

用于对原油中的轻烃及其他石油馏分进行可靠分析的预分馏塔

应用报告

石化

作者

Roger L Firor
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

介绍了基于毛细管色谱柱（使用中点压力控制）的预柱反吹系统。通过由 Agilent 7890A 气相色谱系统上的 AUX EPC 通道控制的微板流路控制技术 (CFT) 吹扫接头实现中点反吹。本文主要讨论的应用涉及原油的初馏，其中可对 C4 至 C12 组分进行高分离度分离。本文通过使用 Polywax 500 的常规反吹方法来阐述反吹原理。



Agilent Technologies

前言

40 多年来，气相色谱中的反吹原理已经成为许多石化及气体分析应用的重要基础。大多数方法都会采用连接至机械阀的填充或微填充预柱。随后可使用填充柱或毛细管柱完成分析分离，同时反吹预柱以进行排气。现在，可以使用标准分流/不分流进样口或多模式进样口 (MMI) 在仅有毛细管的系统中进行预柱反吹。对于样品组分在最后一个目标组分之后洗脱（或在某些情况下不洗脱）的任何应用而言，反吹都是理想选择。

石油工业中的工艺工程师与化学家们经常需要详细分析宽沸程原材料或给料中的轻馏分。虽然气相色谱是常用的石油和石化样品分离方法，但由于特定毛细管色谱柱有其适用的沸点范围或最大碳原子数目，这种方法存在着客观局限性。许多石油材料含有无法洗脱的高沸物。由于重组分从色谱柱上洗脱下来可能需要 60 min 或更长的时间，因此即便样品和色谱柱匹配，分析时间仍可能是个问题。现在，可对众多石油材料（例如原油）的分析流程进行轻松优化，仅仅分析需要的组分，从而提供高分离度并节省时间。

原油的分析就是一个极好的例子。对于寻找最佳原料精炼方法的工艺工程师而言，C4 至 C12 组分烃类的详细分析意义重大。这对原油的估价也至关重要。典型的预分馏塔或预柱反吹气相色谱配置包含可能需要特殊的进样口的填充预柱和机械阀。这些系统需要频繁保养，在热控制不佳时容易发生故障，对于高分离度分离并不理想。安捷伦提供了基于简易的箱内微板流路控制技术 (CFT) 装置的独特解决方案，吹扫接头 (p/n G3186-60580)。MMI、AUX 模块及 FID 是 Agilent 7890A 气相色谱系统所需的全部硬件。该配置与包括 MSD 在内的所有气相色谱检测器兼容。

实验部分

基本系统如下方图 1 所示。MMI 在反吹期间以程序升温分流模式协助吹扫衬管，而 AUX 通道控制分析柱流量。进样由 7693A 塔板系统控制，该系统通过基本的样品制备步骤（混合、稀释及加热）进行自动样品制备。

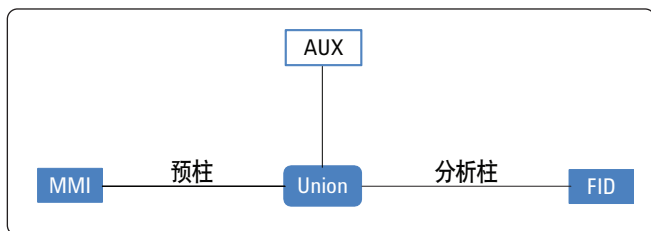


图 1. 具有吹扫接头的基本预柱反吹配置。

C4 至 C12/C13 原油组分分析参数

样品:	各种原油
进样口:	多模式, 250:1 分流
进样口程序:	250 °C (0.3 min) 至 425 °C (60 min), 200 °C/min
柱箱程序:	35 °C (10 min) 至 160 °C (1 min), 1 °C/min 然后 15 °C/min 至 240 °C
色谱柱 1:	2 m × 0.32 mm 去活处理的保留间隙
色谱柱 1 流量:	0.9 mL/min, 恒流模式
色谱柱 2:	100 m × 0.25 mm, 0.5 μm DB-Petro
色谱柱 2 流量:	1.2 mL/min, 恒流模式
C12 之后反吹:	大约 1.3 min

宽沸程常规方法参数

样品:	Polywax 500
进样口:	MMI, 10:1 分流
进样口程序:	350 °C (0 min) 至 425 °C (20 min)
柱箱程序:	50 °C (0 min) 至 355 °C (5 min), 15 °C/min
色谱柱 1:	1 m × 0.53 mm 去活处理的保留间隙
色谱柱 1 流量:	9 mL/min
色谱柱 2:	5 m × 0.53 mm × 0.15 μm DB-HT
色谱柱 2 流量:	12 mL/min
反吹时间:	多种

预柱反吹的常规步骤可使用宽沸程样品（例如 Polywax 500, PW 500）进行说明，这些样品可轻松实现特定碳原子数条件下的反吹。图 2A 和 2B 分别为 PW500 分析的预柱和分析柱的设置窗口。注意，反吹通过预柱进样口（本例中为 MMI）预设的快速降压过程触发。首先，确定色谱柱的进样口和出口很关键。预柱的进样口为 MMI，出口为 Aux 通道。分析柱的进样口为 Aux，出口为 FID。

Description	
▶ 1	Agilent RG-1: 450 °C: 2 m x 530 μm x 0 μm In: Back PTV Inlet He Out: Aux EPC 1 He
2	J&W 145-1001: 400 °C: 5 m x 530 μm x 0.15 μm In: Aux EPC 1 He Out: Front Detector FID
	Front SS Inlet He
	Aux EPC 2 He
	Aux EPC 3 He
	PCM B-1 He
	PCM B-2 He

Control Mode On

Flow (Initial): 0 min
 Pressure He @ 50 °C Oven
Average Velocity Out: 1.5871 psi
Holdup Time 2 m x 530 μm x 0 μm

	Rate mL/min per min	Value mL/min	Hold Time min	Run Time min
▶ (Initial)		9	18	18
Ramp 1	99	-20	0	28.333
*				

Final value will be extended by GC run time.

图 2A. 预柱流量。本例中反吹开始于 18 min。

Description	
1	Agilent RG-1: 450 °C: 2 m x 530 μm x 0 μm In: Back PTV Inlet He Out: Aux EPC 1 He
▶ 2	J&W 145-1001: 400 °C: 5 m x 530 μm x 0.15 μm In: Aux EPC 1 He Out: Front Detector FID
	Front SS Inlet He
	Aux EPC 2 He
	Aux EPC 3 He
	PCM B-1 He
	PCM B-2 He

Control Mode On

Flow (Initial): 0 min
 Pressure He @ 50 °C Oven
Average Velocity Out: Ambient Pressure
Holdup Time 5 m x 530 μm x 0.15 μm

	Rate mL/min per min	Value mL/min	Hold Time min	Run Time min
▶ (Initial)		12	30	28.333
*				

Ramp will be limited by run time maximum.

图 2B. 整个过程中的分析柱流量设置为 12 ml/min。

注意，在某些反吹时间下，最后的烃中只有部分转移至分析柱中。这是由于单独的化合物将在预柱中分散并变形。反吹时间通常可以微调，以便与构成 PW500 的聚乙烯片段清晰分离，因为这些片段的碳原子数只会是偶数（图 3）。

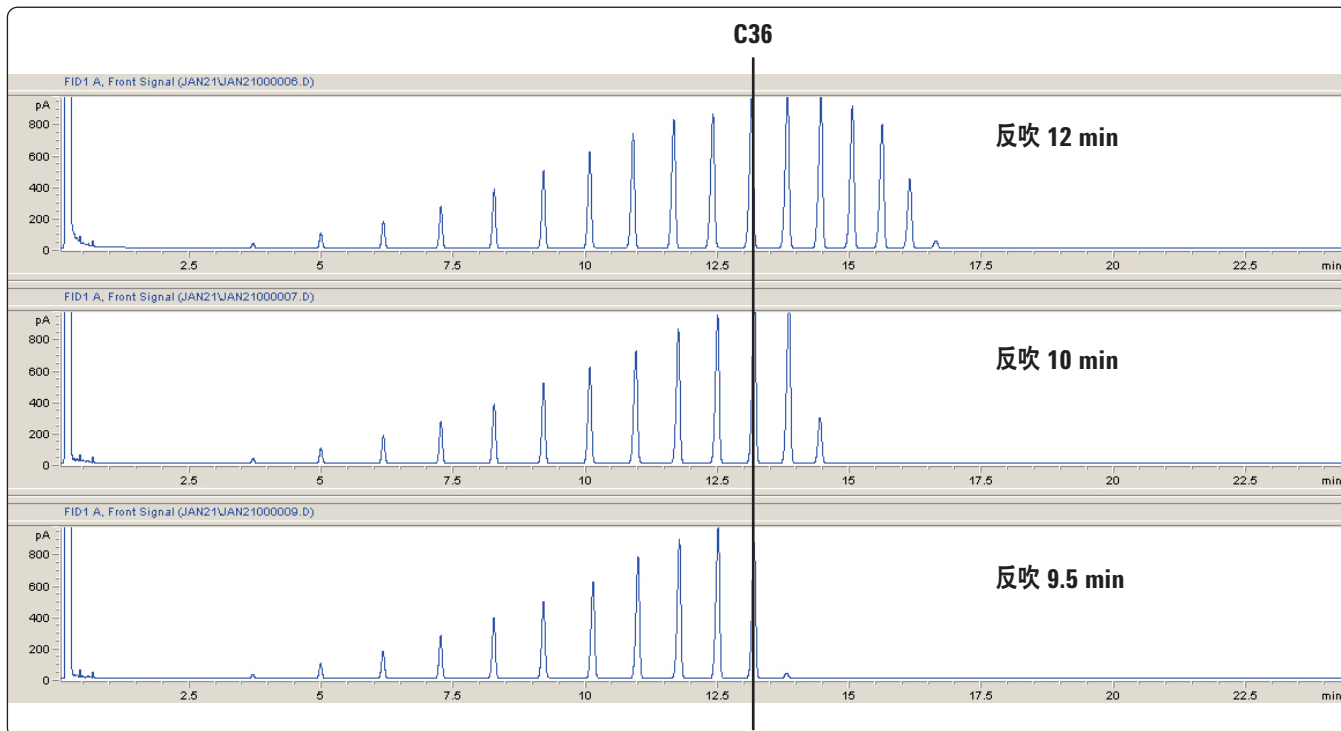


图 3. 三个反吹时间的 Polywax 500 色谱图。

反吹时间和碳原子数的曲线图如图 4A 和 4B 所示。虽然多项式曲线拟合效果最好（图 4A），然而线性回归才能对任何碳原子数的最佳反吹时间进行准确预测（图 4B）。方程式

$$\text{BF 时间} = (\text{碳原子数} - 5.56) / 3.68$$

可以非常精确地计算出上述色谱柱类型和色谱条件下的理想时间。参数发生任何变化时都需要重新建立方程式。开发新的应用时，使用合适的试验混合物获取 3 到 4 个点就可建立碳原子数与反吹时间的关系式。通过用于快速方法优化的 ChemStation 步骤可轻松完成此操作。

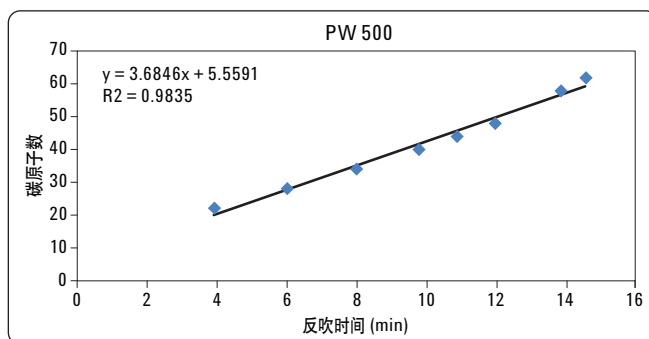


图 4B. 线性回归。

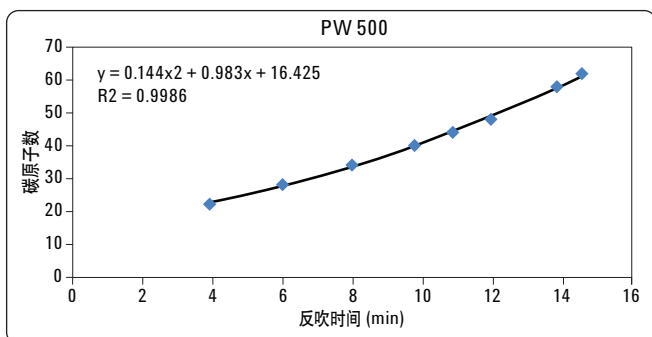


图 4A. 多项式拟合。

讨论

以原油分析为例说明系统设置及典型结果。预柱通常由去活熔融的短石英片组成，同时针对应用选择有足够分离能力的分析柱。用于原油分析的色谱柱中，预柱具有 $2 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ 的去活保留空隙，分析柱为 $100 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.50 \mu\text{m}$ 的 DB-PETRO。预柱和分析柱有多种选择，以适用不同的应用。为了确保系统稳定运行，选择色谱柱及条件时必须注意进样口与 aux 之间的压力差。必须避免小于 0.1 磅/平方英寸的差异。

设置系统前，EPC 通道必须归零，因为 MMI 与 Aux 之间的压力差有可能小至 0.1 磅/平方英寸。如图 5 所示，流量计算器用于确定原油初馏系统的流量设置。流量计算器软件可从安捷伦网站下载。[1]

随后需要将“快速切换”PID 常数上传至 Aux 通道。使用 7890A 的 LMD 上传工具完成该步骤。首先设定由 Aux 通道控制的分析柱的流量或压力，然后为 MMI 控制的预柱设定流量或压力。通常应将预柱流量设定在分析柱流量的 70% 至 85% 之间。

要对反吹时间进行微调，只需使用 C5 至 C17 混合烃 (p/n 5080-8769) 依次运行几种方法，每种方法的反吹时间略有不同。给定的烃在未涂层的预柱上的洗脱温度将低于在分析柱上的洗脱温度。具体低多少很大程度上取决于分析柱的相比。因此最好先进行较快的反吹，然后将时间延长至能使所选沸点范围内的所有组分进入分析柱进行分离。如图 6 所示，C13 峰的面积随着反吹时间的延长而增加。一旦面积不再变化时即达到最终的理想反吹时间 (BF = 1.30 min)。

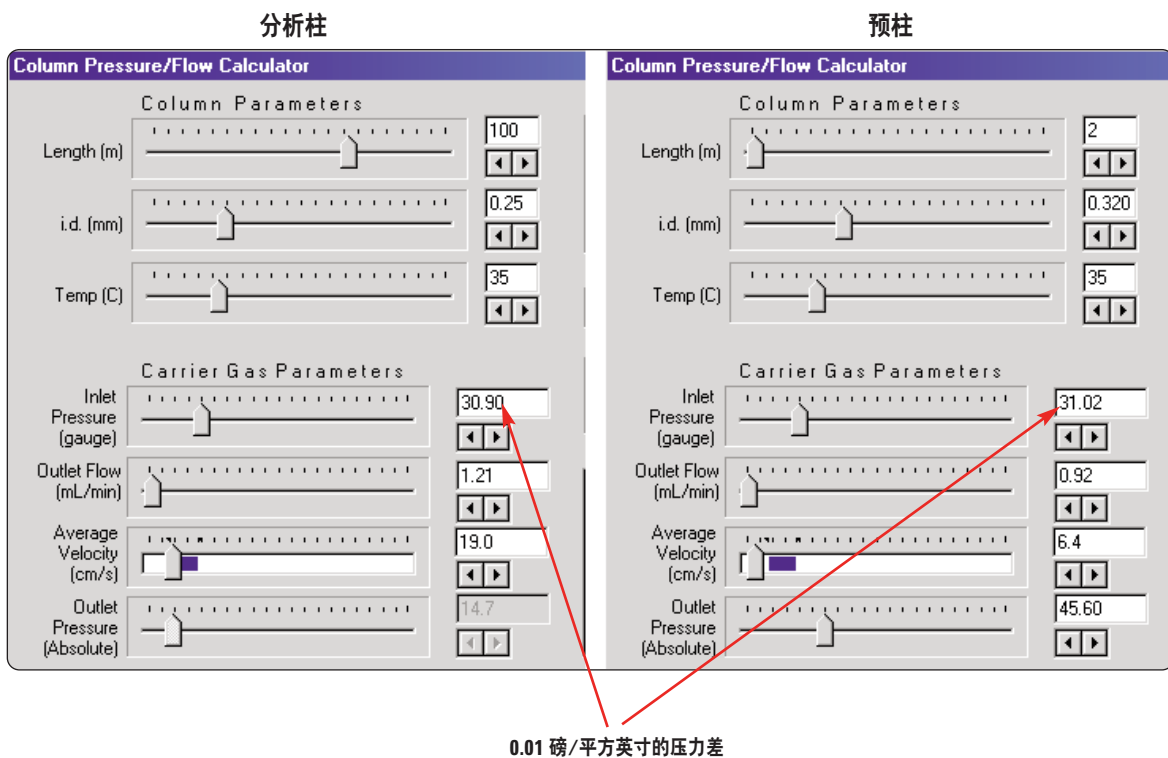


图 5. 分析柱 (左图) 与预柱 (右图) 的压力和流量设定。

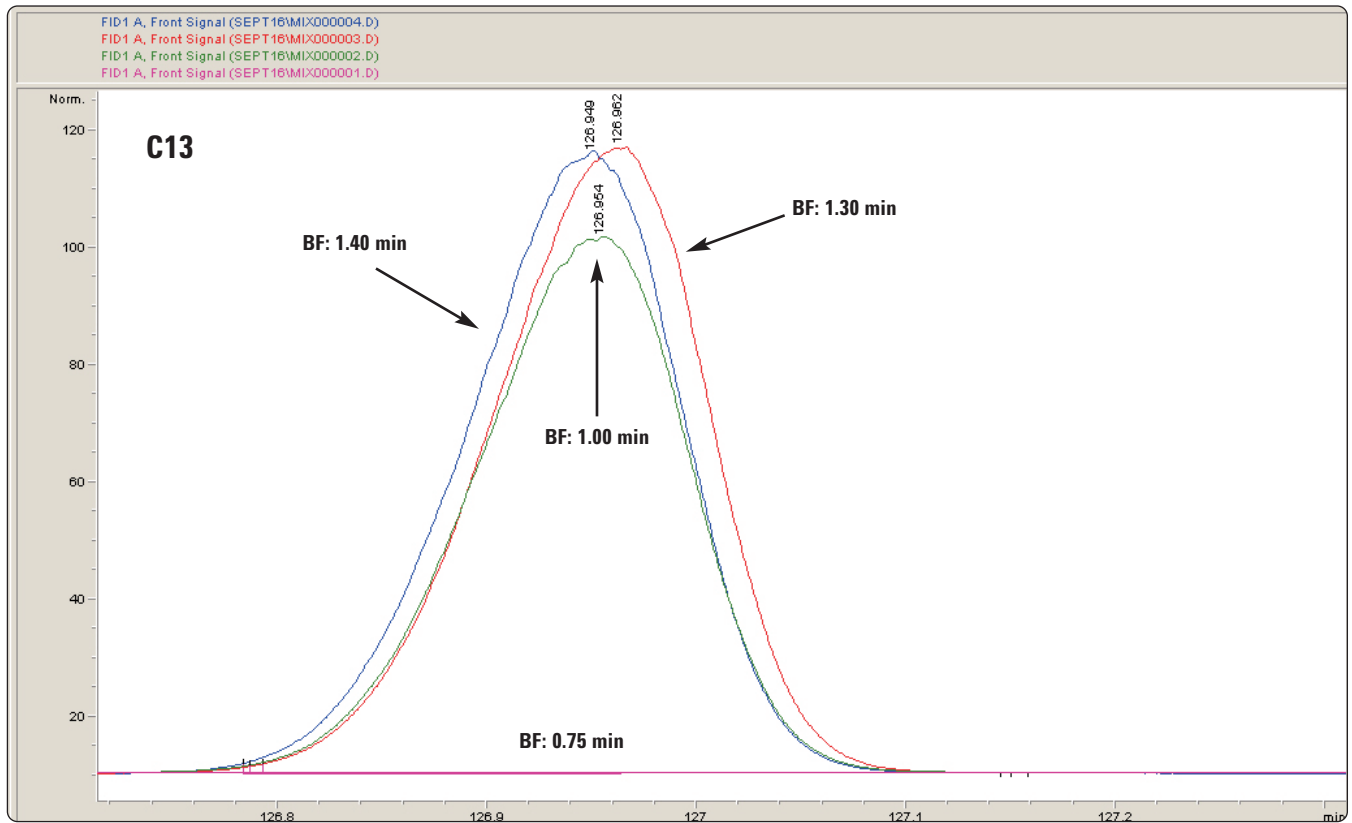


图 6. 微调反吹时间以便在 C13 处停止转移。基线轨迹: BF = 0.75 min, 峰在 100 pa 处形成: BF = 1.00 min, 峰在 117 pa 处形成: BF = 1.3 min 和 1.4 min。

通过反吹轻松保护分析柱

如果不进行反吹, 原油样品将会污染 100 m 色谱柱, 使之报废。设置系统在 C12 组分转移至 100 m 色谱柱后执行预柱反吹可以实现高分离度分离, 同时将原油的重质组分反吹通过 MMI 的分流

口。MMI 同样设置为 425 °C, 以利于在反吹期间清洁进样口衬管。使用具有玻璃棉的单一锥形衬管 (Agilent p/n 5183-4647)。ChemStation 屏幕显示了预柱和分析柱的设置情况, 分别如图 7A 和 7B 所示。

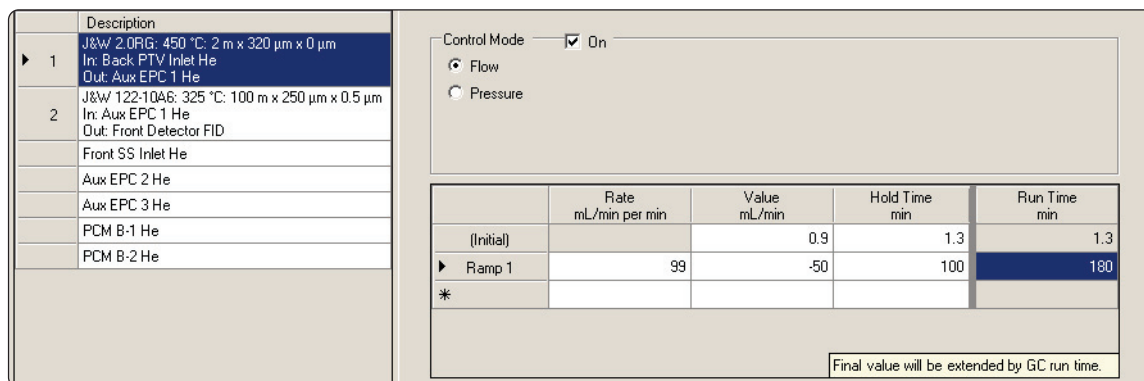


图 7A. 预柱反吹设置为 1.3 min。

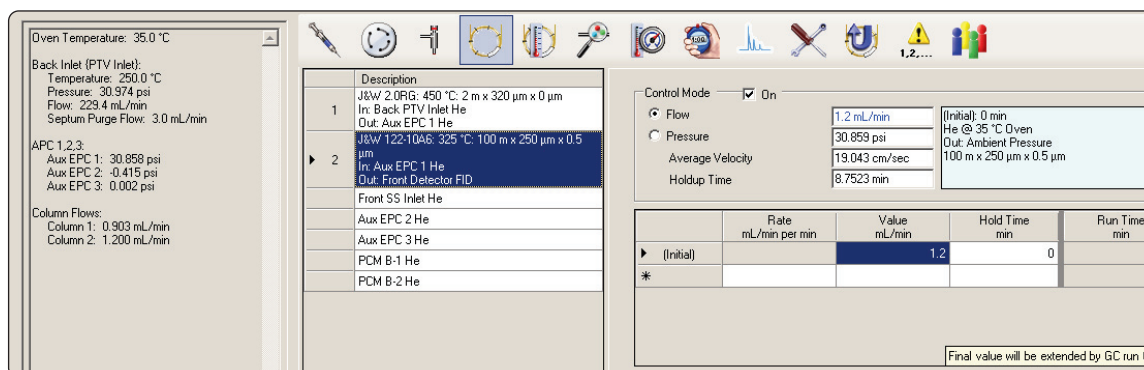


图 7B. 用于配置反吹和色谱柱流量的 ChemStation 窗口。

注意，预柱流量 (0.9 mL/min) 设置为分析柱流量的大约 80%。在方法开发中，这是非常有用的一般性规则。两个色谱柱应设置相同的控制模式，如压力或流量。在所选的条件下，将反吹时间设置在 1.3 min 可以使 C12 以下的组分进入分析柱。使用的预柱内径为 0.32 mm 而不是简单的与分析柱相同，因为这样可以增加样品容量，从而减少谱峰畸变。峰容量在很大程度上取决于未涂层保留间隙的内表面积。

四种原油中约 C12 以下的组分预分馏结果如图 8 所示。这些对 C4-C12 烃详细的分析结果为工艺学家开发最优精炼工艺提供了很有价值的信息。本系统可与 DHA 软件联合使用，以实现综合谱峰鉴定。这些信息还可与原油模拟蒸馏相结合，以进行完整的气相色谱样品表征。

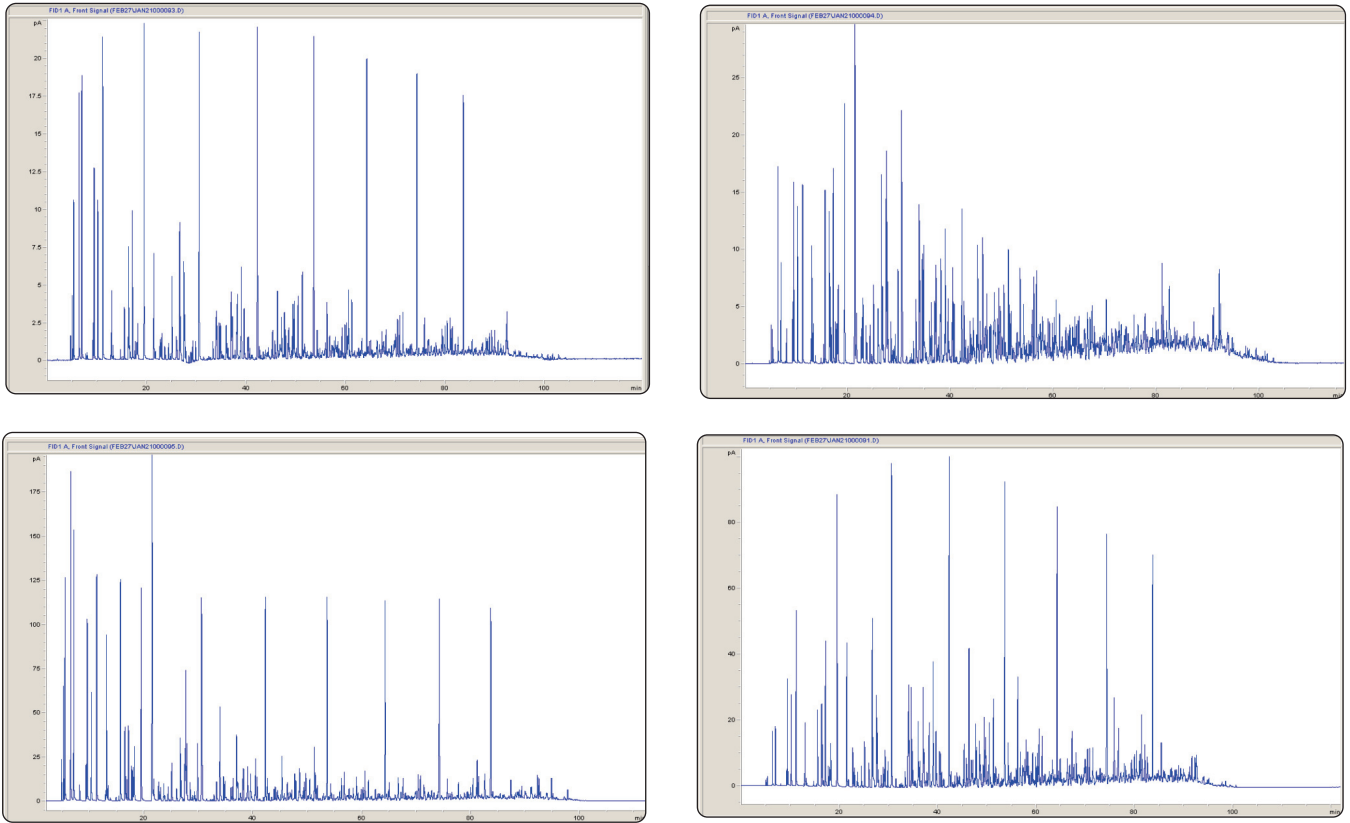


图 8. 来自不同地区的四种原油。反吹 C12 至 C13 之间的组分。

无高分子量组分污染的反吹

图 9 显示了在 DB-Petro 色谱柱上连续 12 次原油进样的 C4 至 C12 组分分析。保留时间的差异小于 0.002 min，并且基线没有出现残留物引起的偏差。这表明每次运行的反冲均干净、完全。一般来讲，通常大约 50 至 75 次原油进样之后应该更换一次衬管。

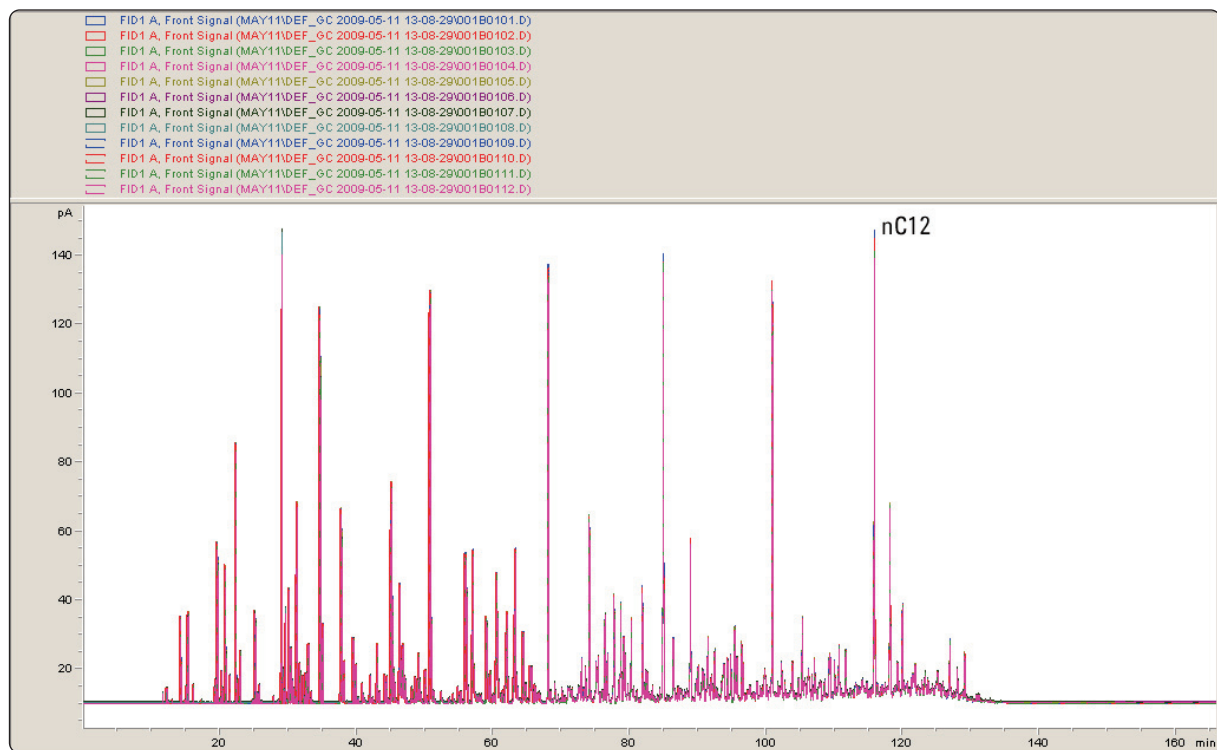


图 9. 在 C12 和 C13 之间进行反吹的十二次原油分析重叠图。

结论

最为重要的是，该系统可以对众多宽分子量范围的样品进行气相色谱分析，此前，此类样品的进样会损坏色谱柱或检测器。中点压力控制使分析柱以所需的流量运行，同时对预柱进行反吹。此外，未涂层预柱使所需化合物能够在较低的温度下转移。尤其是能够更快地对重组分进行反吹。但也可以使用涂层预柱，在某些应用中使用薄固定相效果更好。在这种体系中，色谱柱寿命更长，并且具有更好的保留时间稳定性。出于节省时间或保护色谱柱的目的，在某些气相色谱应用中，需要将轻质或洗脱较早的组分与重组分分离，防止重组分进入分析柱；预柱和分析柱的不同组合可以满足这些需求。示例性应用包括燃料添加剂及生物柴油分析。

该配置与 MSD 兼容，因为在反吹期间不会出现流向检测器的高载流。大多数情况下，甚至可以使用扩散泵系统，因为分析柱常具有高分离度，而且反吹期间的色谱柱流速很低。

Agilent 7890A 气相色谱系统具有精确稳定的电子气路控制，可在多种色谱柱长度、固定相和内径条件下进行中点反吹。专为密封接口、加强惰性、消除未波及体积设计的 CFT 吹扫接头可实现与单色谱柱系统相当的色谱性能。

参考文献

1. 流量计算软件: www.agilent.com/chem/cn

更多信息

有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的 Web 站点 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2009
中国印制
2009年11月21日
5990-5070CHCN



Agilent Technologies