

高等学校教学用书

石油化学组成分析

北京石油学院石油工学教研室编



中国工业出版社

高等学校教学用书

石油化学组成分析

北京石油学院石油工學教研室編

本书以石油及石油产品化学組成分析为中心內容，是根据石油院校石油工专业学生教学需要編写的。

全书主要内容分两篇。第一篇为分析方法，包括石油化学組成分析常用的一些重要分离、分析与鉴定方法，如蒸馏与精餾、色譜分析、光譜分析、質譜分析等。第二篇为石油及石油产品化学組成分析，包括石油輕餾份及重油品烴类組成分析，石油內非烴化合物分析；該篇以討論油品化学組成分析流程、方案为主，并结合介紹了分析石油烴族組成常用的一些方法，如物理常数法和化学法。

本課程的實驗部份应占較大的比重。由于各校具体情况不同，本书附录中只对实验項目作了建議，各单位可根据具体情况自行选择补充。

石油化学組成分析

北京石油学院石油工专业教研室編著

*

石油工业部編輯室編輯（北京北郊六环路石油工业部）

中国工业出版社出版（北京阜成门内大街）

（北京市书刊出版事业许可出字第113号）

化工印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $6 \frac{1}{2}$ ·插頁4·字數158,000

1961年6月北京第一版·1961年11月北京第二次印刷

印數1,534—2,603·定價(10—6)1.00元

統一書号 15165·125(石油—31)

前 言

“石油化学組成分析”这門課程，在五年級学生学完石油厂加工过程与设备及石油工学等专业課后開設；这一方面是为了完成教学計劃規定的教学任务，同时也考虑到生产、科学研究对石油化学組成分析提出的日益提高的要求。加強这一学科的教学与研究工作，无疑对教学、生产、科学研究都是有好处的。石油化学組成分析既在五年級開設，我們就特別注意对学生进行綜合的分析工作能力的培养。一方面要使学生很好掌握各种單項分析方法；另一方面也要求学生从研究任务出发，結合具体条件，提出分析方案与流程，能够胜任分析工作的全面规划与組織工作。为此我們曾考虑以各种石油产品化学組成分析为系統，把所有的重要分析方法都編入到各种油品系統分析中去来进行教学，加強分析方案及流程方面的討論；但这样做在編写教材时是有困难的，因之我們仍把最重要、而且最常用的一些分析方法如精密分餾、色譜分析等集中在第一篇分析方法中講授，而把油品系統分析放在第二篇中討論。但在学习时必须注意到这两部份內容的相互联系結合。

第一章由于抽提蒸餾与共沸蒸餾在實驗室中用得較少，所以未作介紹。第二章色譜分析中，一方面交待各种色譜分析的原理、方法与設備，同时也結合着解决石油气体組成分析的內容，在第二篇不再作石油气体組成分析講授了。第三、四章鑒于发射光譜及火焰光度計主要用于金屬元素的分析，与石油化学組成分析关系較少，故未編入，需要时可參閱專門文献。第五、六、七章是結合某些油品的化学組成分析的方案、流程来討論的。对石蜡、胶状与瀝青状物質的分析我們感到很重要，但因材料欠缺，待以后充实。考虑到人造石墨在我国佔有重要的地位，故适当地加入了一些有关頁岩焦油的化学組成分析的內容。

在实验方面，由于大多数的方法尚未定型化，个别定型的实验已有专门的详细操作步骤可查，故本书对实验步骤未单独编写，仅在讲授分析原理及方法时扼要地介绍出来。学生可按文中所述，参阅文献去自学，这样既可以培养学生的独立工作能力，且可发挥学生的创造性，对高年同学来说是合适的。

本书是石油工学教研室柳庸行（第一、三、四、八章），王宗祥（第五章），李恪（第六、七章）左鹿笙（第一章第二节）及分析化学教研室唐伟英、李希昉、董松琦、李惠銓（第二章）等同志编写的。参加审查的有梁文傑、吳振烈、李茂云、金惠云、解庭晨、唐伟英及王宗祥等同志。

本书是根据使用过一次的石油化学組成分析讲义，在短期内集体编写的。限于时间与科学水平，估计会有不少缺点和不足之处，望读者及有经验的同志指正，以便再版时补充修正。

目 录

前 言
緒 論

第一篇 分析方法

| | |
|--------------------|-----|
| 第一章 蒸餾与精餾 | 4 |
| 第1节 精密分餾 | 4 |
| 第2节 減压蒸餾 | 23 |
| 参考文献 | 38 |
| 第二章 色譜法 | 39 |
| 第1节 吸附色譜的基本原理 | 40 |
| 第2节 液相吸附色譜的設備与操作 | 44 |
| 第3节 气相吸附色譜(气体体积色譜) | 52 |
| 第4节 分配色譜的基本原理 | 61 |
| 第5节 气-液分配色譜 | 64 |
| 第6节 紙上色譜法 | 72 |
| 参考文献 | 74 |
| 第三章 光譜分析 | 75 |
| 第1节 吸收光譜分析的基本原理 | 79 |
| 第2节 紫外吸收光譜 | 82 |
| 第3节 紅外吸收光譜 | 94 |
| 第4节 联合散射光譜分析 | 109 |
| 参考文献 | 113 |
| 第四章 質譜分析 | 114 |
| 第1节 質譜仪原理 | 114 |
| 第2节 液体及气体 烴类混合物的分析 | 118 |
| 第3节 質譜分析的应用范围 | 121 |
| 参考文献 | 122 |

第二篇 石油及石油产品的化学組成分析

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第五章 汽油餾分烴類組成分析..... | 123 |
| 第1節 汽油烴族組成分析 | 123 |
| 第2節 汽油餾份較詳細的烴族組成分析法..... | 137 |
| 第3節 汽油餾份 (<150°C) 单体烴組成分析..... | 141 |
| 參攷文獻..... | 143 |
| 第六章 煤油餾份的烴類組成分析..... | 144 |
| 第1節 用色譜法分析煤油的族組成..... | 144 |
| 第2節 用簡單的物理常數法測定煤油的族組成..... | 148 |
| 參攷文獻..... | 149 |
| 第七章 柴油及潤滑油的烴族組成分析..... | 150 |
| 第1節 潤滑油(及柴油)的結構族組成分析(環分析)..... | 151 |
| 第2節 用色譜分離法研究潤滑油的化學組成..... | 162 |
| 第3節 頁岩油的組成分析..... | 166 |
| 參攷文獻..... | 185 |
| 第八章 石油非烴化合物的分析..... | 185 |
| 第1節 含硫化合物的分析..... | 186 |
| 第2節 含氧化化合物的分析..... | 192 |
| 第3節 含氮化合物的分析..... | 197 |
| 第4節 膠狀瀝青狀物質的分析..... | 200 |
| 參攷文獻..... | 209 |

緒 論

“石油化学組成分析”是石油化学這門学科中的一个重要組成部份，它与石油工学有着密切关系；因石油工学往往为石油化学組成分析提出許多研究的任务。石油化学組成分析与化学、物理学、物理化学这些基础理論課也有密切的关系；它們不仅为石油化学組成分析提供了必要的基础理論，而且也為這門課准备了一定技术条件。

明确石油化学組成分析的研究任务對我們說是十分重要的。

石油化学組成分析的主要任务是研究如何对石油及石油产品进行化学組成的分析，以便为解决石油加工及石油化学利用對許多方面的工作中的問題提供可靠的依据。

具体的說，譬如在对选择石油的加工方案与方法，发展新的石油加工过程，研究石油的綜合利用方案，生产上的調整与控制，研究石油产品的应用……等方面开展工作时，除要对石油及石油产品进行一般理化性質的測定外，还应针对油品性質及分析要求的不同，列出具体分析任务：如进行族組成分析还是单体烴分析，分析其中的几族烴、几个烴，抑进行全部化合物的分析；以及对准确度的要求等等，都是需要加以考虑和研究的。

明确了这些研究任务后，就应很好选用分析方法，如精密分餾，色譜分析……等等；在选用这些方法时，当然要考虑到具体的物質条件，它們的先后順序，及能达到的准确度，最后剩下的是实地試驗，和数据的取得，分析及整理的問題了。

根据上述要求，确定本教材內容分两大部份：第一篇为分析方法；主要包括蒸餾与精餾、色譜法、光譜分析、質譜分析，該篇以討論單項分析方法为主。第二篇为石油及石油产品化学組成分析，其中包括石油輕餾份及重餾分的烴类組成分析，石油非烴化合物分析，該篇中以分析方案的討論为重点，但也結合介紹

分析石油族組成用的一些物理常数法和化学法。

教材分成两篇完全是为了編写的方便；实地进行工作时，这两部份的内容往往要紧密結合在一起考虑。

在我国，随着解放后石油工业的发展，在石油化学組成分析方面进行了不少工作，取得显著的成績。

在气体分析方面，几年来对我国一些主要油、气田的天然气进行了詳細的化学組成分析。

在原油方面，除对大部份国产天然原油进行了評价鑑定外，还曾对几种主要原油的各个馏份进行了族組成分析；並对它們的汽油馏份（ $<150^{\circ}\text{C}$ ）进行了单体烃的分析。

对頁岩油，不但詳細分析了全馏分的化学族組成，提出了一套系統的分析頁岩油化学組成的方案，並对頁岩油輕馏份进行了一部分单体烃分析工作。

对低温煤焦油，自1958年大搞中、小型煤炼油厂以来，化学組成分析也有了良好的开端。

此外在对某些分析方法的研究方面，我們也做了不少工作，而且取得不少的成績，如对色譜法的深入研究，不但在一定程度上提高了这一方面的理論，而且在国内进行了普遍的推广，对生产、科学研究起了相当大的作用。

虽然石油化学組成分析的要求是高的，研究的任务很重，内容也很多，但就石油化学組成分析現在已經取得的成就和水平与石油工业的发展速度相对比，还存在着一定的距离。一般說，石油气体的組成分析已无多大問題。对汽油馏份化学組成分析，問題就較多，現在尚少既快且准的族組成分析法；对異构烷烃的分析則更困难些。当然用光譜、質譜等方法是可以測定汽油单体烃組成的，但比較复杂；而且就物質条件說，也不是一般实验室都能具备的。对煤油、柴油及潤滑油等較重的馏份，現在还只能作到族組成及結構族組成的分析；在較好的情况下，可以鑑定煤油中存在着那一个单体烃，而且也曾从煤油中分出过几种单体烃。对石油非烃化合物，进行过的工作比較少，低沸点、結構較簡單

的非烴類，几乎已可以分析其族組成、或单体非烴化合物；而对結構复杂的胶状—瀝青状物質的化学組成的分析研究工作，則进行得不多，目前还只能根据某些物理性質（如溶解性能）及官能团的分析，对其組成作部分的探討。

因此儘管我們取得了相当多的成績，但石油化学組成分析却还比較多的存在着手續复杂、分析慢、誤差大的这些問題。学习石油化学組成分析，一方面要求我們在前人工作的基础上，改进各种分析方法与分析方案，促进石油化学組成分析迅速前进，另一方面，我們还必须創造性地来从事这一方面的研究工作，做出出色的成績，以满足石油工业生产实践对我們提出的，日益增长着的对石油化学組成分析的需求。

第一篇 分析方法

第一章 蒸餾与精餾

第1节 精密分餾

蒸餾是研究石油組成最基本的方法，也是工作的第一步。当一个样品油料取得以后，通常总是先把它大致地分为几个寬餾份，然后再作进一步的研究。这种蒸餾的要求不很高，一般只要十几个理論层的蒸餾柱就可以了；处理量較大，蒸餾速度也比較快。这样得到的寬餾份往往是供精密分餾之用，或直接拿去进行其它必要的研究。关于这种普通的蒸餾方法，这里不多講，下面我們將着重討論有关精密分餾的問題。

精密分餾是研究石油单体烴或石油族組成最常用、也是最重要的方法之一，因为它能比較简单地按分子量的大小（即沸点的高低）来分离像石油这样复杂的混合物。分离的精确度取决于所用分餾柱的构造及操作技术。因此很久以来，石油組成分析工作中的一項很重要的任务，就是如何正确的、熟練的掌握實驗室精餾的操作，建立必要的理論基础。很多研究室都对各种形式式的分餾柱进行了研究，現在最好的分餾柱已經能分离沸点 只差 $1-2^{\circ}\text{C}$ 的物質，虽然这是相当困难的。分餾柱有超过 100 个理論层的，据某些文献記載，(1)有 200—250 个理論层的分餾柱也已在實驗室中制造出来。

一、分餾的基本原理

設有一个二元的理想混液A（苯）和B（甲苯）在相同的溫度下A的蒸汽压大于B，因此B的沸点較A高。在A、B混合液的液面上，A在汽相中的浓度大于在液相中的浓度。今若將某一比例的A和B的混合液（如图一中的a）加热至沸騰，則蒸汽的組成

b。將此蒸汽导出冷却之，得到的馏出物中，A的浓度就較原始混合物中的大如图 1—1 中的 b，在蒸餾残余物中，則 B 的浓度增大。若將得到的馏出物再进行蒸餾，便得到 A 的浓度比前更高的新馏出物如 C。如此經過多次的蒸餾之后，最后就可分出任意純度的 A。当然在实际上这样做是不合适的，因为这不仅需要許多次的蒸餾，而且需要的原料也多；用精餾柱就可以把这样多次的蒸餾一次完成。

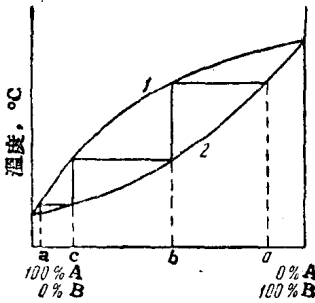


图 1—1 二元混合液汽液平衡图

1—汽相組成；2—液相組成。

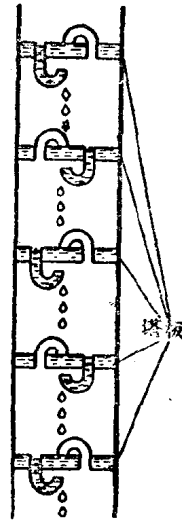


图 1—2 分餾塔示意图

設有一分餾柱，柱中裝有幾塊塔板，而每層塔板上的液體都可流到下一層塔板，而蒸汽則跑到上一層。隨即冷凝，顯然在全迴流時，每層上的蒸汽與上一層的液體具有同樣的組成。在理想的情況下，每層塔板上的汽液兩相都成平衡狀態，所以一個塔板剛好相當於图 1—1 中的一個階梯。根據這一道理，便可由混合物的平衡曲線求出欲分離混合液到某一純度所需的塔板數，稱為理論塔板數（或理論層數）。實際上，由於種種原因，這種理想情況是不會出現的。實際所用的板數要比理論上求出的要多一些。例

如按計算需20个理論板，而实际上則可能用30个，或更多些。此時虽有30个板，但它的效果只相当于20个板，因此說这个分餾柱只有20个理論板；理論板是評定分餾柱好坏的最重要的指标之一。在实验室内，很少用像在石油工业上常用的塔板式分餾柱，这主要是由于实验室所用的分餾柱的直径都很小，只有10—30毫米，所以大都用填充式分餾柱。对这类分餾柱，分餾能力用相当于一个理論板的填充层高度来表示，称为等板高度，或称理論层高度，填料的等板高度愈小，則其性能愈好。

二、分餾柱的理論层数的測定

在实验室内，分餾柱的理論层数通常是用二元理想混合液来測定的，此二元混合液应符合下列要求：

1. 混合液不应形成共沸物，不应与理想系統有显著的偏差。
2. 二者应具有适当的沸点差，且容易得到純品。
3. 平衡曲綫或相对揮发度为已知。
4. 測定相組成时需要的量少，容易測定，而且足夠准确。

通常最广泛应用的是苯-二氯乙烷，正庚烷，異辛烷，苯-四氯化碳混合液。

在平衡状态下（即全回流时理論层数的計算方法如下：

1. 图解法：

此法适用于測定低效能分餾柱的理論层数，因为在高效能精餾柱的柱頂，低沸組分的浓度甚高。平衡曲綫趋近于对角綫，作图时就会引起很大的誤差，关于用图解法求理論层数的詳細方法可參閱有关石油加工过程与設備这一方面的書。

2. 計算法：

二元理想混合液在平衡状态时，气液两相組分間的关系如(1-1)式：

$$\frac{y_a}{y_b} = \frac{P_a}{P_b} \frac{X_a}{X_b} \dots\dots \quad (1-1)$$

式中 X_a, y_a ——低沸組分A在液相及气相中分子分率；

X_b, y_b ——高沸組分B在液相及气相中分子分率；

P_a, P_b ——低沸及高沸組分在純态时的蒸汽压。

(1-1)式通常写成(1-2)的形式:

$$\frac{y_a}{1-y_a} = \alpha \frac{X_a}{1-X_a} \quad (1-2)$$

式中 $\alpha = \frac{P_a}{P_b}$ ，即兩組分的相对揮发度。

去掉脚註，对低沸組份A(1-2)式可改写成如下的通式:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{X}{1-X} \quad (1-2')$$

在全回流时，两板上汽液兩相間的組成有如下的关系，(假設 α 值不随組成的改变而異):

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \frac{X_2}{1-X_2} = \alpha \frac{X_1}{1-X_1}$$

式中 脚註1与2指板数而言

$$\text{所以 } \frac{y_2}{1-y_2} = \alpha \left(\alpha \frac{X_1}{1-X_1} \right) = \alpha^2 \frac{X_1}{1-X_1}$$

写成通式即得:

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^n \frac{X_1}{1-X_1} \quad (1-3)$$

式中 n ——精餾柱的理想层数。

实际上相对揮发度 α 因組成不同，稍有改变；但在实验中可忽略不計。

3. 綜合法:

当測定理論板数时，所用的二元混合液的 α 值如随溶液組成的改变有甚大的变化时可用此法。

如 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液， α 与浓度的关系如(1-4)

$$\alpha = 1.203 - 0.00203X \dots \dots (1-4)$$

式中 X ——溶液中 CCl_4 的分子分率，

根据(图1-2, 3)式可用逐板計算法求得 X_1 和 n 的关系；但这样太复杂，簡化如下:

用不同組成的 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液，令 CCl_4 濃度在某一定範圍內變化。根據(1—1)式計算 α 的平均值，代入(1—3)式，即得到 y_n 、 X_1 和 n 的關係。計算結果如表1—1。如將表上數據作圖，則計算時更為方便。

表 1—1 理論層數與 CCl_4 分子分率間的關係
〔蒸餾釜中 CCl_4 的濃度為3%(克分子)〕

| CCl_4 在液相中的 分子濃度，% | 理論層數 | CCl_4 在液相中之 分子濃度，% | 理論層數 |
|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| 3.0 | 0.0 | 75.0 | 39.4 |
| 5.0 | 2.9 | 77.5 | 42.3 |
| 7.5 | 5.4 | 80.0 | 45.8 |
| 10.0 | 7.3 | 82.0 | 49.2 |
| 15.0 | 10.1 | 84.0 | 53.3 |
| 20.0 | 12.3 | 85.0 | 55.6 |
| 25.0 | 14.3 | 87.0 | 61.4 |
| 35.0 | 18.0 | 89.0 | 69.1 |
| 50.0 | 23.6 | 90.0 | 74.2 |
| 60.0 | 28.2 | 91.0 | 80.3 |
| 65.0 | 31.1 | 92.0 | 87.8 |
| 70.0 | 34.7 | 93.0 | 97.6 |
| 72.5 | 35.9 | 93.2 | 100 |

當蒸餾釜中 CCl_4 的濃度為3%時，由塔頂回流液中 CCl_4 的百分數，可直接從表1—1查得塔的理论板數。若蒸餾釜中的 CCl_4 濃度不是3%而是20%時，由塔頂回流液的 CCl_4 濃度查到的理論板數，減去20%時的理論板數，即為分餾柱的理論板數。混合液中的組成用折光率(n_D^{20})來測定， CCl_4 的濃度與折光率(n_D^{20})的關係如表1—2。

由此法測得的精餾柱效能，平行試驗值間的誤差不應大於1.4個理論板數。所用的 C_6H_6 和 CCl_4 的純度，其折光率 n_D^{20} 允許變化範圍 C_6H_6 的為1.5009—1.5011， CCl_4 的為1.4603—1.4604。

苯-四氯化碳二元混合液只能用於測定理論層數較少的分餾

表 1-2 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ 溶液的組成与 n_D^{20} 的关系

| $\text{CCl}_4, \%$ (分子) | n_D^{20} | $\text{CCl}_4, \%$ (分子) | n_D^{20} |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| 0 | 1.5011 | 50 | 1.4308 |
| 3 | 1.4999 | 55 | 1.4787 |
| 5 | 1.4991 | 60 | 1.4737 |
| 10 | 1.4971 | 65 | 1.4747 |
| 15 | 1.4950 | 70 | 1.4727 |
| 20 | 1.4930 | 75 | 1.4706 |
| 25 | 1.4910 | 80 | 1.4685 |
| 30 | 1.4889 | 85 | 1.4665 |
| 35 | 1.4868 | 90 | 1.4644 |
| 40 | 1.4849 | 95 | 1.4623 |
| 45 | 1.4828 | 100 | 1.4603 |

柱（一般不超过40个理論层）。測定理論层数較高的分餾柱时，可用苯-二氯乙烷二元混合液，按图 1-3 計算精餾柱的理論层数〔3〕。

測定方法如下：

在如 1-4 图所示的烧瓶中，加入由 1 份苯 3 份二氯乙烷（体积）或等体积的苯与四氯化碳的混合液。加入的量因分餾柱的大小不同而异，一般加入量应保証在完全溢沸后烧瓶内仍残留約 50—100 毫升的液体为度，装好后即可开始加热溢沸，然后减小加热速度，使其在一般的正常条件下操作。二小时后，当塔頂温度不变时，小心地放掉 2—3 滴（約 0.25 毫升）餾分，（目的是除去可能存在的水份），随即将活塞关上，繼續蒸餾。以后每隔 15—25 分鐘，即重复此操作一次。約 3—4 次后，令其稳定 1 小时，取約 0.25 毫升餾分，測折光率（第一次可不必測液相的折光率）。半小时后，同时从塔底及塔頂分別取液相及气相組分，測定其折光率。試样取完后，馬上將所有的活塞全部关闭。由图 1-3 或表 1-1 及表 1-2 求出理論层数，根据两折光率求得的两理論层数之差，即为分餾的理論层数。每隔半小时再測一次，直至两次的結

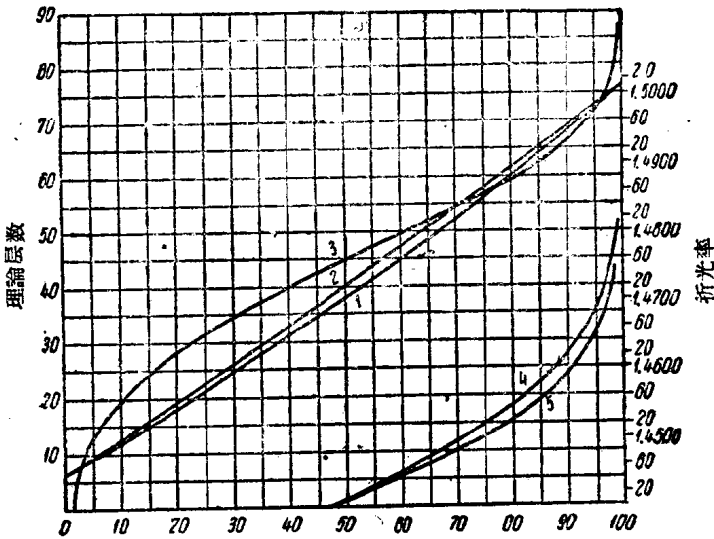


图 1-3 以苯-二氯乙烷混合液計算理論層數的图

1—苯, 体积百分数; 2—苯, 分子百分数; 3—全回流时的理論層數; 4—部分回流下馏出40%时的理論層數; 5——在部分回流下馏出20%时的理論層數。

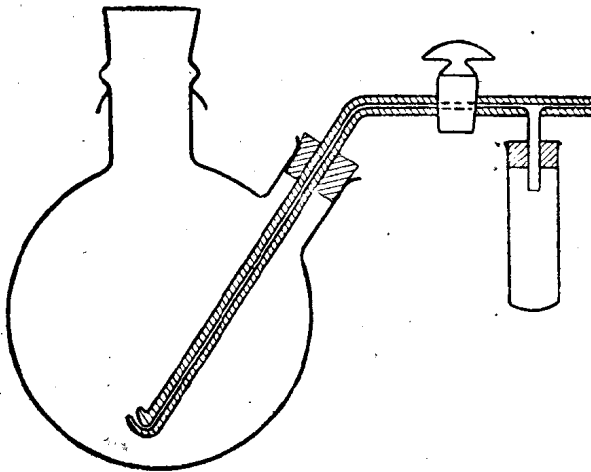


图 1-4 測定分馏柱理論層數用的燒瓶