见表 5。该方法的回收率在 96 % ~ 105 % 之间，相对标准偏差小于 3 %。可见该方法有较好的测量精密

度，能为重质油加工提供较为满意的参数。

3 结 论

炼油厂重质油的饱和烃中主要是由正构烷烃组成。在催化油浆、催化重焦蜡和加氢尾油中正构烷烃分布较宽，主要含 C₁₆ ~ C₃₄，重催油浆中正构烷烃分布较窄，主要含 C₁₇ ~ C₃₀；在实验操作条件

下,随着正构烷烃碳原子数增加,以 C₂₄为参比的相对校正因子从 0.81 增至 1.30。该方法的回收率在 96 % ~ 105 % 之间,相对标准偏差小于 3 %。可

见该方法有较好的重现性和测量精度,能为重质油加工提供较为满意的参数。

表 5 精密度和回收率实验结果
Table 5 Results of recovery and precision experiment

Sample	Real content/ %	Measuring content/ %						Recovery/ %	D _r / %
		n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	Average		
n - C ₂₀	18.31	19.17	19.14	18.42	19.87	19.20	19.16	104.7	2.7
n - C ₂₂	21.67	21.14	22.19	22.68	22.41	22.05	22.09	102.0	2.6
n - C ₂₄	17.28	17.59	18.10	17.94	17.36	17.79	17.76	102.8	1.6
n - C ₂₆	19.75	19.53	19.64	19.61	19.00	18.80	19.32	97.8	2.0
n - C ₂₈	22.99	22.64	21.69	22.31	21.55	22.20	22.08	96.0	2.0

参考文献:

[1] Willams R S. Symposium on Composition of Petroleum Oils [S]. ASTM STP, 1958. 224.

[2] Masahiro M, Masakatsu N. Structural Analysis of Petroleum Derived Heavy Oils and Their Cracking Properties [J]. 石油学会志, 1997, 40 (3): 154 - 164.

[3] 任杰, 翁惠新, 刘馥英. 重质油组成与结构的研究 [J]. 石油炼制, 1993, 24 (9): 56 - 60.

[4] 梁文杰, 李新安, 向廷生. 用¹³C - NMR 的 DEPT 技术研究减压渣油的平均结构 [J]. 燃料化学学报, 1991, 19 (3): 245 - 252.

[5] 杨扬, 尹芳华, 张鸿斌, 等. 重质油的氢碳原子比与核磁共振氢谱之间关系的研究 [J]. 石油化工, 2001; 30 (7): 554 - 557.

[6] 杨扬, 尹芳华, 席海涛, 等. 重质油中烃类族组成含量与氢碳原子比、芳香度之间关系的研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (1): 16 - 19.

[7] 杨扬, 尹芳华, 席海涛, 等. 从核磁共振氢谱推导的重质油氢碳原子摩尔比计算式 [J]. 分析测试学报, 2002, 21 (5): 76 - 78.

[8] 李勇志, 邓先梁, 俞惟乐. 对氧化铝和硅胶分离重质油族组分性能的新认识 [J]. 石油学报, 1998, 14 (2): 75 - 80.

[9] Yang Yang, Bing Liu, Haitao Xi, et al. Study on Relationship Between the Concentration of Hydrocarbon Groups in Heavy Oils and Their Structural Parameter from ¹H NMR Spectra [J]. FUEL, 2003; 82 (6): 721 - 727.

[10] 王汇彤, 游建昌, 王培荣, 等. 饱和烃和芳烃的高压液相色谱法精细分离 [J]. 石油实验地质, 2003, 25 (2): 221 - 224.

[11] 杨翠定, 顾佩英, 吴文辉. 石油化工分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.

Study of Saturated Hydrocarbons in Heavy Oils by Gas Chromatography

YANG Yang¹, CHEN Bing - he², YIN Fang - hua¹, XI Hai - tao¹, SUN Xiao - qiang¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Changzhou Institute of Engineering Technology, Changzhou 213161, China)

Abstract : The catalytic oil slurry, catalytic heavy oil slurry, catalytic heavy tar waxy oil and hydrogen adding tail oil had been separated into saturates - aromatics - resins - asphaltens (SARA) fractions. Those saturated hydrocarbons were investigated by gas chromatography. The results showed that the main body of saturated hydrocarbons is normal paraffins, the distribution of normal paraffins from C₁₆ - C₃₅ in the catalytic oil slurry, catalytic heavy tar waxy oil and hydrogen adding tail oil, and C₁₇ - C₃₀ in the catalytic heavy oil slurry. Based on the n - Tetracosane, the relative correction factor from 0.81 to 1.30 with the carbon atomic numbers increased at the experimental conditions.

Key words : heavy oils; saturated hydrocarbons; gas chromatography; relative correction factor