

中国科学院  
石油研究所 ★ 煤炭研究室  
研究报告集刊

第 2 集

1958

科学出版社

中國科學院石油研究所  
煤炭研究室 研究報告集刊

第2集 1958年

目 錄

研 究 報 告

- (1) 克拉瑪依石油的化學組成分析……………陳慶寧、陳水海、張壽增 (1)
- (2) 吸附色譜分析應用於大同煙煤低溫焦油中性油之研究  
……………王 洪、鐘 衡 (13)
- (3) 若干煙類與含氮化合物的吸附色譜分離……………王 洪、范傳熾 (18)
- (4) 應用純煙測定氣體分析方法的準確度……………葛修齊、盧佩章 (24)
- (5) 苯破壞加氫產品的分析方法……………鄭祿彬、奚祖威 (35)
- (6) 延長及克拉瑪依二原油中潤滑油潛在含量之測定 (硅膠吸附法)  
……………陳慶寧、張壽增 (40)
- (7) 硫磷添加劑對頁岩臘裂化物合成航空潤滑油性能改善的研究  
……………王汝霖、裘宗濤、周盤麟 (48)
- (8) 煙煤岩相組分在反射光、油浸物鏡下的鑑別特徵……………周玉琴 (52)
- (9) 固體可燃礦物幾項分析方法的比較……………孫廣瑞等 (59)

文 獻 綜 述

- (10) 煤焦油、頁岩油及石油中的含氮化合物及近代研究吡啶鹼組成與結構  
的方法……………葉祖衡 (64)

實 驗 技 術

- (11) 評價氣相催化劑用連續式高壓反應小型裝置……………鄭祿彬、徐成東 (81)
- (12) 煤加氫初步研究的一個高效率方法……………張馥良 (88)

# 研究報告

## 克拉瑪依石油的化學組成分析

陳慶寧 陳水海 張壽增\*

### 一、引言

根據目前已有的地質資料，已經證明克拉瑪依是一個具有經濟價值的產油區。對於這一地區所產的石油究竟應當如何利用？今後圍繞這一地區所產的石油應當作些什麼研究？怎樣更有效地進行這些研究？要解決這些問題，首先應當了解克拉瑪依石油的一般性質和基本組成，才有可能確定比較正確合理的方向。爲了這一目的，我們選取了比較有代表性的克拉瑪依原油樣<sup>[1]</sup>，進行了分餾和分析。通過分餾和分析的結果，可以更深入地了解這一地區所產的原油的一些重要性質和組成，同時還可以肯定經過分餾與簡單處理以後，從原油中能夠得到那些直餾產品和潤滑油，以及各種產品的重要性質和收率。

在本報告中，我們將研究的結果分別加以說明。內容包括：原油的一般性質；420°C以下各餾分的煙族組成分析；潤滑油含量及其重要性質的測定等。爲了便於比較說明起見，報告中還包括了一些有關玉門及延長長二地區所產石油的一些數據。

### 二、原油的一般性質

原油的一般性質主要是根據1956年石油工業出版社出版的石油產品試驗方法（暫行統一標準）以及蘇聯國定標準方法測定的。測定的結果如表1。

表1. 原油的一般性質

分析項目	分析結果	分析項目	分析結果	分析項目	分析結果
密度	$\rho_{4}^{20}$ 0.8679	凝結點 (°C)	50	蒸餾試驗, 初餾點(°C)	58
	$\rho_{15}^{20}$ 0.8608	S (重%)	0.04	120°C(%)	5
	$\rho_{20}^{20}$ 0.8555	N (重%)	0.25	140°C(%)	8
	$\rho_{50}^{20}$ 0.8488	C (重%)	86.13	160°C(%)	12
分子量	299	H (重%)	13.30	180°C(%)	15
粘度	$\nu_{10}$ 110.81	O (差法) (重%)	0.28	200°C(%)	18
	$\nu_{20}$ 64.11	硫酸法膠質 (容%)	44	220°C(%)	22
	$\nu_{30}$ 40.07	瀝青質 (重%)	0.01	240°C(%)	24
	$\nu_{40}$ 26.84	硅膠法膠質 (重%)	12.6	260°C(%)	27.5
	$\nu_{50}$ 19.23	殘碳 (重%)	3.7	280°C(%)	31
閃點 (閉口) (°C)	-18	酸值(毫克KOH/克)	0.78	300°C(%)	35
(開口) (°C)	36	鹽(毫克NaCl/立升)	9	<200°C(%)	15.5**
凝固點 (°C)	-50	灰分 (重%)	0.005	<300°C(%)	30.5**
含鹽量 (重%)	2.04	環烷酸 (重%)	0.47		

\* 現均在石油工業部北京煉制研究所工作。

\*\* 根據實沸點曲線所得數據。

表 2. 質沸點蒸餾及各組分的性質

組分的沸程範圍 (°C)	估原油(重%)		密度 ( $\rho_4^{20}$ )	折射率 ( $n_D^{20}$ )	分子量 (M)	粘度			比色 散率 ( $\Delta P-c$ )	凝固點 (°C)	殘渣 每100毫升 (%)	凝固化學 率(%)	特性 指數 (K)	元素分析(重%)			溴 值	柴 油 指 數
	分	總量				$\eta_{20}$	$\eta_{50}$	$\eta_{100}$						C	H	S		
初餾點~60	1.40	1.40	0.6516	1.3709	—	—	—	—	—	—	0.0	—	—	—	—	—	0.6	
60~95	1.60	3.00	0.6852	1.3870	—	—	—	99.4	—	—	7.6	—	—	—	—	—	0.6	
95~122	2.50	5.50	0.7244	1.4060	—	—	—	101.5	—	—	9.4	55.8	—	—	0.00	—	1.1	
122~150	3.50	9.00	0.7478	1.4181	—	—	—	104.5	—	—	9.1	58.0	—	—	—	—	0.7	
150~200	6.50	15.50	0.7762	1.4321	—	—	—	103.9	—	—	10.3	61.7	—	—	—	—	1.8	
200~210	1.35	16.85	0.8000	1.4431	159	1.89	—	101.8	-60	35.2	13.5	63.6	11.8	85.72	14.19	—	3.8	
210~220	1.40	18.25	0.8037	1.4458	174	2.13	—	102.9	-59	49.7	12.6	68.0	11.9	—	—	—	3.6	
220~230	1.85	20.10	0.8078	1.4475	183	2.48	—	103.1	-56	61.2	13.1	69.8	11.9	85.67	14.23	—	3.4	
230~240	1.65	21.75	0.8134	1.4509	185	2.82	—	104.0	-51	83.4	14.9	70.8	11.9	—	—	—	3.8	
240~250	1.35	23.10	0.8192	1.4540	197	3.30	—	106.4	-44	106.4	15.1	71.6	11.9	85.67	13.93	0.01	3.1	
250~260	1.40	24.50	0.8248	1.4571	203	3.85	—	106.2	-41	126.4	16.6	72.4	11.9	—	—	—	4.3	
260~270	1.35	25.85	0.8318	1.4605	209	4.51	—	108.0	-40	150.4	16.8	72.7	11.8	85.93	13.84	—	4.4	
270~280	1.40	27.25	0.8360	1.4630	213	5.45	—	108.6	-36	175.1	15.9	74.2	11.8	—	—	—	4.6	
280~290	1.50	28.75	0.8363	1.4631	226	6.52	—	107.3	-32	287.0	15.1	77.5	11.9	86.17	13.92	—	4.2	
290~300	1.75	30.50	0.8379	1.4639	237	7.88	—	108.2	-27	286.4	15.5	80.6	12.0	—	—	—	4.2	
300~310	2.00	32.50	0.8425	1.4665	238	9.60	—	108.5	-23	283.7	16.3	82.4	12.0	85.82	13.81	—	3.7	
310~320	1.85	34.35	0.8468	1.4684	258	11.90	—	1.97	108.8	-18	283.4	15.9	82.6	—	—	—	4.1	
320~330	1.75	36.10	0.8529	1.4719	266	15.50	—	2.13	109.3	-13	281.4	17.2	83.0	85.94	13.61	0.05	61.0	
330~340	1.65	37.75	0.8591	1.4751	287	22.20	—	2.49	110.5	-9	256.1	19.4	83.9	—	—	—	6.7	
340~350	1.60	39.35	0.8651	1.4783	289	27.85	—	2.63	113.1	-5	265.9	20.5	84.7	86.21	13.47	—	6.0	
350~360	1.65	41.00	0.8709	1.4812	292	36.09	10.25	2.98	108.3	-1	287.0	—	85.4	85.37	13.41	—	5.4	
360~370	1.50	42.50	0.8722	1.4818	311	46.39	12.87	3.61	107.1	+3	284.3	—	87.0	—	—	—	6.4	
370~380	1.35	43.85	0.8726	1.4825	318	43.03	15.47	3.98	114.2	+6	275.0	—	89.4	86.31	13.47	—	6.3	
380~390	1.68	45.50	0.8762	1.4843	321	79.36	18.09	4.55	107.1	+11	228.3	—	90.6	—	—	—	6.2	
390~400	1.60	47.10	0.8811	1.4870	327	108.60	22.68	5.16	107.0	+12	219.0	—	93.1	86.80	13.24	—	7.3	
400~410	1.80	48.90	0.8851	1.4889	363	160.20	27.43	5.83	107.0	+13	198.8	—	93.4	—	—	—	7.3	
410~420	2.10	51.00	0.8893	1.4901	389	224.25	35.25	6.05	107.2	+15	170.9	—	95.2	86.52	13.28	—	7.6	

由表1中的數據可以看出：克拉瑪依原油是一種含臘(2.04%)含硫(0.04%)很少的原油，凝固點(-50°C)很低，硫酸法膠質雖然很高(44%)，但硅膠法膠質只有12.6%，幾乎不含瀝青質。原油中的輕餾分不多，200°C以前為15.5%，300°C以前為30.5%。如以玉門原油為例而加以比較，玉門原油含臘高達9.5%，含硫0.18%，凝固點高到+18°C，硫酸法膠質雖然比較低，為40%，但硅膠法膠質則較高，為16.0%，瀝青質為1.82%。200°C以前餾分佔18%，300°C以前佔33%。玉門原油的酸值是0.28毫克KOH/克，而克拉瑪依原油則為0.78毫克KOH/克，約為玉門原油的2.8倍<sup>(1)</sup>。

### 三、420°C 以下各餾分烴族組成分析

採用常沸點蒸餾將克拉瑪依原油分割成較窄餾分。蒸餾裝置用內徑3.6公分，高120公分的填充柱(填充物全高100公分)。在全回流下，分餾柱的分餾效率約為12個理論塔片。蒸餾可在常減壓下進行。由減壓下的沸點換算到常壓下的沸點是採用U. O. P.的換算圖<sup>(2)</sup>。為了便於進行烴族的分析起見，200°C以前按：初餾點~60°C，60~95°C，95~122°C，122~150°C，150~200°C的溫度範圍分成5個餾分。200°C以後，則按每10°C為一個餾分進行分割。由於蒸餾裝置的限制，只能蒸取到420°C以下的餾分；420°C以上，如繼續進行蒸餾，即可能發生裂化。經過分餾，總計獲得27個餾分。各餾分的性質如表2和圖1、2。

由表2可以看出：各餾分的凝固點都很低，360°C以前在零度以下。苯胺點隨餾分沸程的加重而升高，柴油指數一般相當高，最低的也有57.8。餾出油的特性因數(K)變化於11.8~12.0，可知餾出油應屬中間基。元素分析的結果，碳含量總和均在99.5%以上，硫含量很低，200°C以前等於零；200~300°C低於0.01%，300~350°C低於0.05%。餾出油不很穩定，經擱置不久，即逐漸變色。200°C以後餾分的溴值變化於3.1~7.6。由表2及圖2可見各餾分的酸度都很高，290°C以前隨餾分沸程的加重迅速上升，在280~290°C時達最高點(287.0毫克KOH/100毫升)，290°C以後除兩個餾分的酸度降低以外，一般均在280毫克KOH/100毫升以上。從350~360°C餾分以後，酸度又逐漸下降。

我們對各窄餾分進行了烴族組成的測定。對200°C以前的各餾分是採用置換法來作硅膠吸附分離的，200°C以後各餾分則用沖洗法<sup>(3,4)</sup>。測定結果分述如下。

(一) 200°C 以前各餾分的分析 200°C以前的5個餾分是在吸附柱中用酒精置換法分為烷-環烷烴和芳香烴兩大族。烷-環烷烴的性質如表3。

表3. 200°C 以前各餾分中烷-環烷烴的性質

沸程範圍 °C	初餾點~60	60~95	95~122	122~150	150~200
密度 ( $\rho_4^{20}$ )	0.6516	0.6819	0.7192	0.7405	0.7692
折射率 ( $n_D^{20}$ )	1.3709	1.3845	1.4022	1.4133	1.4275
苯胺點(°C)	—	—	60.0	64.3	67.7
平均分子量	86	100	114	128	142
平均沸點(°C)	46	77.5	108.8	136	175
比折射率	0.3478	0.3432	0.3387	0.3369	0.3341
交折射率	1.0451	1.0435	1.0426	1.0430	1.0429

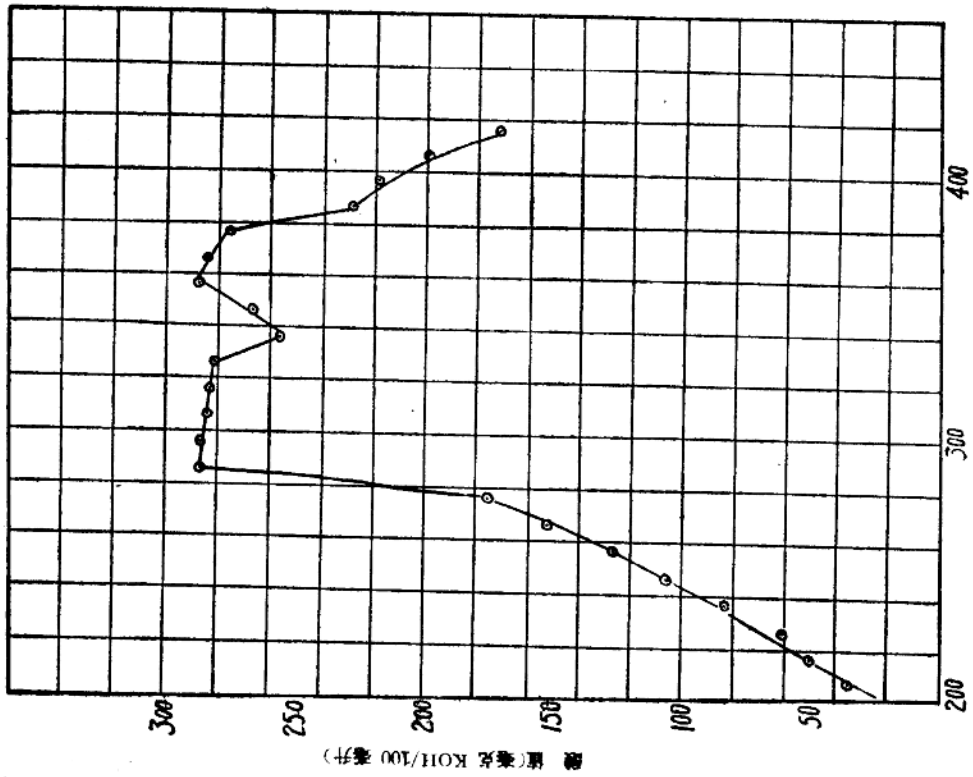


圖 2. 200~420°C 各項組分的黏度變化圖

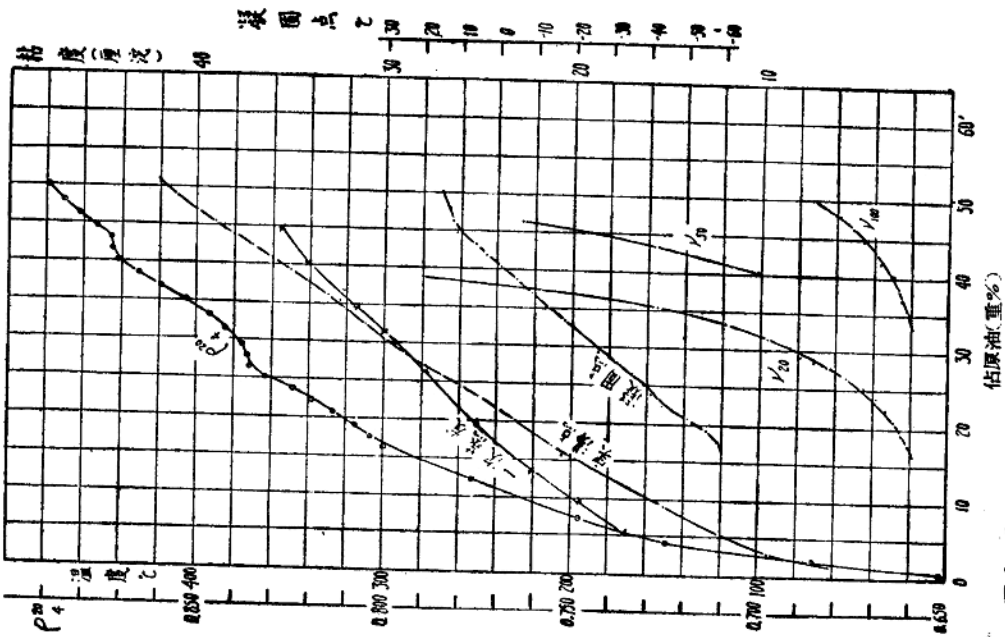


圖 1. 原油蒸餾點蒸餾、一次蒸餾及各種組分的性質曲線

由烷-環烷烴的碳氫含量及分子量，可以計算出各餾分中烷烴與環烷烴的百分含量。各餾分的烴族含量如表 4。

表 4. 200°C 以前各餾分中的烴族組成

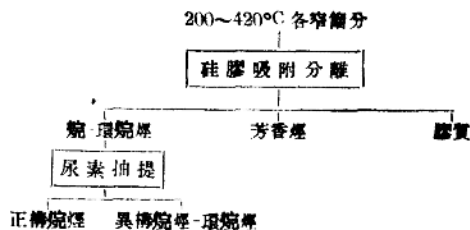
餾分的沸程範圍 (°C)	烷 烴		環 烷 烴		芳 香 烴		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	重 %	容 %	重 %	容 %	重 %	容 %	
初餾點~60	97.1	97.5	2.9	2.5	0.0	0.0	—
60~95	84.1	85.5	12.9	12.1	3.0	2.4	1.4998
95~122	61.4	64.1	34.3	32.2	4.3	3.7	1.4960
122~150	50.0	52.9	42.5	40.6	7.5	6.5	1.4975
150~200	35.5	38.4	56.8	54.7	7.7	6.9	1.5013

由表 4 可知克拉瑪依原油中汽餾分含芳香烴不多，各窄餾分中，最高芳香烴含量為 7.7%。根據計算結果，從初餾點到 200°C 的全汽油餾分中，芳香烴含量只有 5.9%。環烷烴的含量隨餾分沸程的加重而急劇上升，到 150~200°C 餾分時，含量即高達 56.8%。

(二) 200~420°C 各餾分的分析 200~420°C 各餾分通過硅膠吸附法及尿素抽提法<sup>(6),(7)</sup>可分為正構烷烴，異構烷烴-環烷烴，芳香烴及膠質等 4 大族。分離步驟如下：

表 5. 200~420°C 各餾分中的烴族組成 (重%)

餾分的沸程範圍 °C	正 構		異 構		膠 質
	烷 烴	烷 烴	烷 烴-環 烷 烴	芳 香 烴	
200~210	9.9	83.8	5.9	0.4	
210~220	9.9	83.0	6.6	0.5	
220~230	9.9	82.8	6.7	0.6	
230~240	9.7	82.1	7.6	0.6	
240~250	9.4	81.1	8.8	0.7	
250~260	8.7	80.6	9.7	1.0	
260~270	9.0	79.5	10.4	1.1	
270~280	9.3	77.8	11.8	1.2	
280~290	12.7	74.6	11.2	1.5	
290~300	12.1	75.7	10.5	1.7	
300~310	12.6	73.9	11.7	1.8	
310~320	10.0	76.2	11.9	1.9	
320~330	8.6	76.2	13.1	2.2	
330~340	8.6	75.2	13.8	2.4	
340~350	8.8	73.1	15.5	2.6	
350~360	8.8	71.6	16.4	3.2	
360~370	7.7	72.6	16.5	3.2	
370~380	7.6	73.4	16.1	2.9	
380~390	6.8	73.4	17.0	2.8	
390~400	6.1	73.5	17.4	3.0	
400~410	5.5	73.8	17.8	2.9	
410~420	4.8	75.0	17.2	3.0	



分離結果如表 5 及圖 3。各烴族的性質如表 6-8 和圖 4~11。

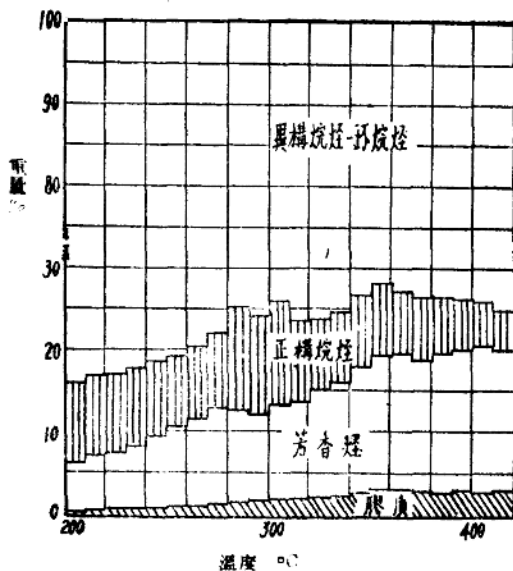


圖 3. 200~420°C 各窄餾分烴族分佈圖

表 6. 200~420°C 各層分中互融的性質 (爲了便於比較, 本表中列有一部分原級分的性質)

層分的沸程範圍 (°C)	密度 (ρ <sub>20</sub> <sup>20</sup> )			折 射 率 (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )			凝 固 點 (°C)			凝 點 (°C)			凝 聚 點 (°C)			濃 度		
	原級分	P+N	N+d-t	V+N+d-t	原級分	P+N	N+d-t	A	V+N+d-t	原級分	P+N	N+d-t	V+N+d-t	原級分	P+N	N+d-t	V+N+d-t	A
200~210	0.8000	0.7911	0.7965	0.8030	1.4431	1.4190	1.4389	1.4402	1.5085	1.4441	-60	<-70	<-65	70.2	73.6	67.8	62.8	3.8
210~220	0.8037	0.7989	0.8038	0.8104	1.4458	1.4220	1.4432	1.4432	1.5177	1.4483	-59	-	-	73.6	71.5	68.8	66.8	8.6
220~230	0.8078	0.8009	0.8073	0.8117	1.4478	1.4240	1.4431	1.4451	1.5265	1.4496	-56	-	-	75.4	74.3	68.8	68.8	3.4
230~240	0.8134	0.8049	0.8089	0.8195	1.4509	1.4259	1.4442	1.4471	1.5321	1.4536	-48	<-70	-	77.2	75.8	69.7	69.7	3.8
240~250	0.8192	0.8077	0.8129	0.8225	1.4540	1.4281	1.4470	1.4492	1.5395	1.4563	-45	<-65	-	79.8	77.4	70.9	70.9	3.1
250~260	0.8248	0.8116	0.8181	0.8287	1.4571	1.4291	1.4489	1.4511	1.5420	1.4600	-42	-	-	80.1	78.9	71.6	71.6	4.3
260~270	0.8318	0.8176	0.8223	0.8332	1.4605	1.4313	1.4511	1.4531	1.5439	1.4625	-40	-	-	80.8	80.0	72.5	72.5	4.4
270~280	0.8360	0.8197	0.8260	0.8386	1.4630	1.4339	1.4530	1.4552	1.5449	1.4658	-36	-	-	82.9	82.3	73.6	73.6	4.6
280~290	0.8363	0.8220	0.8246	0.8389	1.4631	1.4410	1.4542	1.4565	1.5409	1.4652	-32	<-70	-	86.6	85.6	76.7	76.7	4.2
290~300	0.8379	0.8212	0.8294	0.8420	1.4639	1.4384	1.4540	1.4571	1.5393	1.4662	-27	-	<-65	88.8	88.8	79.6	79.6	4.2
300~310	0.8423	0.8283	0.8331	0.8474	1.4665	1.4409	1.4575	1.4594	1.5404	1.4687	-23	-	<-65	91.2	90.6	81.7	81.7	3.7
310~320	0.8468	0.8317	0.8373	0.8509	1.4684	1.4449	1.4590	1.4611	1.5400	1.4709	-19	<-65	-	92.0	90.8	82.1	82.1	4.1
320~330	0.8529	0.8366	0.8420	0.8570	1.4719	1.4233	1.4618	1.4637	1.5460	1.4744	-13	<-65	-	93.5	93.5	84.4	84.4	5.2
330~340	0.8591	0.8399	0.8467	0.8619	1.4751	1.4297	1.4653	1.4663	1.5482	1.4769	-9	<-70	<-65	93.6	92.7	83.4	83.4	6.7
340~350	0.8651	0.8457	0.8529	0.8738	1.4783	1.4200	1.4600	1.4670	1.5490	1.4802	-5	<-70	-	95.3	93.9	83.1	83.1	6.0
350~360	0.8709	0.8500	0.8562	0.8754	1.4812	1.4300	1.4769	1.4797	1.5502	1.4840	-1	+3	-58	97.8	97.9	85.7	85.7	5.4
360~370	0.8722	0.8519	0.8574	0.8760	1.4818	1.4296	1.4789	1.4711	1.5501	1.4849	+3	+9	-53	99.5	99.5	88.3	88.3	6.4
370~380	0.8728	0.8548	0.8600	0.8779	1.4825	1.4365	1.4703	1.4729	1.5490	1.4853	+6	+13	-49	>100	>100	90.2	90.2	22.5
380~390	0.8762	0.8587	0.8638	0.8818	1.4843	1.4303	1.4722	1.4743	1.5490	1.4873	+11	+14	-45	>100	>100	92.4	92.4	-
390~400	0.8811	0.8628	0.8690	0.8843	1.4870	1.4322	1.4735	1.4757	1.5493	1.4886	+12	+16	-41	>100	>100	93.9	93.9	23.3
400~410	0.8851	0.8658	0.8719	0.8879	1.4889	1.4334	1.4755	1.4772	1.5508	1.4901	+13	+19	-37	>100	>100	95.6	95.6	7.3
410~420	0.8893	0.8746	0.8746	0.8914	1.4901	1.4335	1.4788	1.4796	1.5501	1.4919	+15	+19	-34	>100	>100	97.1	97.1	24.7

\* 以下是 n<sub>D</sub><sup>20</sup>



表 7. 300~350°C 各馏分在不同溫度下的粘度

馏分的 沸程範圍 °C	粘 度 (厘 沱)																	
	20°C				37.78°C			50°C				98.89°C			100°C			
	原 質	P+N	i-P+N	i-P+N+A	原 質	P+N	i-P+N	原 質	P+N	i-P+N	i-P+N+A	原 質	P+N	i-P+N	原 質	P+N	i-P+N	i-P+N+A
300~310	10.48	9.92	10.53	11.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
310~320	11.90	11.54	12.20	12.50	6.62	6.21	—	—	—	—	—	2.01	1.80	—	1.97	—	—	—
320~330	15.50	13.91	15.04	15.98	8.28	7.44	—	—	—	—	—	2.17	2.11	—	2.13	—	—	—
330~340	22.20	15.93	18.27	20.39	10.02	8.72	—	—	—	—	—	2.53	2.23	—	2.49	—	—	—
340~350	27.85	21.52	21.55	27.50	12.49	10.78	—	—	—	—	—	2.67	2.67	—	2.63	—	—	—
350~360	36.00	28.67	35.07	39.41	15.51	13.47	16.28	10.25	9.37	10.69	11.10	3.06	2.89	3.30	2.98	2.85	3.14	3.27
360~370	46.39	34.11	43.24	50.42	19.80	16.21	19.00	12.87	10.46	11.90	13.18	3.53	3.34	3.65	3.45	3.24	3.54	3.69
370~380	63.03	43.58	55.30	69.25	25.00	20.01	22.57	15.47	12.90	14.03	14.93	4.05	3.70	4.05	3.98	3.67	3.93	4.09
380~390	79.36	57.47	74.68	98.07	31.20	24.39	28.20	18.09	15.16	17.37	20.05	4.65	4.20	4.55	4.55	4.11	4.48	4.79
390~400	108.60	82.20	94.43	120.37	39.29	29.17	35.07	22.65	17.70	20.44	24.44	5.30	4.80	5.18	5.16	4.74	5.00	5.31
400~410	160.20	113.00	129.34	186.17	50.00	38.29	44.78	27.43	22.61	26.14	31.31	6.09	5.45	5.92	5.83	5.35	5.71	6.30
410~420	224.25	153.00	193.46	269.78	68.94	49.62	60.15	35.25	28.48	33.11	39.84	6.95	6.33	6.79	6.65	6.23	6.69	7.24

表 6 及表 7 中 P、n-P、i-P、N、A 分別代表烷烴、正構烷烴、異構烷烴、環烷烴及芳香烴；P+N、i-P+N、i-P+N+A 分別代表被分離出來的烴類按原含量混合後的混合烴。

表 8. 部分飽和烴的分析

馏分的沸程範圍, °C	C %	H %	分子 量	經 驗 式	通 式
210~220	85.56	14.53	175	C <sub>12.47</sub> H <sub>26.23</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+0.29</sub>
230~240	85.39	14.50	195	C <sub>13.95</sub> H <sub>28.05</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+0.33</sub>
250~260	85.59	14.48	222	C <sub>15.52</sub> H <sub>31.89</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+0.28</sub>
270~280	85.63	14.33	235	C <sub>16.76</sub> H <sub>33.41</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n-0.11</sub>
290~300	85.71	14.40	260	C <sub>18.55</sub> H <sub>37.14</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+0.92</sub>

由表 5 及圖 3 可以看出在克拉瑪依原油 200~420°C 各馏分中，正構烷烴及芳香烴的含量都不高。前者變化於 4.8~12.7%；後者變化於 5.9~17.8%。280°C 以前，正構烷烴含量在 9% 上下，變化不大。280~310°C 正構烷烴含量最高，在 12% 上下。310°C 以後，正構烷烴含量逐漸下降。芳香烴含量隨馏分沸程的加重而緩慢上升。膠質含量不大，在 0.4~3.2% 之間。異構烷烴-環烷烴含量頗高，為 71.6~83.8%。由表 8 中幾個馏分的飽和烴(P+N)的通式可以看出各飽和烴中以環烷烴佔優勢。如假定飽和烴中烷烴與環烷烴的平均分子量相同，則按單環分子和碳氫含量計算，210~220°C 馏分中飽和烴所含的環烷烴約為烷烴的 5.9 倍，即環烷烴含量佔飽和烴的 85.5%，佔全馏分的 79.4%。如此則異構烷烴含量僅佔全馏分的 3.6%。

由表 6 可以看出：

1. 200~420°C 各馏分經脫臘脫膠質後(i-P+N+A)，比重較相應原馏分約升高 0.002~0.005。飽和烴(P+N)的比重較原馏分低，最少約差 0.007，最多約差 0.02。一般輕馏分相差小，重馏分相差大。經過脫臘以後(i-P+N)，比重較飽和烴(P+N)升高 0.006 上下。360°C 以後，P+N 與 i-P+N 各相應馏分的比重差逐漸减小。

表 9. 200~420°C各組分的烴類組成及粘度的性質

烴類的沸程範圍 (°C)	原 質										分 離										i-P+N										s-P+N+A														
	n-d-M 法					n-d-V 法					粘 度 指 數					%C <sub>P</sub>					%C <sub>N</sub>					R <sub>N</sub>					R <sub>A</sub>					R <sub>V</sub>					粘 度 指 數				
	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	粘 度 指 數	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	粘 度 指 數	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	粘 度 指 數	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	粘 度 指 數	%C <sub>P</sub>	%C <sub>N</sub>	%C <sub>A</sub>	R <sub>N</sub>	R <sub>A</sub>	粘 度 指 數										
200~210	55.8	40.7	3.5	0.07	0.81	57.0	40.0	3.0	0.06	0.83	—	54.0	46.0	3.0	0.81	0.83	—	57.0	40.3	2.7	0.05	0.80	—	57.0	40.3	2.7	0.05	0.80	—	56.0	39.9	4.1	0.09	0.86	—										
210~220	60.5	35.9	3.6	0.08	0.78	59.0	37.3	3.7	0.08	0.80	—	56.0	44.0	3.7	0.90	0.80	—	56.0	39.9	4.1	0.09	0.86	—	58.0	42.0	3.7	0.08	0.87	—	58.0	38.3	3.7	0.08	0.87	—										
220~230	60.8	36.0	3.2	0.06	0.83	60.0	35.8	4.2	0.09	0.81	—	60.0	40.0	3.9	0.89	0.89	—	60.0	38.0	5.0	0.11	0.94	—	60.0	40.0	3.9	0.09	0.89	—	60.0	32.8	7.2	0.17	0.84	—										
230~240	58.3	37.2	4.5	0.10	0.87	60.0	36.1	3.9	0.09	0.89	—	62.0	38.0	4.0	0.98	0.98	—	60.0	32.8	7.2	0.17	0.84	—	62.0	38.0	4.0	0.98	0.98	—	60.0	34.3	7.7	0.19	0.91	—										
240~250	58.4	37.0	4.6	0.11	0.92	60.0	36.0	4.0	0.10	0.95	—	60.0	40.0	4.0	1.06	1.06	—	60.0	34.3	7.7	0.19	0.91	—	60.0	40.0	4.0	1.06	1.06	—	60.0	36.0	8.0	0.20	0.98	—										
250~260	56.9	37.7	5.4	0.13	0.97	60.0	34.0	6.0	0.15	0.93	—	60.0	40.0	4.0	1.10	1.10	—	60.0	36.0	8.0	0.20	0.98	—	60.0	40.0	4.0	1.10	1.10	—	60.0	35.7	8.3	0.22	1.03	—										
260~270	53.7	39.6	6.7	0.13	1.03	57.0	38.2	4.8	0.13	1.02	—	60.0	40.0	4.0	1.13	1.13	—	60.0	33.4	7.6	0.21	1.01	—	60.0	40.0	4.0	1.13	1.13	—	60.0	35.7	8.3	0.22	1.03	—										
270~280	52.7	39.6	7.7	0.17	1.10	55.0	39.2	5.8	0.16	1.09	—	63.0	37.0	1.12	1.12	1.12	—	63.0	33.4	7.6	0.21	1.01	—	63.0	37.0	1.12	1.12	1.12	—	63.0	33.4	7.6	0.21	1.01	—										
280~290	55.3	38.7	6.0	0.13	1.14	60.0	34.3	5.7	0.16	1.09	—	65.5	34.5	1.13	1.13	1.13	—	65.5	33.1	6.4	0.19	1.08	—	65.5	34.5	1.13	1.13	1.13	—	65.5	33.1	6.4	0.19	1.08	—										
290~300	57.0	37.5	5.5	0.16	1.13	62.0	31.5	6.5	0.19	1.01	—	65.5	34.5	1.20	1.20	1.20	—	65.5	33.4	7.6	0.21	1.01	—	65.5	34.5	1.20	1.20	1.20	—	65.5	33.4	7.6	0.21	1.01	—										
300~310	57.2	36.0	6.8	0.19	1.17	61.0	31.8	7.3	0.22	1.03	—	64.0	36.0	1.27	1.27	1.27	—	64.0	33.1	6.4	0.19	1.08	—	64.0	36.0	1.27	1.27	1.27	—	64.0	33.1	6.4	0.19	1.08	—										
310~320	58.8	35.4	5.8	0.18	1.27	60.0	34.5	5.4	0.17	1.21	—	63.0	37.0	1.37	1.37	1.37	—	63.0	35.4	5.6	0.18	1.22	—	63.0	37.0	1.37	1.37	1.37	—	63.0	35.4	5.6	0.18	1.22	—										
320~330	58.0	34.7	7.3	0.23	1.31	60.0	32.4	7.6	0.25	1.18	—	63.0	37.0	1.48	1.48	1.48	—	63.0	34.7	8.1	0.25	1.37	—	63.0	37.0	1.48	1.48	1.48	—	63.0	34.7	8.1	0.25	1.37	—										
330~340	58.6	33.9	7.5	0.26	1.41	60.0	32.5	7.5	0.27	1.33	—	61.0	39.0	1.64	1.64	1.64	—	61.0	34.7	8.1	0.25	1.37	—	61.0	39.0	1.64	1.64	1.64	—	61.0	34.7	8.1	0.25	1.37	—										
340~350	57.0	34.3	8.7	0.30	1.47	59.0	33.5	7.5	0.28	1.42	—	63.0	37.0	1.73	1.73	1.73	—	63.0	35.6	8.4	0.32	1.68	—	63.0	37.0	1.73	1.73	1.73	—	63.0	35.6	8.4	0.32	1.68	—										
350~360	55.1	35.3	9.6	0.34	1.55	57.0	36.5	6.5	0.24	1.70	36	63.0	37.0	1.73	1.73	1.73	67	63.0	35.6	8.4	0.32	1.68	—	63.0	37.0	1.73	1.73	1.73	—	63.0	35.6	8.4	0.32	1.68	—										
360~370	56.6	34.4	9.0	0.34	1.51	59.0	34.1	6.9	0.28	1.72	35	64.5	35.5	1.77	1.77	1.77	73	64.5	35.5	1.77	1.77	1.77	—	64.5	35.5	1.77	1.77	1.77	—	64.5	35.5	1.77	1.77	1.77	—										
370~380	57.7	32.7	9.6	0.37	1.58	62.0	29.7	8.3	0.36	1.62	37	64.5	35.5	1.89	1.89	1.89	75	64.5	35.5	1.89	1.89	1.89	—	64.5	35.5	1.89	1.89	1.89	—	64.5	35.5	1.89	1.89	1.89	—										
380~390	56.7	33.2	10.1	0.39	1.54	61.0	32.1	6.9	0.31	1.85	51	64.5	35.5	2.20	2.20	2.20	70	64.5	35.5	2.20	2.20	2.20	—	64.5	35.5	2.20	2.20	2.20	—	64.5	35.5	2.20	2.20	2.20	—										
390~400	54.1	37.1	8.8	0.32	1.90	62.0	30.5	7.5	0.36	1.94	60	64.5	35.5	2.12	2.12	2.12	77	64.5	35.5	2.12	2.12	2.12	—	64.5	35.5	2.12	2.12	2.12	—	64.5	35.5	2.12	2.12	2.12	—										
400~410	57.5	31.0	11.5	0.35	2.01	61.0	30.4	8.6	0.43	2.02	62	64.5	35.5	2.31	2.31	2.31	76	64.5	35.5	2.31	2.31	2.31	—	64.5	35.5	2.31	2.31	2.31	—	64.5	35.5	2.31	2.31	2.31	—										
410~420	53.0	34.6	12.4	0.33	2.16	59.0	34.2	6.8	0.35	2.35	43	64.0	36.0	2.52	2.52	2.52	63	64.0	36.0	2.52	2.52	2.52	—	64.0	36.0	2.52	2.52	2.52	—	64.0	36.0	2.52	2.52	2.52	—										

2. 各馏分的折射率有如下的關係：

$$i-P+N+A > \text{原馏分} > i-P+N > P+N$$

用硅膠吸附分離法分出的芳烴 (A) 以及用尿素抽提法分出的正構烷烴 (n-P) 的折射率一般雖隨馏分沸程的加重而增大，但有時出現降低的現象。這點說明這兩類烴族在個別馏分中，分子結構有較大而顯著的變化。如 280°C 以後，芳香烴及正構烷烴的折射率均有起伏不定的變化。

3. 各馏分經過脫去少量的臘與膠質之後，凝固點均下降約 50°C，大半馏分的凝固點都低到 -65°C 以下，最高的也低到 -34°C。

4. 各馏分經過脫臘脫膠質後，在 350°C 以前，苯胺點較原馏分低，但大都很少低過 1°C。350°C 以後反而較原馏分高，最多可高過 2°C。這點充分說明從克拉瑪依原油生產低凝固點高柴油指數的柴油應該沒有什麼困難。

5. 各馏分的粘度變化也有類似折射率的關係，即：

$$i-P+N+A > \text{原馏分} > i-P+N > P+N$$

但有一值得注意之點，就是在較輕的馏分中，i-P+N 的粘度較相應原馏分的粘度大。如將各馏分的粘度依沸程繪成曲綫，則 i-P+N 的粘度曲綫與原馏分的曲綫必相交於一點，交點以前，i-P+N 的粘度較高，交點以後則較低。如測定粘度的溫度不同，兩曲綫的交點位置有隨溫度升高而向沸程高的方向移動的趨勢。

6. 芳香烴的溴值隨馏分沸程的加重而升高，變化於 8.6~24.7 之間。

7. 350°C 以前馏分用硅膠吸附分離法分出的飽和烴經冷卻後，成爲不流動的透明體，不見有結晶狀石臘析出。

爲了更好地了解各馏分的性質，並爲將來對克拉瑪依原油中的潤滑油部分的研究提供參考資料，下面將按 n-d-M<sup>(3)</sup> 及 n-d-V<sup>(4)</sup> 法計算各馏分的碳原子分佈百分數，及芳香環 (R<sub>A</sub>) 和環烷環 (R<sub>N</sub>) 的環數，並附帶找出 350°C 以上各馏分的粘度指數。結果如表 9 及圖 4。

由表 9 的數據可以看出，在原馏分中，按 n-d-M 法，240°C 以後的平均總環數在 1 以上，400°C 以後在 2 以上。按 n-d-V 法，也是從 240°C 起，平均的總環數在 1 以上，但在 360°C 以後，平均總環數即已超過 2。這說明兩種不同的結構族組成的計算法，對重馏分而言，相差較大。這點也表現於碳原子分佈的百分數中，尤其是芳香烴碳原子的百分數相差更大 (圖 4, 5)。經過脫芳香烴，脫膠質，脫臘以後，250°C 以後的平均環烷環在 1 以上，380°C 以後在 2 以上 (圖 6)。將脫出的芳香烴重新加到各相當馏分中以後，230°C 以後，平均總環數在 1 以上，340°C 以後在 2 以上。

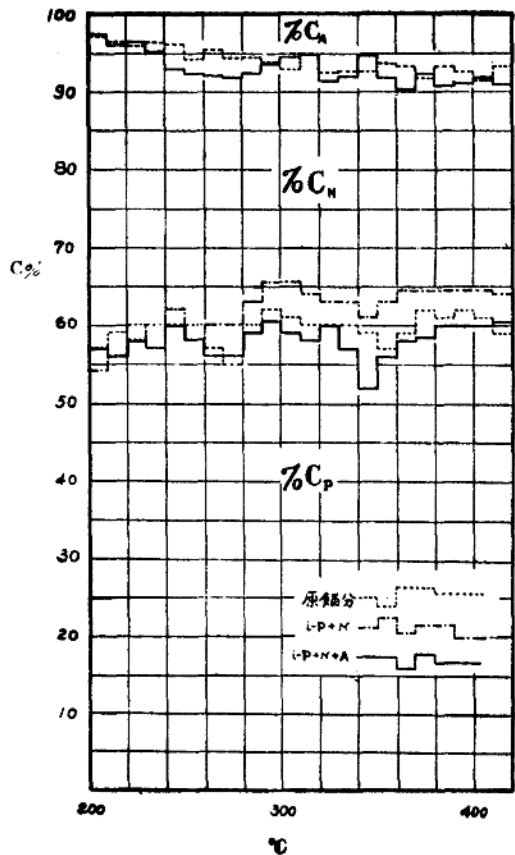


圖 4. 200~420°C 各項馏分中碳原子分佈圖

350°C 以後各原餾分的粘度指數都很低，在 35~62 之間。脫過芳香烴、膠質及正構烷烴以後的異構烷烴-環烷烴的粘度指數最高也只有 77。如將所脫出的芳香烴分別加到各相當餾分以後，粘度指數約下降 8~17 個單位。

從  $n-d-V$  結構族組成分析的結果，可知克拉瑪依原油 350~420°C 各餾分中的烷烴碳原子百分含量 (% $C_P$ ) 都在 55% 以上 (圖 4)。平均總環數中，以環烷環 ( $R_N$ ) 居多。烴族組成分析已說明原油各餾分中正構烷烴與芳香烴含量都不高，200°C 以前各窄餾分中環烷烴含量隨餾分沸程的升高而急劇上昇，到 150~200°C 餾分時，環烷烴含量即高達 56.8%，200°C 以後部份餾分飽和烴的通式也說明環烷烴佔優勢，而 210~220°C 餾分中計算的環烷烴含量高達 79.4%。這一切都說明克拉瑪依原油是一種富於環烷烴的原油。又由於 350~420°C 各餾分的粘度指數不高，異構烷烴-環烷烴的粘度指數最高中也只 77，這點指出克拉瑪依原油的烴分子上不會帶有長側鏈。這種原油雖然含正構烷烴、芳香烴、膠質不多，精製收率高，但並不適宜於生產高粘度指數的潤滑油。

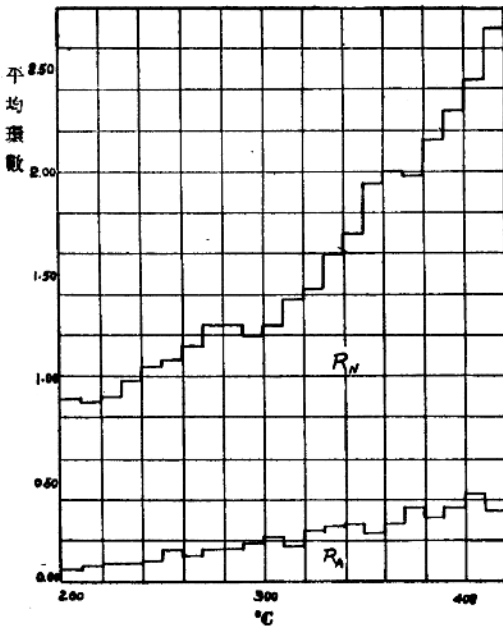


圖 5. 200~420°C 各窄餾分環的分佈圖 (原餾分)

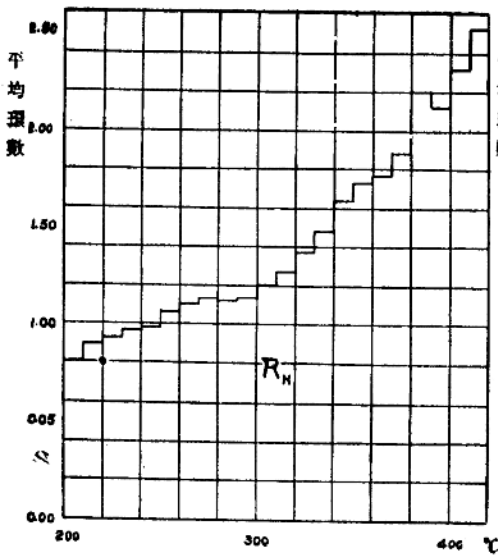


圖 6 200~420°C 各窄餾分環的分佈(1-P+N)

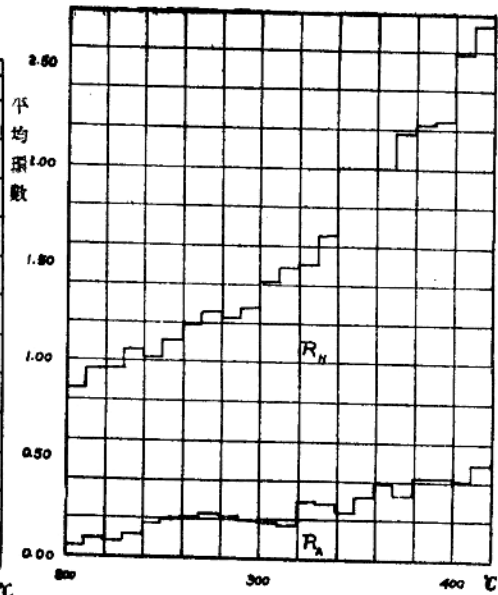


圖 7. 200~420°C 各窄餾分環的分佈圖(1-P+N+A)

### 四、潤滑油含量及其性質的測定

近年來在國外已開始應用硅膠吸附分離法來作潤滑油的研究<sup>(6,10,11)</sup>。試驗證明，用硅膠吸附分離和適當混合分離後的煙類所得到的潤滑油，在收率和性質上，與一般用選擇性溶劑抽提所得的產品很接近；而在操作和設備方面，則遠較溶劑抽提簡單而迅速。並且現在已有人試圖將吸附分離法直接應用到潤滑油的生產上<sup>(12)</sup>。因此我們對克拉瑪依原油350°C以上的殘油，就採用了這一方法，來測定餾出潤滑油（350~500°C）與殘渣潤滑油（500°C以上）的含量和性質。關於這一工作詳見本集“延長及克拉瑪依二原油中潤滑油潛在含量之測定”一文。分析結果列於該文表2、3、6-8和表11，將其中烷-環烷煙與輕芳香煙混合，可得較理想潤滑油的組分。總的來說：克拉瑪依原油潤滑油潛在含量較高，黏溫性質較差，生產一般工業用潤滑油並不困難，精製收率很高。

表10. 350~500°C脫臘油吸附分離後  
各煙族及混合油性質

分析項目	烷煙 + 環烷煙	輕芳 香煙	中芳 香煙	重芳 香煙	烷煙 + 環烷煙 + 輕芳 香煙
估脫臘油(重%)	75.8	8.5	7.9	3.4	84.3
密度 ( $\rho_4^{20}$ )	0.8764	0.9208	0.9716	1.096	0.8768
凝固點 (°C)	-23	-19	+3	+23	-23
粘度 $\nu_{50}$	42.13	131.4	337.6	—	43.18
	$\nu_{100}$ 7.83	13.75	20.85	40.21	8.02
粘度指數	71	0	負值	負值	70
	$\nu_{98.9}$ 0.814	0.863	—	—	0.814
折光率 ( $n_D^{20}$ )	1.4801	1.5098	1.5479	1.6198	—
比色散率( $\delta_{D-C}$ )	97	122	164	238	101
S (重%)	—	0.05	0.48	0.85	—
C (重%)	86.42	87.53	88.44	—	—
H (重%)	13.76	12.39	11.06	—	—
分子量	440	436	365	287	—
%C <sub>R</sub>	39	49.5	60.0	86.2*	—
%C <sub>A</sub>	0.5	16.0	36.5	53.6*	—
%C <sub>N</sub>	38.5	32.5	23.5	32.6*	—
%C <sub>P</sub>	61	51.5	40.0	13.8*	—
R <sub>T</sub>	2.68	3.32	3.45	4.07*	—
R <sub>A</sub>	0.02	0.86	1.70	2.34*	—
R <sub>N</sub>	2.66	2.46	1.75	1.73*	—

\* 按文獻 [14] 的方法計算的數值。

表11. 脫臘青脫臘後殘渣潤滑油吸附分離  
各煙族及混合油的性質

分析項目	烷煙 + 環烷煙 (脫臘)	輕芳香煙 (脫臘)	烷煙 + 環烷煙 + 輕芳香煙
密度 ( $\rho_4^{20}$ )	0.8850	0.9281	0.8973
凝固點 (°C)	-18	+10	-16
粘度 $\nu_{50}$	354.4	—	572.7
	$\nu_{100}$ 35.09	122.6	47.87
粘度指數	81	—	78
比色散率 $\delta_{D-C}$	97	—	—
S (重%)	—	—	0
C (重%)	86.28	87.07	—
H (重%)	13.77	12.69	—
折光率 ( $n_D^{20}$ )	1.4858	1.5121	1.4929
分子量	780	684	—
%C <sub>R</sub>	31.5	44.0	—
%C <sub>A</sub>	0.5	12.3	—
%C <sub>N</sub>	31.0	31.7	—
%C <sub>P</sub>	68.5	56.0	—
R <sub>T</sub>	3.90	4.90	—
R <sub>A</sub>	0	1.08	—
R <sub>N</sub>	3.90	3.82	—
收率估殘油(重%)	24.5	10.9	35.4
估原油重(%)	8.8	3.9	12.7

### 五、結 論

通過以上的研究，可以得到如下的結論：

1. 克拉瑪依原油中200°C以前的汽油全餾分含芳香煙只有 5.9%，環烷煙含量隨汽油沸程的加重而急劇上升，如初餾點~60°C 餾分中芳香煙的含量是 2.5%，150~200°C 餾分中即迅速上升到 56.8%。200~420°C 各餾分中各煙族含量變化如下：

正構烷烴	4.8~12.7%
異構烷烴-環烷烴	71.6~83.8%
芳香烴	5.9~17.8%
膠質	0.4~3.2%

由汽油餾分中環烷烴含量增加的趨勢，210~220°C 餾分中環烷烴的計算含量，結構族組成分析的結果，以及粘度指數等方面看，可以肯定克拉瑪依原油以含短側鏈的環烷烴居多。

2. 克拉瑪依原油的特點是：(1)含臘少，凝固點低，含硫少，幾乎不含瀝青質；(2)酸度高；(3)硫酸法膠質較高，但硅膠法膠質較玉門原油還低。

3. 克拉瑪依原油是生產高柴油指數，低凝固點柴油以及噴氣機燃料和燈油的優良原料。

4. 克拉瑪依原油不宜於生產高粘度指數的高級潤滑油，只能生產一般工業用潤滑油。潤滑油的總收率佔原油的31.9%。其特點是精製收率高。

報告收到日期：1958年2月12日

### 參 考 文 獻

- [1] 克拉瑪依原油取樣報告，石油工業部技術司及石油煉制研究所資料，1956。
- [2] 賈 別斯鮑洛夫等，中國玉門油田所產原油之研究，第一冊，蘇聯石油工業部中央航空燃料和潤滑油研究院報告，1953。
- [3] U. O. P. Laboratory Test Methods for Petroleum and Its Products, 3rd. Ed., 5C, E3, 1973.
- [4] Методы Исследования Нефтей и Нефтепродуктов, стр. 51~57, Гостонтехиздат, 1955.
- [5] Lipkin, M. R. Hoffecker, W. A., Martin, C. C. & Ledley, R. E., *Anal. Chem.*, 20, 130 (1948).
- [6] Zimmerschied, W. I., Dinerstein, R. A., Weitkamp, A. W., Marschner, R. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, No. 8, 2947 (1949). *Ind. Eng. Chem.*, No. 7, 1310 (1950).
- [7] Nottus, G., Mapstone, G. E., *J. Inst. Petrol.*, 37, No. 329, 259 (1951).
- [8] Van Nes, K., Van Weston, H. A., Aspects of The constitution of Mineral Oils, p. 318~347, 1951.
- [9] Boelhouwer, C. & Waterman, H. I., *J. Inst. Petrol.*, 40, 116 (1954).
- [10] Clear, R. J., Kincannon, C. B. & Wier, T. P., *Anal. Chem.*, 22, 864 (1950).
- [11] Furby, N. W., *Anal. Chem.*, 22, 876 (1950).
- [12] Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, стр. 51~74, Гостонтехиздат, 1955.
- [13] Kalichevsky, V. A., Modern Methods of Refining Lubricating Oils, p. 100~104, 1938.
- [14] Hazelwood, Nichols, *Anal. Chem.*, 26, 1073 (1954).
- [15] Д. X. 捷連古洛夫等，玉門原油製造潤滑油，石臘及瀝青之研究，蘇聯石油工業部中央航空燃料和潤滑油研究院，第六冊，1954。
- [16] 陳慶寧等，克拉瑪依原油的評價鑑定，中國科學院石油研究所資料，1957。
- [17] 陳慶寧等，克拉瑪依原油的羣族組成及其性質，中國科學院石油研究所資料，1957。
- [18] 陳慶寧等，延長及克拉瑪依二原油中潤滑油潛在含量之測定（硅膠膜附法），見本刊本集 40 頁。

# 吸附色譜分析應用於大同煙煤 低溫焦油中性油之研究

王 淇 鍾 衡\*

低溫焦油可以加工為燃料以及有價值的化學產品，然而到目前為止，對低溫焦油的化學組成了解得還是很不夠，以致還不能合理地利用。為此各國學者會對不同的低溫焦油的化學組成進行了大量的研究工作，而所採用的主要分離方法以吸附色譜法最為普遍。應用這個方法，不同的作者分別從煤焦油、頁岩油以及焦油加氫產品中分出主烴與非烴的部分<sup>(1-3)</sup>，並可通過一次分離將烴的部分分離為烷-環烷烴、單環芳烴及稠環芳烴<sup>(4)</sup>。我們也用吸附色譜分離研究了大同煙煤低溫焦油中性油的族組成。

所用大同煙煤低溫焦油係由撫順60噸內熱式三段低溫乾餾爐用大同煙煤試驗所得，由中國科學院煤炭研究室供給，其性質業經報導<sup>(5)</sup>。此焦油經減壓蒸餾分割出 $\sim 325^\circ$ 及 $325\sim 400^\circ$ 兩個馏分，收率對無水焦油計算分別為33.1及24.1%。然後將二馏分用稀鹼稀酸進行洗滌，分別得出了酸性油、鹼性油及中性油，收率見表1。

所得中性油分別用吸附色譜法進行了分離。

表 1. 大同煙煤焦油鹼酸洗滌結果

組 分	重 量 (%)					
	酸性油		鹼性油		中性油	
	對馏分	對焦油	對馏分	對焦油	對馏分	對焦油
$\sim 325$	35.7	11.8	1.4	0.46	63.0	20.9
$325\sim 400^*$	25.3	6.1	1.5	0.36	71.0	17.1

\* 洗滌損失 2.2%，對焦油計算為 0.5%

## 吸附色譜分離

分離 $\sim 325^\circ$ 及 $325\sim 400^\circ$ 兩馏分中性油採用相同的三段吸附柱，中下端為填充吸附劑用，分別長80及67厘米，直徑分別為2及1.2厘米，下段末端為毛細管，以便收集流出液體。吸附劑為商品硅膠，粒度48~160目， $150^\circ$ 下活化4小時以上，測定活性對苯為11<sup>(6)</sup>。

分離條件未進行考察，參考文獻記載<sup>(3)</sup>，大致採用試料量與硅膠量之比（下簡稱 $r$ 值）為0.20~0.23的條件進行分離。一般硅膠用量約270克，試料約60克左右。

分離時，先加入少量不含芳烴石油醚（ $30\sim 60^\circ$ ）以潤濕硅膠，然後加入試料。俟試料全部進入硅膠後，加入少量新鮮硅膠於吸附柱中，即依次以石油醚、苯及酒精沖洗，濾液流出速度以氣壓調節使不過快。 $325\sim 400^\circ$ 馏分由於室溫下呈軟蠟狀，故先以20毫升石油醚溶解後，再行分離。

收集不同濾液馏分，在氮流下蒸去溶劑並恒重後，測各馏分折光率，作出重量收率—折光率圖線（圖1,2）。

圖1是 $\sim 325^\circ$ 馏分三個平行試驗之一的重量收率—折光率圖，以濾出物蒸去溶劑後收率為100計算。圖2為 $325\sim 400^\circ$ 馏分的，係根據收率為99%（對試料）的一次試驗換算為100作出，另一次收率為97%（對試料）。

從圖1及2可以看出，烴類洗完轉至非烴時，有文獻記載的折光率急降及試料顏色變深的現象<sup>(3)</sup>，並且對歐氏試劑開始顯顏色反應<sup>(3)</sup>。但是由於試料馏分較寬，硅膠活性不大， $r$ 值相對地顯得大些。

\* 參加工作者尚有胡麗芝、張光珠、夏愛竹、費梅花。

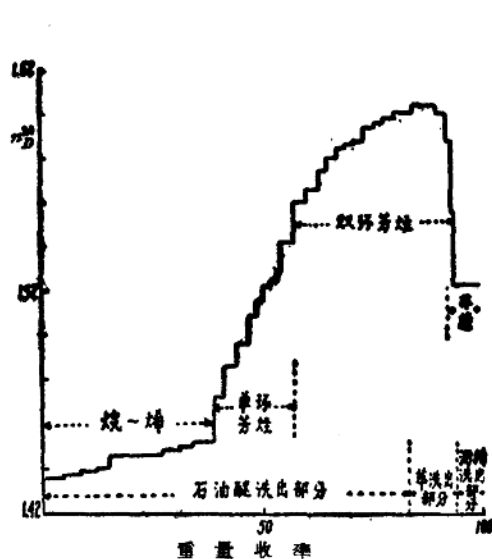


圖 1. 大同煙煤低溫焦油 $\sim 325^\circ$ 中性油之吸附色譜分離 ( $a=11$ ,  $r=0.22\sim 0.23$ )

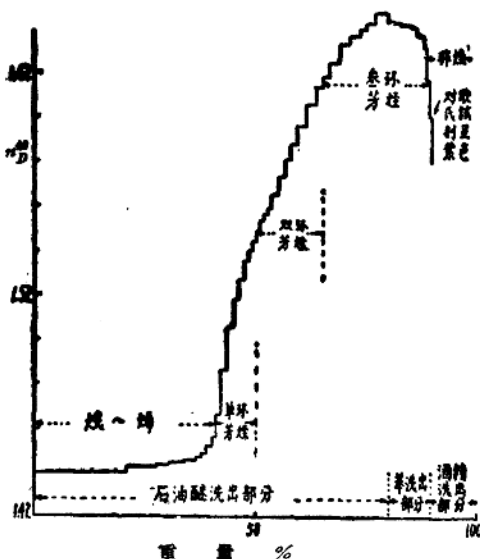


圖 2. 大同煙煤低溫焦油 $325\sim 400^\circ$ 中性油之色譜分離 ( $a=11$ ,  $r=0.21$ )

$\sim 325^\circ$  餾分的烷-烯部分與芳烴間以及單雙環芳烴間僅稍有折射率躍升現象；而 $325\sim 400^\circ$  餾分由於餾分更高，躍升現象不够顯著；不同環數間的芳烴則完全不能顯出折射率躍升現象。我們沒有進行中間餾分再分離，把對甲醯硫酸試劑呈負反應及黃色部分合併為烷-烯部分，開始對此試劑呈正反應，至折射率  $n_D^{20}$  為 1.56 的部分併為單環芳烴， $n_D^{20}$  為 1.56~1.62 的部分併為雙環芳烴， $n_D^{20}$  在 1.62 以上部分併為多環芳烴， $n_D^{20}$  急降並對歐氏試劑呈紫色部分併為非烴<sup>(1,2)</sup>，分別得出各族化合物，收率如表 2、3。

表 2.  $\sim 325^\circ$  中性油吸附色譜分離結果

類別	烷-烯	單環芳烴	雙環芳烴	非烴
重量%	40.7	16.6	35.2	7.5

\* 三個平行試驗結果相差在  $\pm 1\%$  以內。

表 3.  $325\sim 400^\circ$  中性油色譜分離結果

類別	烷-烯	單環芳烴	雙環芳烴	多環芳烴	非烴
重量%	41.5	9.1	14.9	24.4	10.1

## 性質測定及討論

分別測定過表 2 表 3 中各族化合物的性質 (表 4 及表 5)。

從折射率、比重及通式看來，各族烴類間的劃分大體上尚無問題。多環芳烴對歐氏試劑呈藍色反應；非烴部分則折射率急降，並對歐氏試劑呈紫色反應。所以可以認為各族化合物之劃分基本上是合適的。

各族化合物不飽和性均甚顯著，這可以從溴價及相應的每分子所含平均雙鍵數看出。

根據元素分析結果，烴類中不含氮，氮全部集中在非烴中；硫在不同環數的芳烴及非烴中均含有。文獻中曾經指明，芳香性的噻吩系及苯駢噻吩系化合物不易與苯系及萘系分開，而分別存在於單環及雙環芳烴中<sup>(10)</sup>。

值得注意的是芳烴中含有相當量的氧。過去發表的用吸附色譜研究焦油或加氫產品的報導，對於芳烴濃縮物中碳、氫、氮、硫元素含量總和小於 100% 的事實很少予以注意。我們測出  $\sim 325^\circ$  餾分



表 4. ~325° 餾分中性油各族化合物的性質

性 質	烴 類			非 烴	
	烷 烯	單 環 芳 烴	多 環 芳 烴		
$n_D^{20}$	1.4440	1.5170	1.5907	—	
$d_4^{20}$	0.7938	0.9176	1.0093	1.0112	
分 子 量	227	185	172	194	
溴 價	21.6	15.5	9.2	48.1	
每分子平均含雙鍵數	0.31	0.18	0.10	0.58	
皂化價(毫克KOH/克試料 <sup>(7)</sup> )	—	—	—	183	
煙 價(毫克KOH/克試料 <sup>(8)</sup> )	—	—	0.0	199	
活 液 氫 / 分 子 <sup>(9)</sup>	—	—	0.0	0.65	
元 素 分 析	C	85.51	88.17	89.36 89.43 平均 89.40	78.74 78.96 平均 78.85
	H	14.53	10.65	7.90 8.07 平均 7.99	9.08 9.03 平均 9.05
	O*	—	1.40 1.43 平均 1.43 1.47	1.79 1.81 平均 1.84 1.93	—
	N	—	0.0	0.0	0.98
	S	—	0.22	0.42	0.40
平 均 實 驗 式 通 式	$C_{18.16}H_{27.71}$ $C_n H_{2n+0.39}$	$C_{18.56}H_{19.55}$ $C_n H_{2n-7.45}$	$C_{12.30}H_{17.83}$ $C_n H_{2n-11.77}$	$C_{12.73}H_{17.41}O_{1.47}$ $C_n H_{2n-2.94}O_{1.47}$	
其 他	無色液體，置甲 醛試劑反應	黃 色 液 體	棕色液體，歐氏試劑 呈藍色反應，螢光	棕黑色液體，歐氏試 劑呈紫色反應	

\* 直接法測定，表5同。

表 5. 325~400° 餾分中性油各族化合物的性質

性 質	烴 類				非 烴	
	烷 烯	單 環 芳 烴	雙 環 芳 烴	多 環 芳 烴		
$n_D^{20}$	1.4434	1.5136	1.5800	1.6423	—	
$d_4^{20}$	0.7865	0.8977	0.9947	1.0684	1.0384	
分 子 量	319	—	244	234	239	
溴 價	14.6	12.4	13.2	18.4	30.8	
每分子平均含雙鍵數	0.29	0.24	0.20	0.27	0.46	
皂化價(毫克KOH/克試料 <sup>(7)</sup> )	—	—	20	20	97	
煙 價(毫克KOH/克試料 <sup>(8)</sup> )	—	—	—	—	80	
活 液 氫 / 分 子 <sup>(9)</sup>	—	—	0.0	0.01	0.39, 0.50	
元 素 分 析	C	85.06 85.05 平均 85.06	87.02 86.92 平均 87.03 87.15	88.06 88.03 平均 88.04	89.51 89.78 平均 89.65	81.85 82.02 平均 81.94
	H	14.77 14.53 平均 14.65	11.19 11.21 平均 11.22 11.26	9.14 9.29 平均 9.22	7.00 7.01 平均 7.01	8.42 8.52 平均 8.47
	O	—	1.62 1.64 平均 1.63	1.92 1.94 平均 1.95 2.00	3.07 2.93 平均 2.99 2.98	7.69
	N	—	0.0	0.1	0.0	1.22
	S	—	0.21	0.32	0.36	0.38
平 均 實 驗 式 通 式	$C_{22.59}H_{46.36}$ $C_n H_{2n+1.18}$	—	$C_{17.93}H_{22.32}$ $C_n H_{2n-13.54}$	$C_{17.47}H_{18.27}$ $C_n H_{2n-19.67}$	$C_{16.31}H_{20.05}O_{1.15}$ $C_n H_{2n-12.51}O_{1.15}$	
其 他	白色固體	黃 色 液 體	棕色液體，螢光	棕色軟臘，有螢 光，初蒸出時，為 黃或黃綠色固體	棕黑色樹脂狀物 質	