

石油化学分析

中 册

南开大学化学系石油化学教研室编印

一九七六年十一月

中 册 目 录

第五章 气路系统

I. 单柱单气路.....

例. 裂解原料中的 C_1-C_4 烃的分析.....

II. 双柱 (或三柱) 单气路.....

例 1. C_4 馏分的全分析.....

例 2. 液化石油气的分析.....

例 3. 正构烷烃的分离与分析.....

1. 氢、氧等气体与低级烃的分离和分析.....

2. 汽油中正构烷烃的分离.....

3. 分子筛 5A 作予处理柱用——石蜡中的正
构烷烃的除去.....

4. 煤油中的正构烷烃的分离.....

5. 汽油中 $C_8^o-C_{11}^o$ 的测定与烃类型的
鉴定.....

例 4. 石脑油中的正构烷烃、异构烷烃和烷烃
的分析.....

例 5. 氮、氧和二氧化碳的分离与分析.....

例 6. 氮、氧、氢、甲烷、二氧化碳、二氧化
硫、硫化氢和一氧化碳的分析.....

例 7. 不饱和烃和芳香烃的滞留.....

III. 单柱双气路

例. 汽油中的四乙铅的分析

IV. 双柱双气路

程序升温色谱法

例1. 卤代烃的分析

例2. 芳香烃的分析

V. 其 他

1. 反吹式气路

例1. 天然气工厂中两种样品的分析

例2. 汽油中的 C_5 — C_{11} 正构烷烃的测定

与烃的类型的鉴定

例3. 轻质气体混合物的分析

2. 分段式气路

例1. H_2 、 N_2 、 Ar 和 NH_3 的分析

例2. 轻质气体混合物的分析

例3. 汽油中的烷烃、环烷烃和芳香烃
的分析

3. 回转式分组分析

第六章 固定相

I. 气固色谱用的固定相

1. 优点和缺点

2. 吸附剂

(1) 炭

A. 活性炭

例. 某些固定气体和低沸点烃的分析

B. 炭黑

例 1. 用改性炭黑分析 C_5 和 C_6 烃的

混合物

例 2. 用多孔性炭黑分析痕迹量的乙炔

C. 石墨化炭黑

例 1. 庚烷异构物的分离

例 2. 苯、甲苯和二甲苯的快速分析

例 3. 四种卤代烃的分离

例 4. 四种含氧物的分离

(2) 氧化铝

例 1. 催化裂解气中 C_1 — C_6 烃的

分析

例 2. 用改性氧化铝柱与丁内酯柱串

联后分析裂解气

例 3. 用薄层氧化铝柱分离气态烃

(3) 硅胶

例 1. C_1 — C_6 烃的分离

例 2. 卤代烃的分离

(4)分子筛	
(5)高分子多孔小球	
例1. 乙烯中微量杂质的分析	
(6)有机皂土	
例1. 芳香烃异构物的快速分析	
例2. 烃类的分离	
例3. 二甲苯异构物的分析	
II. 气液色谱用的固定相	
A. 固定液	
1. 对固定液的要求	
2. 分子间的相互作用力	
(1)静电力 (2)诱导力 (3)分散力	
(4)氢键	
3. 分子间的特殊作用力	
(1)双键与银离子的络合作用	
例1. 烯烃在硝酸银——乙二醇柱上	
的分离	
例2. 催化裂解气在硝酸银——苯乙	
腈柱上的分离	
(2)金属皂(脂肪酸的重金属盐)	
4. 固定液的极性	
5. 固定液的分类	

~ 4 ~

(1)按照相对极性和分子间的相互作用力进

行分类

(2)按照化合物的类型进行分类

(3)按照固定液的用途进行分类

(4)按照固定液的使用温度进行分类

6. 固定液的选择

B. 载体

1. 对载体的要求

2. 载体的种类

(1)硅藻土型 (2)非硅藻土型

3. 硅藻土型载体

(1)表面作用

a. 吸附作用 b. 酸性催化作用

(2)表面作用的消除方法

a. 酸洗法 b. 碱洗法

c. 硅烷化法 d. 釉化法

e. 涂减尾剂 f. 涂固体敷盖物

4. 非硅藻土型载体

(1)玻璃微球

(2)氧化载体

例. 用聚四氟乙烯作载体分离乙醇、丙酮

和水的混合物

5. 载体的选用

标准筛的规格

第七章 操作条件的选择

i. 色谱柱的评价

1. 柱效能

2. 相对挥发度

3. 总分离效能指标

(1) 峰面积相等时物质对

(2) 物质对的重量比

4. 理论板数、有效理论板数和总分离效

能指标

o. 理论板数与色谱柱长度的关系

ii. 影响等效理论板高度的因素(速率理论)

范德姆特方程式和高留方程式

(1) 涡流扩散项

a. 载体的筛分 b. 载体目数的选择

(2) 分子扩散项

a. γ 值 b. D_g 值

(3) 气相传质项 (4) 液相传质项

iii. 操作条件的选择

1. 载气的选择

2. 载气的流速的选择

4. 固定液的选择	
(1) α_F 值 (2)K值 (3) D_1 值	
5. 色谱柱的选择	
(1)柱径 (2)柱长	
6. 柱温的选择	
7. 进样量的选择	
IV. 在实践中选择操作条件	
第八章 定性分析	
I. 直接定性法	
1. 通过测定保留值进行定性分析	
A. 碳原子数目规律	
B. 沸点规律	
2. 利用两根不同的色谱柱进行定性分析	
3. 用已知物作对照进行定性分析	
4. 利用柱温的变化进行定性分析	
II. 参照文献数据法	
1. 比保留体积法	
2. 相对保留值法	
3. 保留指数法	
测定保留值时产生误差的原因	
III. 间接定性法	
1. 予处理法	

A. 不在色谱柱上进行予处理的	
B. 柱上处理法	
C. 用分类试剂进行予处理	
针管反应器	
2. 柱后鉴定法	
(1)柱后分流法 (2)薄板法	
3. 碳链骨架的测定	
(1)催化剂的制备	
(2)分析结果	1
(3)讨论	
4. 与柱色谱法结合定性	
5. 与红外光谱或质谱法结合定性	
A. 单独使用两种仪器	
B. 色谱——红外光谱仪	
C. 色谱——质谱仪	
6. 用不同类型的鉴定器定性	

毛主席语录

不同质的矛盾，只有用不同质的方法才能解决。

《矛盾论》

这是两个认识的过程：一个是由特殊到一般，一个是由一般到特殊。人类的认识总是这样循环往复进行的，而每一次的循环（只要是严格地按照科学的方法，都可能使人类的认识提高一步，使人类的认识不断地深化。

《矛盾论》

第五章 气路系统

石油化学分析中采用的气路系统可以是多种多样的，根据分析上的某些要求对色谱柱和鉴定器等作适当地安排，因而使气路系统作相应的改变。比较常见的气路系统可以归纳为：

1. 单柱单气路。
2. 双柱（或三柱）单气路。
3. 单柱双气路。
4. 双柱双气路。
5. 其它。

I、单柱单气路：这种类型的气路广泛地应用在恒温的色谱分析中，国产的气体色谱仪目前大都采用这种系统，例如北京分析仪器厂出品的SP 02型、SP 04型和SP 2305E型，天津北海仪器厂的SP 01型和SP 4型（使用氢火焰离子化鉴定器部分）、上海分析仪器厂的100型和102型、大连第二仪表厂的SP 01型和SP 02型、山东威海天平仪器厂的DQS—5101型，以及山东县无线电厂的SP 500型气体色谱仪，等。这种气路系统的优点是结构比较简单，所用的接头较少，容易保证密封性，因而便于使用，但缺点是色谱图中各组分的色谱峰不一致，先出的峰窄而较尖，后出的峰宽而坦，保留时间长的组分出峰的时间拖延甚久，以至峰形严重拖尾，因此不能满足对复杂物质的分析的需要。图5—1所示是采用这种气路对裂解原料中的 C_1 — C_6 烃分析的结果。

II、双柱（或三柱）单气路：这种气路系统在石油化学分析中是很重要的。把两根装有不同固定相的色谱柱直接串联起来，或通过

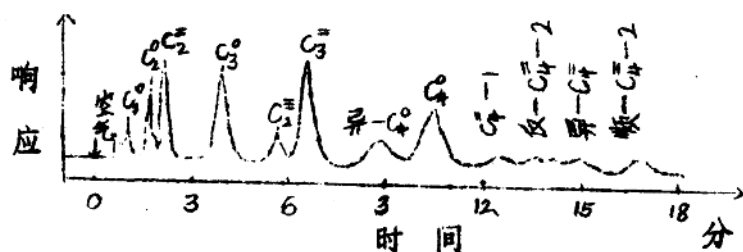


图5-1 裂解原料中 $C_1 - C_6$ 烃的分析

色谱柱：内径4毫米，长5米

固定相：1.5%阿皮松 M—氧化铝

柱温：室温

载气： H_2 ，50毫升/分

鉴定器：热导池，桥电流200—250毫安

进样量：150微升

适当的方法加以串联后，能有效地解决某些用单柱所不易解决的问题。

例1. C_6 馏分的全分析：把6米长，内径是4毫米，充填有15% (W/W) β , β' -氧二丙腈—氧化铝的色谱柱与20厘米长，内径为4毫米的充填有20% (W/W) 十六烷—6201载体的色谱柱串联起来，按照图5-2中的条件进行全分析(见下页)。

例2. 液化石油气的分析：将6米长，内径为5毫米；充填20% (W/W) 癸二酸二辛酯—酸洗保温砖(60—85目)(柱I)和6米长，内径为5毫米；充填7.5% (W/W) 硝酸根+5% (W/W) 三甘醇*—

* 又名式缩叁乙二醇：



沸点287℃，溶于水和乙醇。

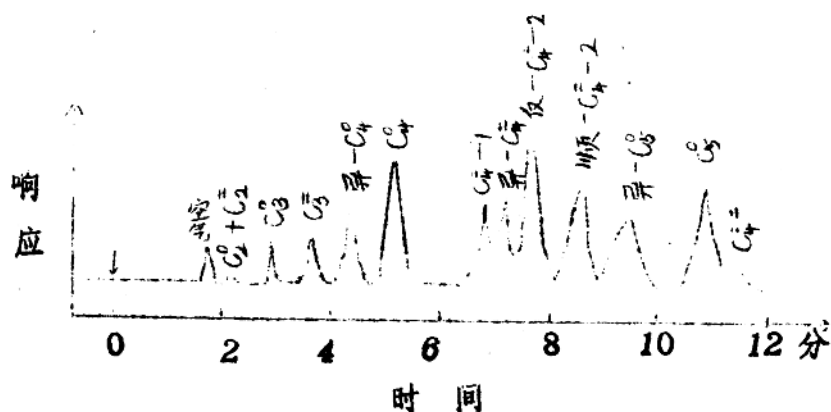


图5-2 C₆馏分的全分析

柱温: 21°C

载气: H₂, 65毫升/分

鉴定器: 热导池, 桥电流200毫安

进样量: 1—2毫升

酸洗保温砖(60—85目)(柱Ⅱ)加以串联, 按照图5-3中的条件可以完全分离C₂—C₄烃, 但不能测定甲烷、乙炔和C₅烃。硫化氢能降低硝酸银的使用寿命, 如含于样品中应除去。

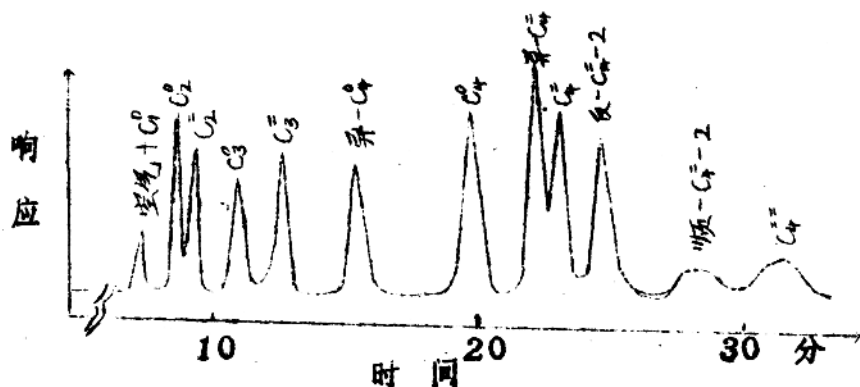


图5-3 液化石油的分析

柱 温：40℃

载 气：H₂，55—65毫升/分

鉴定器：热导池

例3. 正构烷烃的分离与分析：分子筛对烃类具有选择的吸收作用（在特定温度下的不可逆吸附作用），这是分离和分析正构烃的难能和可贵的性质，特别是应用在正构烷烃的分离与分析方面。以下举出几个典型的例子加以说明：

1. 氢、氧等气体与低烷烃的分离和分析：在室温下除甲烷外，所有正构烷烃都可被分子筛 5 A 吸收，低分子量烯烃或炔烃也可被吸收，而异构烷烃则不被吸收。氢、氧、一氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、乙烯和乙炔的混合物，进入充填分子筛 5 A 的色谱柱后，在室温下，氢、氧、甲烷、一氧化碳和异丁烷先后出峰，然后程序升温到 300℃，进行脱附，得出乙烷、乙烯、丙烷、乙炔和正丁烷峰。

2. 汽油中正构烷烃的分离：在 60—180℃ 时除甲烷外，正构烷烃不能通过 30 厘米—1 米长的分子筛 5 A 柱，而苯、甲苯、乙苯、二甲苯（邻-、对-和间-）、环己烷、甲基环戊烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,2-二甲基丁烷，以及其它的异构烃和环烷烃都能通过此柱。

图 5—4 A 是用 16 米长的 β, β -氧二丙腈——ChromOSOrO（30—60 目）的色谱柱（柱温，81℃）分析某石油重整产品的部分样品所得到的结果。

图 5—4 B 是把 30 厘米长的充填分子筛 5 A 的柱，与图 5—4 A

所用的色谱柱加以串联后，分析同一样品所得到的结果；柱温也是 81°C

将图 5-4 A 与图 5-4 B 加以对比，发现后者比前者的色谱峰要少几个（即图 5-4 A 中带有阴影的峰），它们就是该样品中所含的正构烷烃。

除此以外，显然分子筛 5A 柱可以作为预处理柱用，以除去样品中的正构烷烃（甲烷除外）。

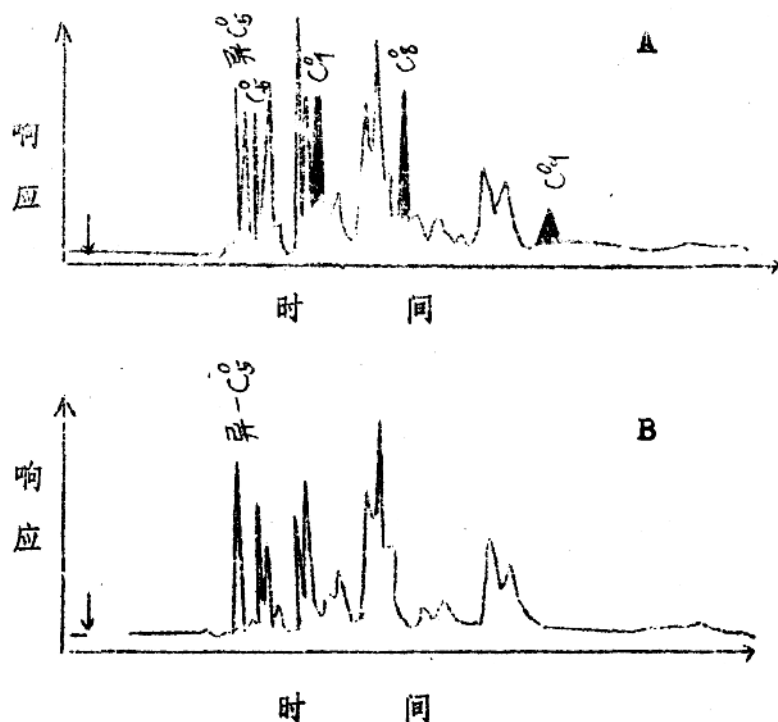


图 5-4 汽油中正构烷烃的分离

3. 分子筛 5A 作予处理柱用——石蜡中的正构烷烃的除去：

石蜡是石油中的高沸点组分，其中也含有沸点较高的正构烷烃，研究结果证明利用分子筛 5A 在较高的温度下同样可以把其中的正构烷烃除去。

值得注意的是在这种情况下（即分子筛 5A 柱的柱温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ），有人提出除了正构烷烃能被分子筛 5A 吸收外，石蜡中所含的某些甲基支链烃也能被分子筛 5A 吸收（在一般情况下分子筛 5A 不吸收支链烃）。为此曾用长 86 厘米，内径为 6 毫米的色谱柱充填 25% (W/W) 硅脂 E 301——S11-0-0.1 柱*（52—60 目）对某样品进行分析，然后串联一根长 6 厘米，直径为 6 毫米的 30—60 目分子筛 5A 柱作为予处理柱，同样进样分析，结果如下（色谱柱温 296°C ；予处理柱温 320°C ）：

完全能被分子筛 5A 吸收的组分：

正二十二烷	2-甲基三十三烷
正二十四烷	2,2-二甲基四十四烷 (色谱柱温 350°C)
正二十六烷	
正二十八烷	
正三十二烷	

不能被分子筛 5A 吸收的组分：

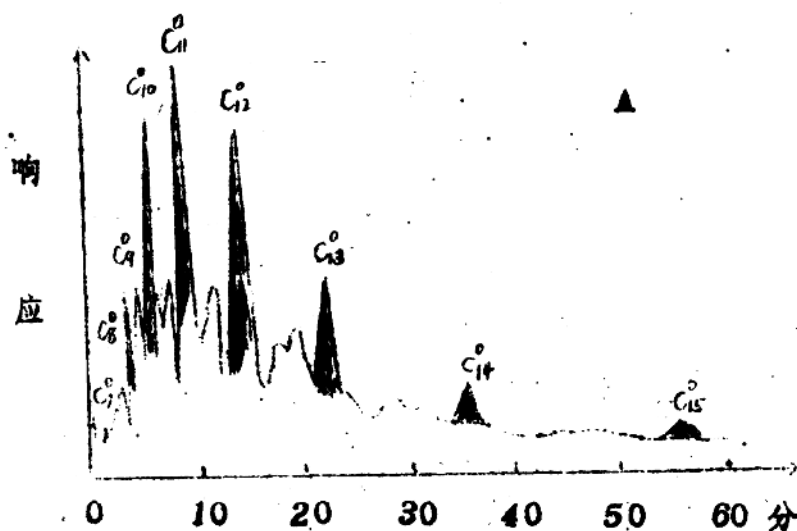
2-甲基二十一烷
2-甲基二十四烷
1,3-二甲基二十六烷

以上实验证明，有的甲基支链在较高温度下的确能被分子筛 5A

吸收，但将它们长久地通过分子筛 5A 柱，使之饱和后就失去这种吸收能力，但此柱仍可吸收正构烷烃。

4. 煤油中的正构烷烃的分离：与此类似，色谱柱长2米，内径6毫米，充填26% (W/W) 硅脂 E 301—S11—O—C•1 载体 (30—60 目)·热导池的温度是170℃，柱温为164℃·载气用 H₂·进样13微升，得到色谱图5—5A，然后串联一根长11厘米，内径为6毫米，充填16% (W/W) 鲨鱼烷—分子筛 5A (30—60 目) 柱，柱温为150℃·鲨鱼烷作为减小色谱峰拖尾用，按照图5—5A 的操作条件进样，得到色谱图5—5B。

比较图5—5A 和 5—5B，证明前图中的阴影部分是正构烃 (与其他的异构烃有部分重叠，未完全分开)。



* S11—O—C•1即C—22，是一种由硅藻土制成的保温砖。