石油蜡碳分布测定方法的改进措施

韩德奇, 魏中琳, 王桂梅, 宋向秋, 黄新景

(中国石油化工股份有限公司河南油田分公司南阳石蜡精细化工厂, 河南 南阳 473132)

摘 要: 南阳精细石蜡化工厂使用气相色谱法测定蜡产品碳分布, 分析了存在的问题, 从柱箱温度、溶解溶剂、数据处理方法及色谱柱四个方面进行了技术改进。结合实例, 对改进后的碳分布测定方法进行了重复性验证, 与外单位的分析结果进行了对比。结果表明: 改进后的碳分布测定方法准确可靠, 实现了一台气相色谱仪即可完成微晶蜡、石蜡及橡胶防护蜡、相变储能材料专用蜡等特种蜡产品碳分布的测定, 具有一定的参考作用。

关键词: 石蜡; 碳分布; 正构烷烃; 气相色谱

文章编号: 1006-5539(2008)04-0044-03 文献标识码: A

石油蜡产品广泛应用于社会生产和生活的各个方面, 在蜡烛、包装、合成板、橡胶轮胎、食品、化工、医药、化妆品、纺织、皮革、塑料、军工、电讯器材等领域都有应用。我国是世界石蜡生产第一大国, 产量占到全球总产量的 60%。我国石蜡生产企业主要是中国石油和中国石化两大公司, 2006年石蜡总产量约为 165×10^4 t[1], 其中石油集团生产 120×10^4 t, 石化集团 60×10^4 t。

对石油蜡正构烷烃和非正构烷烃碳数分布进行测定主要采用气相色谱法测定。南阳石蜡精细化工厂是一家以生产蜡产品为主的企业。近年来, 随着产品销往国际市场及市场的不断开发, 测定蜡产品的碳分布及正异构烷烃的质量分数的重要性日益凸现, 已成为一项反映蜡产品内在质量的重要指标, 不仅用户有着严格的要求, 而且对于蜡生产过程中控制和蜡的许多最终使用性能具有指导意义。该厂目前使用的气相色谱仪是从美国安捷伦公司进口的 6890型气相色谱仪, 由于仅仅用于微晶蜡等高熔点蜡的碳分布测定, 该气相色谱仪使用范围窄、利用率低, 而且分析测定的色谱图质量较差, 分析数据准确率与抚顺、上海等科研院所有较大差距。因此, 对该气相色谱法进行技术改进, 实现一台气相色谱仪即可进行各牌号微晶蜡、石蜡及橡胶防护蜡、相变储能材料专用蜡等特种蜡产品碳分布的测定, 就显得十分必要。

1 主要技术改造内容

1.1 根据蜡样的不同熔点选用不同的碳分布测定方法

以前使用的测定方法, 即所谓的微晶蜡分析方法。采用原方法测定高熔点蜡以外的其它蜡产品, 会出现适应性差、分析时间长等问题, 而且色谱图难以辨识, 影响了分析质量。柱温是一个重要的操作参数[2], 直接影响分离效能和分析速度。柱温对组分分离的影响较大, 提高柱温使各组分的挥发靠拢, 不利于分离, 所以, 从分离的角度考虑, 宜采用较低的柱温。但柱温太低, 被测组分在两极中的扩散速率大为减少, 分配不能迅速达到平衡, 峰形变宽, 柱效下降, 并延长了分析时间。因此, 应根据不同的实际情况而定。改进后可以根据蜡样的不同熔点选用不同的碳分布测定方法。具体如下: 对高熔点蜡采用微晶蜡分析方法, 柱箱温度从 80℃开始; 对 60℃左右熔点蜡采用石蜡分析法, 柱箱温度从 50℃开始; 对低熔点蜡采用液蜡分析法, 柱箱温度从 30℃开始。

1.2 不同的蜡样用不同的溶剂溶解

原碳分布测定方法, 蜡样经过加温熔化后, 只采

收稿日期: 2008-03-24

作者简介: 韩德奇 (1966-), 男, 河南淅川人, 高级工程师, 主要从事炼油化工科研工作。电话: (0377)63827086

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用一种溶剂来溶解，由于不同蜡样在同一种溶剂中的溶解度不同，当蜡样溶液冷却时，溶解度小的出现蜡结晶析出，乃至溶液粥样化甚至凝固，造成制样不均匀，引起注样器堵塞，若稀释则会带来样品信号过小，信噪比很差，结果不准。改进后蜡样熔化后由原来的单一溶剂溶解法，变为现在的多种溶剂溶解法，使样品在溶剂中分布更均匀，并尽量减小了溶剂对人体的危害。具体如下：高熔点蜡选用二硫化碳溶剂；60℃左右熔点蜡选用环己烷溶剂；低熔点蜡选用异辛烷溶剂。

1.3　优化数据处理方法

以前是将 6890N气相色谱仪正常开启后，按照分析标准设定好各参数，测定的一切条件准备好后，进样分析，得到色谱图和 CeritQA/QC软件给出的数据，用面积归一法直接快速计算各组分正异构百分数含量。这种处理方法虽然同一碳数的含量准确，但造成正异构烃含量与实际相差很大，不能准确反映蜡样的性质，也满足不了生产和科研的需要。我们改进数据处理方法，纠正和完善 CeritQA/QC软件的缺陷，采用面积归一法与峰谷积分相结合，进行数据归真的处理，确保了蜡样的正异构含量测定结果的准确性。

1.4　优选色谱柱，提高柱效率

在气相色谱分析中，分离过程是在色谱柱中完成的，可见，色谱柱是色谱的关键部件之一。所以有人说，色谱柱是色谱仪的心脏。为了提高分析测定精度，我们选用了一种在宽温度范围内均具有低流失、高寿命性能的进口 DB—1HT型色谱柱，适用于各种熔点范围内蜡样，从而避免了更换时对进样口的损伤和截去柱头的损失，拓宽了仪器使用范围，简化了操作。

2　对改进后碳分布测定法进行重复性验证

称取适量橡胶防护蜡样置于体积为 2 mL的玻璃瓶中，加入适量的二硫化碳，盖上瓶盖，摇匀，制成浓度为 0.1%左右的溶液[3]。在表 1所示的色谱条件下，对配制好的橡胶防护蜡样品进行 12次碳分布测定，测定结果列入表 2。该橡胶防护蜡样品的气相色谱图见图 1。

由表 2可以看出，正构烷烃与非正构烷烃总含量测定结果标准偏差小于 0.5%，说明了此方法的重复性很好。由图 1可知，用改进后碳分布测定方法进行测定，得到的气相色谱图清晰可辨，峰高、峰距大，说明正异构烃得到很好分离。

表 1　橡胶防护蜡碳分布测定色谱条件

项　目	参　数
柱初温 /℃	60
柱终温 /℃	360
升温速率 /℃·min^{-1}	5～15
进样量 / L	0.4
汽化室温度高于柱温 /℃	3

表 2　橡胶防护蜡正构烷烃与异构烷烃测定

测定次数	正构烷烃含量 /(%)	异构烷烃含量 /(%)
1	72.43	27.62
2	71.76	28.01
3	72.01	27.93
4	72.45	27.67
5	72.38	27.95
6	72.21	27.79
7	72.55	27.75
8	72.31	27.05
9	72.29	27.50
10	71.87	28.09
11	72.01	27.99
12	72.57	27.58
平均值	72.24	27.74
标准偏差	0.26	

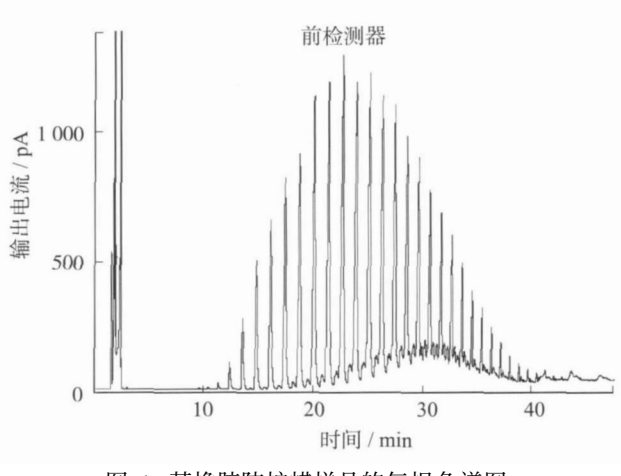

图 1　某橡胶防护蜡样品的气相色谱图

3　分析结果对比

将我厂生产的某橡胶防护蜡的分析结果与外单位的分析结果进行了对比，对比结果如表 3所示。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 某橡胶防护蜡碳分布分析结果对比

序号	碳数	研究所		外单位	
		异构烷烃含量/(%)	正构烷烃含量/(%)	异构烷烃含量/(%)	正构烷烃含量/(%)
1	C_{20}	0.00	0.06	0.00	0.06
2	C_{21}	0.00	0.32	0.00	0.32
3	C_{22}	0.00	1.02	0.00	1.01
4	C_{23}	0.01	2.10	0.01	2.05
5	C_{24}	0.04	2.91	0.03	2.61
6	C_{25}	0.04	3.89	0.05	3.97
7	C_{26}	0.18	4.48	0.20	4.28
8	C_{27}	0.42	5.57	0.44	5.67
9	C_{28}	0.60	6.04	0.56	6.24
10	C_{29}	0.85	6.51	0.95	6.21
11	C_{30}	1.33	5.77	1.43	5.27
12	C_{31}	1.55	5.83	1.55	5.83
13	C_{32}	1.92	5.20	1.97	5.26
14	C_{33}	2.17	4.71	2.07	4.91
15	C_{34}	2.56	3.90	2.58	3.87
16	C_{35}	2.21	3.11	2.18	3.21
17	C_{36}	2.80	2.48	2.86	2.28
18	C_{37}	2.65	2.02	2.45	2.12
19	C_{38}	2.31	1.52	2.27	1.58
20	C_{39}	1.92	1.16	1.90	1.19
21	C_{40}	1.46	0.79	1.66	0.89
22	C_{41}	1.02	0.61	1.01	0.64
23	C_{42}	0.82	1.02	0.79	1.02
24	C_{43}	0.55	0.31	0.58	0.29
25	C_{44}	0.33	0.21	0.30	0.24
26	C_{45}	0.09	0.15	0.09	0.16
27	C_{46}	0.04	0.10	0.05	0.10
28	C_{47}	0.03	0.07	0.31	0.08
29	C_{48}	0.00	0.39	0.00	0.36
30	C_{49}	0.03	0.03	0.03	0.04
31	C_{50}	0.00	0.03	0.00	0.03
32	C_{51}	0.27	0.19	0.28	0.20

从表 3可看到，尽管仪器设备、色谱条件不同，但二者对比结果基本相同，进一步说明我们建立的此分析方法是准确的。

4 结论

a.蜡样测定由原来一种微晶蜡分析法测试微晶蜡蜡样，优选为按不同熔点对应法测定所有蜡样，解决了仪器在用时间长、适应性差、硬件资源浪费、分析效率低等问题。

b.蜡样熔化后由原来的单一溶剂溶解法，变为现在的多种溶剂溶解法，使样品在溶剂中分布更均匀，并尽量减小了溶剂对人体的危害。

c.数据处理由原来的面积归一法，改为面积归一与峰谷积分相结合的处理方法，纠正了 CeritQA/QC软件的缺陷，提高了蜡样正异构含量测定结果的准确率。

d.色谱柱由原来的多根，改用一根宽温度范围内均具有低流失、高寿命性能的进口 DB-1HT型色谱柱，避免了更换色谱柱时对进样口的损伤和截去柱头的损失，拓宽了仪器使用范围，简化了操作。

参考文献：

[1] 鞠 敏. 2006年中国石蜡市场回顾与 2007年展望[J]. 国际石油经济，2007，15(3)：45-48.

[2] 吉林化学工业公司研究院. 气相色谱手册[M]. 北京：化学工业出版社，1980.

[3] 李风艳. 气相色谱法测定石蜡正异构及碳数分布[J]. 石油化工高等学校学报，1995，8(1)：5.