

全二维气相色谱在重馏分油分析中的应用

安 谧,曹 青,马晨菲,杨晓燕,陈 泱,林 骏,肖占敏

(中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院,北京 100195)

摘要:重馏分油组成的复杂性对其分子水平标准工作提出了巨大的挑战。全二维气相色谱(GC×GC)作为分析多成分复杂混合物极为有效的方法,在重馏分油分析中已有越来越多的应用,显示了其在族组成定性定量上的巨大优势。笔者主要对全二维气相色谱在重馏分油分析上的应用进行综述。

关键词:重馏分油;全二维气相色谱(GC×GC);分析

中图分类号:TE622.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0172-04

Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography in analysis of heavy distillates of petroleum

AN Mi, CAO Qing, MA Chen-fei, YANG Xiao-yan, CHEN Yang, LIN Jun, XIAO Zhan-min
(Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 100195, China)

Abstract: The complexity of the composition of heavy distillates brings a significant challenge to establish the related standards at molecular level. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) is a major advance for the characterization of the heavy distillates composition, having the remarkable advantages in qualitative and quantitative analysis of chemical group composition. In this study, the application of GC×GC in the analysis of heavy distillates is reviewed as well.

Key words: heavy distillates; comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); analysis

重馏分油加工过程中,多环芳烃容易积结于催化剂的内外表面,致使催化剂过早失活。因此,需要对重馏分油中芳烃化合物的化学组成、存在形态及分布规律进行分析。目前,研究重馏分油化学结构主要采用的分析方法有:气相色谱质谱联用法(GCMS)、核磁共振法、红外光谱法等^[1]。上述方法只能测得某一馏程内的烃类化合物或是某一烃族化合物的元素组成、烃族含量、平均结构和化学特性,不能得到重馏分油的详细组分分布信息^[2]。

全二维气相色谱(GC×GC)是分离分析复杂体系中化合物的有力工具。与一维气相色谱相比,具有灵敏度高、分析时间短、定量准确等优点,可以解决一维气相色谱因沸点相近而发生的共流出现象。随着GC×GC分析方法的逐步优化及检测条件的改善,应用GC×GC分析重馏分油已成为重油分析的热点。

1 重馏分油的化学组成

重馏分油组成、结构和性质都具有复杂性和多层次性,既有各种非烃类化合物,又有超分子层次的

分子聚集体—胶状和沥青状的胶粒结构,每一层次上又存在着分子结构的多尺度性和多分散性^[3],这些结构和性质对重油的催化转化和优化利用有极其重要的影响。从化学组成来看,石油中主要含有烃类和非烃类两大类。

1.1 重馏分油中的非烃化合物

石油中的非烃组成主要是含氧、氮、硫3种元素的有机化合物。重馏分油中的含硫物质主要是以硫醚和噻吩2种形式存在,而且噻吩的结构大多是与芳香环和环烷环相并合的。含氮物质主要包括吡啶和咪唑类的非碱性含氮化合物和吡啶类的碱性含氮化合物2大类。含氧化合物主要为烷基酚类、二苯并呋喃类和石油羧酸类。

1.2 重馏分油中的烃类化合物

重馏分油中烃类物质主要包括饱和烃和芳香烃两部分,还含有少量的胶质组分。重馏分油中饱和烃主要由链烷烃和环烷烃组成。环烷烃在重馏分油中含量较高,其环数可多达6个或更多。重馏分油中芳烃化合物除了烷基苯类、茚类,还含有大量的多环芳烃(PAH)以及环烷芳烃。多环芳烃是由2个

或2个以上的苯环以线性排列、弯接或簇聚的方式构成的一类有机物^[4],如萘、蒽、菲和芘等。环烷芳烃为多环芳烃的芳烃部分饱和化合物,如四氢萘、八氢菲等。

2 全二维气相色谱的优势

全二维气相色谱因其峰容量大、灵敏度好、定性准确等特点,在食品、环境、农残、香烟、土壤及沉积物、甾醇和甾族化合物等多个领域有着极广的应用^[5]。GC×GC第2维柱的柱长比第1维短,固定相厚度更薄,导致其分离速度比第1柱快,避免了前后流出组分重叠。与一维气相色谱相比,全二维气相色谱具有诸多优势^[6]:峰容量大,其峰容量为组成他的2根柱各自峰容量的乘积;灵敏度高,较通常的一维色谱的灵敏度提高20~50倍;定性定量的准确性高。

GC×GC的突出优点是根据化合物所属族类型的不同进行族分离。不同族类化合物,在GC×GC二维谱图上分布在不同的区带内,每一区带内化合物按照沸点进行分离,所有的族均呈现“瓦片效应”,即不同碳数的同族物平行排列,相同碳数的异构体呈线性排列,为定性分析提供依据^[7]。Vendevre等^[8]研究了GC×GC的正交分离、族分离等特性。结果表明,与传统一维气相色谱相比,GC×GC是分离复杂混合物及分析复杂基体中目标化合物的

有效手段。王汇彤等^[9-10]相继建立了原油中饱和烃和芳烃组分的GC×GC-TOFMS分析方法。利用所建立的方法对饱和烃组分中三环萜烷类、甾烷类和藿烷类等典型生物标记物进行了定性分析,检测到普通GCMS分析中检测不到的C₃₁~C₃₅三环萜烷;对原油芳烃组分中二环到五环芳烃系列、氧芴、芴系列、单芳甾和三芳甾烃系列进行了分区域描述,将一些低含量的杂原子化合物与干扰的芳烃组分较好分开,验证了GC×GC-TOFMS在复杂混合物体系和痕量物质分析上的巨大优势。李水福等^[11]建立了生物降解原油饱和烃与芳烃组分的分析方法,得到了萜烷、甾烷和芳烃组分的二维点阵图和三维立体图。

全二维气相色谱在含硫、氮化合物分析上也具有广泛应用。Adam等^[12]利用GC×GC-NCD建立了分离和鉴定石油中间馏分中含氮化合物的分析方法,结果表明,当第2根极性柱子上有自由电子对时能极大地提高含氮化合物的分离能力。Wang等^[13]研究表明GC×GC-NCD能很好检测柴油中的含氮化合物,可以用来监控分析油品加氢脱氮过程。

3 全二维气相色谱在重馏分油中的应用

尽管近年来GC×GC已应用到重馏分油分析中,但相对于中间馏分油而言,重馏分油的分析应用还较少。由于二维极性柱固定相对温度的不稳定

(上接第171页)

地的原料分类并开发相应生产线上的在线检测设备,提高木材在线检测精度。

参考文献

- [1] 杨淑慧. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2011:4-6.
- [2] 丁长春,方向京,赵艳丽,等. 近红外漫反射光谱法快速鉴别石斛属植物[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(1):82-86.
- [3] Foca G, Salvo D, Cino A, et al. Classification of pig fat samples from different subcutaneous layers by means of fast and non-destructive analytical techniques [J]. Food Research International, 2013, 52(1):185-197.
- [4] 李晓丽,何勇,裴正军. 一种基于可见-近红外光谱快速鉴别茶叶品种的新方法[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(2):279-282.
- [5] 谈爱玲,毕卫红. 基于KPCA和LSSVM的蜂蜜近红外光谱鉴别

分析[J]. 激光与红外,2011,41(12):1331-1336.

- [6] 温珍才,孙通,耿响,等. 可见/近红外联合 UVE-PLS-LDA 鉴别压榨和浸出山茶油[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(09):2354-2358.
- [7] 杨金勇,李学春,黄安民,等. 基于主成分分析与 Fisher 判别的 NIR 木材识别[J]. 东北林业大学学报,2013,41(12):032.
- [8] 张蓉. 基于光谱分析的木材树种识别方法的研究[D]. 南京:南京林业大学,2011.
- [9] Schimleck L R, Michell A J, Vinden P. Eucalypt wood classification by NIR spectroscopy and principal components analysis[J]. Appita Journal, 1996, 49(5):319-324.
- [10] 姜笑梅,殷亚方,刘波. 木材树种识别技术现状、发展与展望[J]. 木材工业,2010,24(4):36-39.
- [11] 马明宇,王桂芸,黄安民,等. 人工神经网络结合近红外光谱用于木材树种识别[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(09):2377-2381.
- [12] 杨忠,吕斌,黄安民,等. 近红外光谱技术快速识别针叶材和阔叶材的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7):1785-1789. ■

性,GC×GC 对重馏分油分析局限在有限的沸程范围内^[14]。为扩大 GC×GC 的应用范围,研究人员采用高温全二维气相色谱方法对重馏分油进行分析表征。高温全二维气相色谱采用耐高温低流失的色谱柱,通常一维和二维色谱柱温度能达到 340℃ 以上。

Dutriez 等^[15]研究了高温环境对 GC×GC 分离的影响,对高温二维色谱条件进行了优化,并将其应用于 VGO 的分析中。一维柱选用 DB1-HT 柱,二维柱选用 BPX-50 柱,调制器选用 CO₂ 双喷调制器。分别考察了柱长、液膜厚度、升温速率及调制器温度对分离效果的影响。研究表明,二维柱的长度对分离效果影响较大,调制器的温度影响最小。

为检验实验条件对分离效果的影响,对标准化合物进行了分析,所得二维谱图化合物在一维柱上按碳数分布,在二维柱上按芳环数分布,其中高环数物质的二维保留时间大于一个调制周期而出现了穿越现象^[16]。该方法在应用于直馏 VGO 分析时,由于烷烃和环烷烃的极性都很弱,二维柱的极性分离基本对其不起作用,导致饱和烃的分离效果不好。

为进一步改善全二维气相色谱对饱和烃的分离分析效果,课题组在原有实验条件上增加了液相色谱(LC)预分离,建立了 LC-HT-2D-GC 方法^[17]。该研究用 LC 将油样分离成饱和烃、芳香烃和胶质 3 个族组分,保持其他条件不变,分别对饱和烃和芳烃进行分析。结果显示,二维柱由 1 m 增长至 1.5 m 后,饱和烃的分离效果明显变好,正异构烷烃、不同环数的环烷烃均得到了有效的分离。为验证所建立分析方法的广泛适用性,对 8 个不同来源、不同组成的 VGO 馏分进行分析,所得结果与气相色谱质谱法所得结果吻合较好。

Dutriez 等^[18]验证了该方法在实际工艺分析中的应用效果,采用 LC-HT-2D-GC 分析了加氢处理(HT)、加氢裂化(HCK)之后的油样。此外,以焦化油样 350~420、420~500、500℃ 以上的 3 个馏分段为对象,分析了各馏分段饱和烃和芳香烃的组成,发现随着沸程的升高,馏分的保留时间越来越大,芳烃组分的选择性也逐步下降。

总体看来,Dutriez 等系统研究并建立了全二维气相色谱分析重馏分油组成的方法,同时应用所建立分析方法对不同来源 VGO 油样以及加氢工艺前后的 VGO 油样进行族组成定量分析,在一定程度上体现了全二维气相色谱在重馏分油分析上

的优势。

Aguiar 等^[19]采用 2D-GC-TOFMS 分析了超重油(EHGO)中指纹化合物族组成及部分单体化合物。首次实现了对容易共流出的三环萜烷和五环萜烷的有效分离。由于碳数大于 30 的三环萜烷易被含量较高的五环萜烷(藿烷)所掩盖,一维 GCMS 最多只能识别到 C₃₀ 以内三环萜烷,但两者极性差别较大,因此全二维色谱利用他们在二维柱上不同的保留时间可将二者很好地分离,从而可以检测到 C₃₆ 的三环萜烷。该研究还首次在巴西原油中鉴定出去甲基三环、四环和五环萜烷。

在实现对重馏分油饱和和烃组分中重要生物标志物的准确性之后,Ávila 等^[20]将 2D-GC-TOF 应用到重馏分油芳烃组分的分析,实现了巴西超重油中常见的多环芳烃和含硫化物、甲基三芳甾体、四氢屈、四芳香三萜类 15 种化合物的定性分析。此外,课题组采用 16 种多环芳烃作为外标物对不同油样中各多环芳烃系列化合物进行了定量分析,为研究重油组分自然属性、化学组成以及应用等提供了关键信息。

Wang 等^[21]利用高分辨气相色谱和全二维气相色谱对润滑油的详细组成进行了表征,并建立了链烷烃含量与黏度的关系式。该方法能很好地分离润滑油中的链烷烃和环烷烃组分,为研究链烷烃对基础油低温性能的影响以及脱蜡过程的机理提供了关键信息。Rathbun^[22]利用全二维气相色谱对 VGO 组分进行了定性与定量分析,所得沸点分布与高温模拟蒸馏方法所得结果具有一致性。Marriott^[23]采用氧化铝柱将重油样品分离成中性和碱性含氮化合物,并利用 2D-GC-TOFMS 对这两部分含氮化合物进行 1 次进样分析,根据柱子上的保留时间、去卷积质谱特征等 7 个因素对 228 种化合物进行了初步的分类和定性。

4 总结

全二维气相色谱因分辨率高、定性定量准确等优点被越来越多应用到重馏分油的分析表征上,显示了其分离分析复杂化合物的极大优势。在重馏分油分析的研究工作主要表现在以下三方面:①建立及优化重馏分油不同组分分析方法。主要通过改变二维柱长,结合固相萃取或者 LC 预分离等手段改善方法的分离效果;②定性分析重馏分油不同组分中典型化合物。已实现了对饱和烃组分中典型生物标志物以及芳烃组分中常见的多环芳烃系列化

化合物的准确性,很多以往在一维色谱上共流出的化合物在二维色谱上得到了很好的分离;③定量分析目标化合物及组分。主要表现在对加氢处理和裂化前后族组成以及常见的多环芳烃化合物进行了定量。

目前,全二维气相色谱分析重馏分油的研究可集中在以下方面:①继续考察柱系统、二维补偿温度、升温速率等关键指标对分离效果的影响,最终确定不同组分的最佳分离条件,优化已建立的重馏分油分析方法。②对重馏分油加工前后特定单体化合物进行更准确定量,为考察重馏分油中特征化合物在某些加工工艺下反应途径提供更多信息。③对重馏分油中含硫、含氮化合物进行定量分析。

参考文献

- [1] 周建,郭琨,田松柏,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析表征重馏分油中多环芳烃化合物[J].石油炼制与化工,2012,43(10):97-102.
- [2] 张正红,田松柏.色谱法、质谱法及色谱/质谱在测定重油烃类组成中的应用[J].石油与天然气化工,2005,34(4):315-320.
- [3] Zhao S Q, Kotlyar L S, Chung K H. A benchmark assessment of residue: Comparison of athabasca bitumen with conventional and heavy crudes[J]. Fuels, 2002, 81(6): 737-746.
- [4] 刘美美,凌媛,孙青.多环芳烃单体同位素分析进展[J].岩矿测试,2010,27(1):64-70.
- [5] 傅若农.近两年国内气相色谱的进展[J].分析实验室,2011,30(5):88-120.
- [6] 苏凤仙.气相色谱技术的新进展及应用[J].合成技术及应用,2006,21(3):30-35.
- [7] 阮春海,叶芬,许国旺.石油样品全二维气相色谱分析的分选特性[J].分析化学,2002,30(5):548-551.
- [8] Vendeuvre C, Ruiz Guerrero R, Bertoncini F, et al. Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1086: 21-28.
- [9] 王汇彤,翁娜,张水昌,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱对饱和烃分析的图谱识别及特征[J].质谱学报,2010,31(1):18-27.
- [10] 王汇彤,翁娜,张水昌,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱对原油芳烃分析的图谱识别[J].科学通报,2010,55(21):2124-2130.
- [11] 李水福,胡守志.原油中常见化合物的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J].地质科技情报,2010,29(5):46-50.
- [12] Adam F, Bertoncini F, Brodusch N, et al. New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148: 55-64.
- [13] Wang F C Y, Zhang L. Chemical composition of group II lubricant oil studied by high-resolution gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Energy Fuels, 2007, 21(6): 3477-3483.
- [14] Kaal E, Janssen H. Extending the molecular application range of gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1184(1): 43-50.
- [15] Dutriez T, Courtiade M, Bertoncini F, et al. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC_{60} for analysis of vacuum gas oils[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(14): 2905-2913.
- [16] Adahchour M, Beens J, Vreuls R J J, et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography III: Applications for petrochemicals and organohalogenes[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(7): 726-735.
- [17] Dutriez T, Courtiade M, Bertoncini F, et al. Extended characterization of a vacuum gas oil by offline LC high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. J Sep Sci, 2010, 33(12): 1787-1796.
- [18] Dutriez T, Courtiade M, Bertoncini F, et al. Advances in quantitative analysis of heavy petroleum fraction by liquid chromatography high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography: Breakthrough for conversion processes[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(8): 4430-4438.
- [19] Aguiar A, Azevedo D A, Aquino Neto F R, et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils[J]. Fuels, 2010, 89(10): 2760-2768.
- [20] Ávila B M F, Gomes A O, Azevedo D A, et al. Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(21): 3208-3216.
- [21] Wang Y, Zhang L. Chemical composition of group II lubricant oil studied by high-resolution gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Energy Fuels, 2007, 21(6): 3477-3483.
- [22] Rathbun W. Programmed automation of modulator cold jet flow for comprehensive two-dimensional gas chromatographic analysis of vacuum gas oils[J]. Journal of Chromatographic Science, 2007, 45: 636-642.
- [23] Marriot P J. Characterization of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil petroleum fractions using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry[J]. Energy Fuels, 2010, 24(6): 3572-3580. ■