

# 柴油烃类组成分析

刘泽龙 高红 陈晓

(石油化工科学研究院 北京 100083)

烃类组成是柴油的一项重要指标, 常规分析一般采用 ASTM D2425 方法。方法要求先对柴油进行吸附分析, 分离得到的饱和烃和芳烃馏分再分别进行质谱测定。由于样品需要预先吸附分离, 导致分析周期比较长, 而且在去除溶剂过程中, 低沸点的馏分容易损失。

本文在用 ASTM D2425 方法测定柴油烃类组成的基础上, 应用偏最小二乘法 (PLS) 校正, 对柴油的质谱谱图与烃类组成间的关系进行了研究, 建立了用柴油原样的质谱谱图预测烃类组成的定量校正模型。实验结果表明, 用质谱法结合化学计量学直接测定柴油的烃类组成是可行的, 分析周期仅为 3min。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品及基础数据的测定

70 个直馏柴油和加氢柴油, 烃类组成采用 ASTM D2425 方法测定。

### 1.2 仪器 HP 6890GC/5973MSD

按 ASTM D2425 方法要求确定仪器条件, 测定柴油原样的质谱图。

1.3 校正方法 采用石油化工科学研究院研制的化学计量学软件, 将 70 个柴油的烃类组成与质谱图间进行了 PLS 回归, 质谱图经过一阶差分、均值化处理, 采用交互验证法预测标准偏差 (SEP), 确定了最佳主因子, 并建立定量校正模型。

## 2 结果与讨论

2.1 模型的建立 使用偏最小二乘法建立校正模型, 根据交互验证法确定最佳主因子数。交互验证结果列于表 1。预测结果和标准方法的测定结果有很好的相关性。

表 1 柴油烃类组成 GC/MS 预测值 ASTM D2425 测定值的相关性

| 烃类   | 主因子数 | R <sup>2</sup> | SEP    | 最大残差 |
|------|------|----------------|--------|------|
| 链烷烃  | 5    | 0.9735         | 1.4272 | 3.0  |
| 一环环烷 | 5    | 0.9384         | 0.8931 | 1.8  |
| 二环环烷 | 5    | 0.9021         | 0.8696 | 1.4  |
| 三环环烷 | 5    | 0.9712         | 0.5456 | 1.0  |
| 烷基苯  | 5    | 0.8954         | 0.4661 | 0.9  |
| 茚满   | 5    | 0.9850         | 0.5514 | 0.5  |
| 茚类   | 5    | 0.9513         | 0.4793 | 0.9  |
| 萘类   | 5    | 0.6122         | 0.7509 | 1.0  |
| 茈类   | 5    | 0.9134         | 0.3094 | 0.3  |
| 茈烯类  | 5    | 0.9361         | 0.1962 | 0.4  |
| 三环芳烃 | 5    | 0.7994         | 0.2509 | 0.3  |

2.2 方法的重复性 对洛阳直柴连续测定 6 次, 用校正模型测定其烃类组成, 结果见表 2。其重复性标准偏差满足 ASTM D2425 方法的要求。

表 2 重复性

| 次数   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | $\delta$ | D2425 重复性 |
|------|------|------|------|------|------|------|----------|-----------|
| 链烷烃  | 57.0 | 57.1 | 57.3 | 57.1 | 57.3 | 57.3 | 0.1      | 0.5       |
| 一环环烷 | 13.5 | 13.5 | 13.4 | 13.5 | 13.5 | 13.5 | 0        | 1.1       |
| 二环环烷 | 9.2  | 9.2  | 9.1  | 9.2  | 9.1  | 9.1  | 0.1      | 0.7       |
| 三环环烷 | 3.1  | 3.1  | 3.0  | 3.1  | 3.0  | 3.0  | 0.1      | 0.3       |
| 烷基苯  | 5.2  | 5.3  | 5.2  | 5.3  | 5.3  | 5.2  | 0.1      | 0.3       |
| 茚满   | 3.1  | 3.0  | 3.1  | 3.0  | 3.1  | 3.1  | 0.1      | 0.3       |
| 茚类   | 1.7  | 1.7  | 1.7  | 1.7  | 1.6  | 1.7  | 0        | 0.3       |
| 萘类   | 3.7  | 3.7  | 3.7  | 3.7  | 3.8  | 3.7  | 0        | 0.3       |
| 茈类   | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.7  | 1.8  | 0        | 0.1       |
| 茈烯类  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0        | 0.3       |
| 三环芳烃 | 0.4  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.5  | 0.4  | 0.1      | 0.1       |

### 2.3 柴油烃类组成预测结果与 ASTM D2425 方法测定值的比较

为了进一步验证方法的可靠性, 用建立的校正模型预测未知样品烃类组成, 并与 ASTM D2425 测定结果进行比较, 结果列于表 3。由表 3 可以看出, 两种方法的结果基本一致, 满足 ASTM D2425 的再现性要求。

表 3 柴油预测结果与 ASTM D2425 测定值的比较

| 样品<br>方法 | 洛阳直柴     |       | 吉化直柴     |       | D2425 再<br>现性 |
|----------|----------|-------|----------|-------|---------------|
|          | D2425 结果 | PLS 法 | D2425 结果 | PLS 法 |               |
| 链烷烃      | 56.3     | 57.1  | 56.3     | 57.9  | 4.0           |
| 一环环烷     | 11.4     | 13.5  | 20.7     | 19.3  | 5.2           |
| 二环环烷     | 9.4      | 9.2   | 8.6      | 7.4   | 4.4           |
| 三环环烷     | 4.5      | 3.1   | 1.9      | 1.7   | 2.0           |
| 总环烷烃     | 25.3     | 25.8  | 31.2     | 28.4  |               |
| 总饱和烃     | 81.6     | 82.9  | 87.5     | 86.3  |               |
| 烷基苯      | 5.7      | 5.3   | 3.5      | 3.6   | 1.4           |
| 茚满       | 2.6      | 3.0   | 2.5      | 2.9   | 0.5           |
| 茚类       | 1.9      | 1.7   | 1.0      | 2.0   | 0.7           |
| 总单环芳烃    | 10.2     | 10.0  | 7.0      | 8.5   |               |
| 萘类       | 4.1      | 3.7   | 3.0      | 2.4   | 1.0           |
| 茈类       | 1.9      | 1.8   | 0.9      | 1.1   | 0.9           |
| 茈烯类      | 1.1      | 0.8   | 0.8      | 1.0   | 0.7           |
| 总双环芳烃    | 7.1      | 6.3   | 4.7      | 4.5   |               |
| 三环芳烃     | 0.5      | 0.4   | 0.7      | 0.4   | 0.4           |
| 总芳烃      | 17.8     | 16.7  | 12.4     | 13.4  |               |
| 胶质       | 0.6      | 0.4   | 0.1      | 0.3   |               |

## Hydrocarbon Types Analysis of Diesels

Liu Zelong, Gao Hong, Chen Xiao

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

### Abstract

A method for hydrocarbon types analysis in diesels by GC/MS with partial least square regression is presented. This rapid method of hydrocarbon types analysis of diesels has good accuracy and precision.