

火花点火式发动机燃料详细烃组成分析

0 前言

火花点式发动机燃料组成非常复杂一般含有数百种烃类物质，而对这些烃类物质的分析不论对油品生产质量控制、生产过程监控以及原材料评价都有重要意义。目前对详细烃类物质的分析国内外有很多方法可以参考，如 SH/T 0714、ASTM D5134、ASTM D6729、ASTM D6730 以及 ASTM D6733 等。

ASTM D6730 详细描述了汽油中详细烃分析的具体方法，采用预柱和主分析柱相结合的方式提高色谱分析的选择性，特别是可以大大提高对芳烃物质的分离效果。该方法可用于分析包括火花点火发动机燃料中包括氧化合物如 MTBE、ETBE、乙醇等在内的浓度介于 0.01-30%、沸点低于 225°C 的烃类组分。但是当烯烃含量较高时，共流出（合峰）的现象同样存在，所以一般规定汽油中烯烃的含量要低于 25%。除此之外，该方法同样适用于分析石油冶炼过程中其他液态烃类化合物的分析。

本文根据 ASTM D6730 方法，借助 SCION 456-GC 分析平台和预柱、100 米高分辨率主分析毛细色谱柱对汽油组分进行了分析，得到较好的效果，并根据汽油单体烃类的分析结果，借助 DHA 专用插件得到汽油密度、饱和蒸汽压、热值和流程分布等物性信息，可以为石化企业详细烃分析提供参考。

1 仪器与方法

1.1 仪器

气相色谱：SCION（赛里安）456-GC：毛细分流/不分流进样口、FID 检测器、柱温箱配有液态 CO₂ 冷却系统

配置 CP-8400 液体自动进样器

色谱柱：

CP-Sil PONA CB 100m × 0.25mm × 0.5um

CP-Sil 8 CB 15m × 0.25mm × 1um (1-4m)

1.2 方法：

1.2.1 色谱条件

程序升温条件：初温 5°C (10min) → 5°C/min → 50°C (维持到乙苯流出) → 1.5°C/min → 200°C (20min) ;

进样口: 温度 250°C 分流流量：200ml/min

载气：氦气 压力 40psi；分流比：1:150；进样量：0.1-0.2uL

检测器温度：275°C

色谱工作站：Compass CDS 软件、DHA 分析专用插件

1.2.2 样品处理

分析前将样品密封，至于 4°C 冰箱中恒温储存备用。

2 结果与讨论

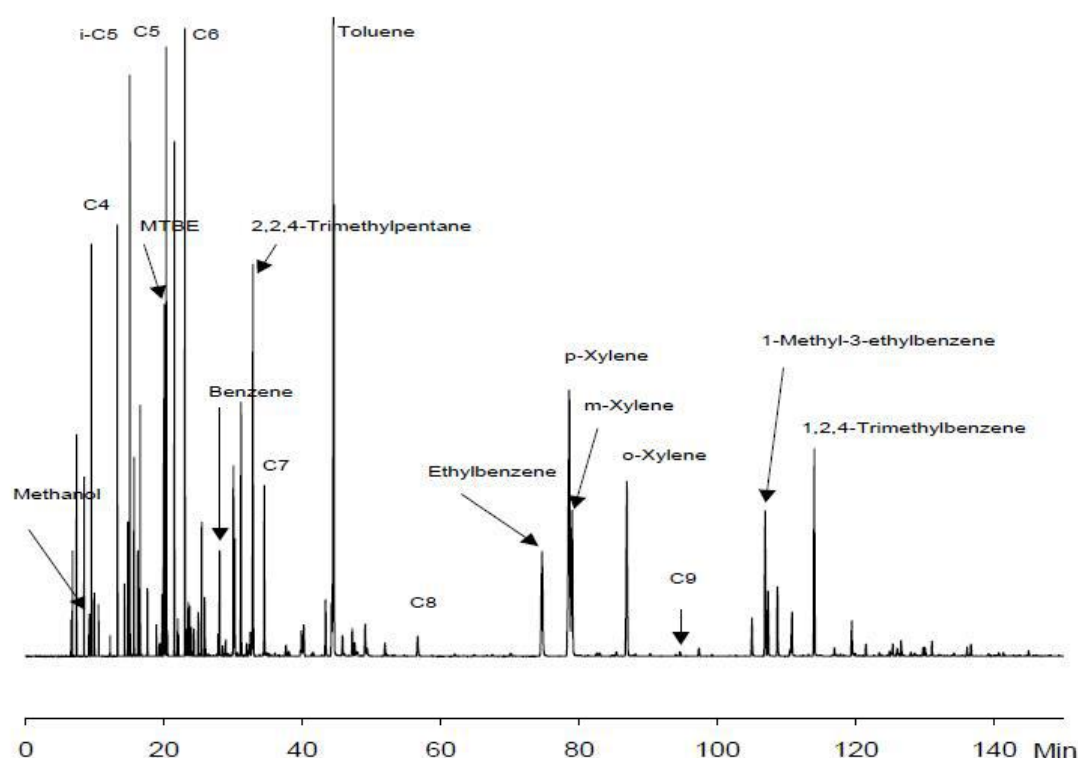
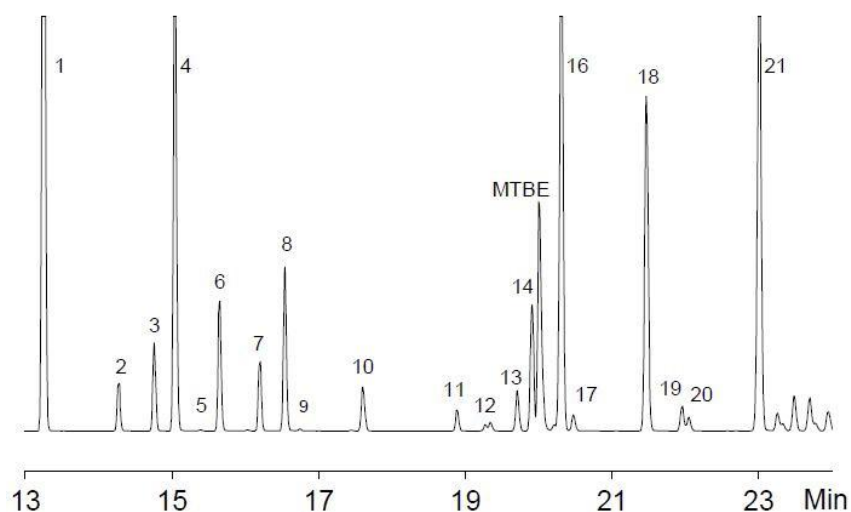


图 1 汽油分析总体色谱图

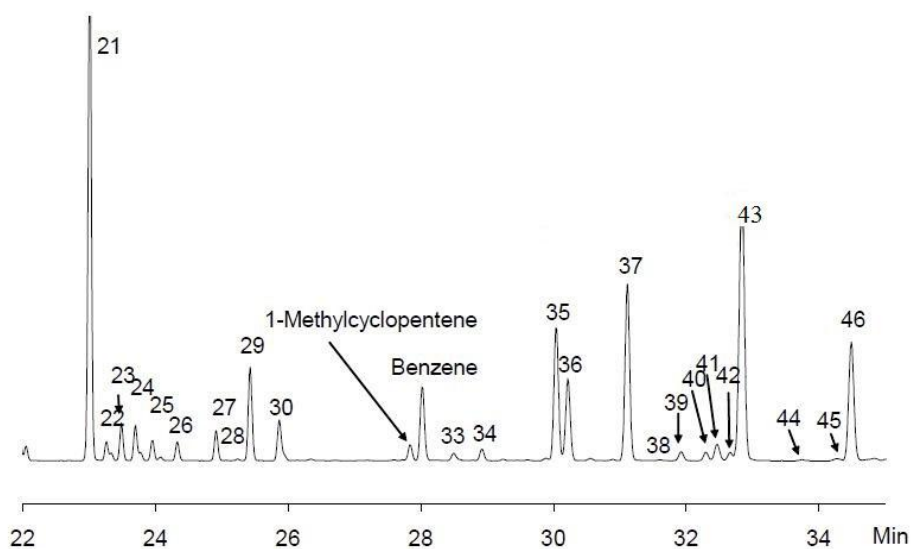
2.1 分离效果

物质的定性主要采用科瓦茨指数(Kovats index)法，即以色谱图上位于待测物质两侧的相邻已知正构烷烃的保留指数为基准，用对数内插法求得未知物质的保留指数，在同一柱上，物质的保留指数与柱温呈线性关系。



1.异戊烷 2.戊烯 3.2-甲基丁烯 4.戊烷 5.异戊二烯 6.顺-2-戊烯 7. 2-甲基-2-丁烯 7. 反-2-戊烯 8.2-甲基-2-丁烯 9 反-1,3-戊二烯 10. 2,2-二甲基丁烷 11.环戊烯 12.4-甲基戊烯 13. 环戊烷 14.2,3-二甲基丁烷 15.甲基叔丁基醚 16.2-甲基戊烷 17.4-甲基-反-2-戊烯 18.3-戊烷 19.2-甲基戊烯 20.己烯 21. 己烷

图 2 分离效果图



21 己烷 22.反-3-己烷 23.反-2-己烯 24.2-甲基-2-戊烯 25.3-甲基-顺-2-戊烯 26.顺-2-己烯 27.3,3-二甲基戊烯 28.2,2-二甲基戊烷 29.甲基环戊烷 30.2,4-二甲基戊烷 31. 甲基环戊烯 32.苯 33.3,3-二甲基戊烷 34.环己烷 35.2-甲基己烷 36.2,3-二甲基戊烷 37.3-甲基己烷 38.3,4-二甲基-2-戊烯 39.顺-2,3-二甲基环戊烷 40.反-1,3-二甲基环戊烷 e 41.3-乙基戊烷 42.反-1,2-二甲基环戊烷 43.2,2,4-三甲基戊烷 44.3-甲基-顺-3-己烯 45.反-3-庚烯 46.庚烷

图 3 分离效果

与 ASTM D6729 相比 ASTM D6730 采用了一根预柱（1-4m），用以提高物质选择性，图 1 为样品分析总体谱图，分析时间 170min。预柱的添加可以明显的提升部分关键物质的分离，尤其是部分芳烃物质的分离。为进一步表面分析结果，对局部重要物质的分离进行放大，如图 2 所示戊烷-己烷之间，MTBE 与 2,3-二甲基丁烷具有良好的分离，此外，如图 3 所示：1-甲基环戊烯和苯也可以得到很好的分离效果，表明预柱具有较高的选择性，可根据两种物质的分离情况确定预柱长度。

2.2 报告类型

借助 DHA 专用插件可以得到接近 0.001%的质量和体积报告，同时为保证数据的准确性，DHA 软件对峰对称性进行计算。根据峰型计算校正后的保留时间，从而计算得到相应的保留指数（CRT），数（表 1 中具体部分结果见表 1 详细烃报告表

表 1 详细烃分析报告

| Detailed Hydrocarbon Analysis | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|--------|------------------------|---------|--------------|----------------|----------------|
| ID | RT | CRT | Index | Name | Area | Area Percent | Weight Percent | Volume Percent |
| 1 | 6.53 | 6.53 | 100.00 | methane | 181.2 | 0.10 | 0.134 | 0.321 |
| 2 | 6.73 | 6.73 | 199.17 | ethane | 619.2 | 0.35 | 0.456 | 0.998 |
| 3 | 7.33 | 7.33 | 300.00 | propane | 1144.6 | 0.65 | 0.844 | 1.217 |
| 4 | 8.42 | 8.42 | 354.09 | 2-methylpropane | 1145.4 | 0.65 | 0.844 | 1.094 |
| 5 | 9.16 | 9.11 | 384.89 | methanol | 481.8 | 0.27 | 0.857 | 0.782 |
| 6 | 9.47 | 9.47 | 399.79 | butane | 2798.0 | 1.58 | 1.915 | 2.388 |
| 7 | 9.89 | 9.89 | 409.32 | t-2-butene | 445.9 | 0.25 | 0.352 | 0.442 |
| 8 | 10.00 | 10.00 | 411.79 | 2,2-dimethylpropane | 10.2 | 0.01 | 0.007 | 0.008 |
| 9 | 10.51 | 10.51 | 422.55 | c-2-butene | 379.4 | 0.21 | 0.300 | 0.363 |
| 10 | 12.18 | 12.18 | 454.41 | 3-methyl-1-butene | 182.9 | 0.10 | 0.144 | 0.166 |
| 11 | 13.24 | 13.24 | 472.53 | iso-pentane | 14772.9 | 8.35 | 9.334 | 10.872 |
| 12 | 14.26 | 14.26 | 488.64 | 1-pentene | 682.9 | 0.39 | 0.449 | 0.510 |
| 13 | 14.75 | 14.75 | 495.91 | 2-methyl-1-butene | 1148.4 | 0.65 | 0.756 | 0.839 |
| 14 | 15.03 | 15.03 | 500.03 | pentane | 7234.4 | 4.09 | 4.571 | 5.269 |
| 15 | 15.38 | 15.38 | 505.41 | 2-methyl-1,3-butadiene | 18.1 | 0.01 | 0.014 | 0.016 |
| 16 | 15.64 | 15.64 | 509.33 | t-2-pentene | 1817.8 | 1.03 | 1.196 | 1.331 |
| 17 | 16.02 | 16.02 | 515.00 | 3,3-dimethyl-1-butene | 15.4 | 0.01 | 0.009 | 0.010 |

DHA 专用插件可以根据轻烃的种类得到族组成报告，主要包含烷烃、不饱和烷烃、芳烃和含氧化合物等，报告见表 2：包含不同碳数烃族质量或体积百分含量表。

表 2 族组成报告

Weight Percent Profile

| Carbon | Saturates | | | Unsaturates | | Oxyg | Unknown | Total |
|--------|-----------|--------|--------|------------------------|-----------|-------|---------|--------|
| | Cyclic | Iso | Normal | Cyclic, Normal+ Iso | Aromatics | | | |
| 1 | | | 0.134 | | | 0.857 | | 0.991 |
| 2 | | | 0.456 | | | | | 0.456 |
| 3 | | | 0.844 | | | | | 0.844 |
| 4 | | 0.844 | 1.915 | 0.652 | | | | 3.411 |
| 5 | 0.379 | 9.341 | 4.571 | 4.453 | | 3.242 | | 22.467 |
| 6 | 1.077 | 9.864 | 4.349 | 2.276 | 0.694 | | 0.025 | 18.592 |
| 7 | 0.566 | 5.729 | 1.524 | 0.118 | 12.666 | | | 20.733 |
| 8 | 0.133 | 6.942 | 0.331 | | 14.652 | | | 22.058 |
| 9 | 0.029 | 0.412 | 0.058 | | 8.100 | | 0.088 | 8.598 |
| 10 | 0.185 | 0.082 | | | 1.195 | | 0.116 | 1.462 |
| 11 | | | | | 0.122 | | | 0.122 |
| Total | 2.368 | 33.215 | 14.182 | 7.498 | 37.430 | 4.099 | 0.230 | |

除上述含量和族组成报告外，根据单体烃类物质的特性，可以得到表 3 汽油族组成的物性报告，报告中列出了所有物质的物理特性，如辛烷值、蒸汽压、热值、密度、馏程分布等，可作为衡量汽油质量的重要指标。

表 3 物性表

Physical Properties Report

| %OFF | TBP °C | D86 °C | Property | | |
|------|--------|--------|---------------|--------|-------|
| IBP | -89.0 | 9.9 | MON Value | 95.4 | |
| 5% | -0.5 | 42.6 | RON Value | 104.2 | |
| 10% | 27.8 | 47.7 | | | |
| 20% | 36.1 | 55.1 | Reid Vapor P. | 24.4 | mm Hg |
| 30% | 55.2 | 59.6 | | | |
| 40% | 63.3 | | Net Heat | 42.7 | kJ/g |
| 50% | 68.7 | 69.3 | Gross Heat | 46.0 | kJ/g |
| 60% | 98.4 | | | | |
| 70% | 110.6 | 112.8 | Density | 0.7517 | g/ml |
| 80% | 136.1 | 130.4 | | | |
| 90% | 144.4 | 139.0 | | | |
| 95% | 164.7 | | | | |
| FBP | 188.4 | | | | |

3 结论

SCION 456-GC 平台可以很好的应用于 ASTM D6730 数据分析中，并得到较好的数据分析结果。Compass CDS 软件及 DHA 专用插件可以根据单体烃分析结果，出具接近 0.001% 的体积和质量报告、族组成报告、并可生成相应的物性报告，如样品的馏程分布报告，MON/RON 值，Reid 蒸汽压值，净热值、总热值和密度等，可为生产及质量评估提供重要依据。