

20-3/25-2

中国科学院
石油研究所兰州分所
1960年
研究报告及
论文汇编

科学出版社

**中国科学院
石油研究所兰州分所
1960年
研究报告及论文汇编**

中国科学院石油研究所兰州分所編

科学出版社

1962

內 容 簡 介

本书汇集了中国科学院石油研究所兰州分所 1960 年的研究报告与論文共 29 篇,包括石油化学、石油产品及天然气的分析化学、催化剂与催化理論及輻射加工、潤滑剂与潤滑理論、煤炼油、合成氨等部分,其中有些报告对国民經济有重大意义;有些报告則从理論上提出了新的观点或者在新的科学領域中作了初步探討。这些研究成果的发表对化学及石油方面的科学研究工作,将有一定的促进作用。

中国科学院 石油研究所兰州分所 1960 年 研究工作报告及論文汇编

中国科学院石油研究所兰州分所編

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 8 月第一版

书号: 2570 字数: 293,000

1962 年 8 月第一次印刷

开本: 787 × 1092 1/16

(京) 0001—2,150

印张: 12 1/2 插頁: 2

定价: 2.00 元

前 言

为了总结和推广研究成果,加强学术交流,将我所一九六〇年的研究报告和论文之一部分汇编成册出版。

列入汇编的是一九六〇年工作报告和论文的一部分,共计廿九篇,分六个部分: (1) 石油化学 4 篇, (2) 分析化学 6 篇, (3) 催化剂与催化理论及辐射加工 8 篇, (4) 润滑剂与润滑理论 4 篇, (5) 煤炼油 5 篇, (6) 合成氨的研究及其他 2 篇。这些报告和论文,只有少数几篇曾在刊物上发表过,绝大多数是第一次发表的。关于我国石油资源的组成、润滑剂的制造和添加剂的评价、从煤炼制油料和化学品等研究成果,直接关系到社会主义建设的各个方面,可供各单位应用和参考。催化方面,初步归纳了研究成果,对环化反应历程提出了看法。辐射加工的研究,在我国还是一门年轻的学科,我们工作做得不多,但也积累了一些烃类在辐射能作用下的新数据。现代自然科学研究的水平和速度,往往取决于实验技术,汇编中所列的示踪色谱、催化色谱和一些分析方法,是针对烃类催化作用等研究的需要而进行的,这些方法对国内从事这方面研究的同志是有帮助的。

这些论文和研究报告,虽然在所内报告会上进行过讨论,并经编审小组逐篇审查,但限于水平和时间关系,错误在所难免,尚祈读者指正。

中国科学院石油研究所兰州分所

1961 年 1 月

目 录

前言.....	(iii)
---------	---------

第一部分 石油化学

自天然气氧化制取甲醛的冷热管法.....	张明南 杨振宇 徐 筠 乐菊云 (1)
玉門煤油餾分的組成 I. 130~180°, 190~230°C 餾分芳香烴的組成.....	陈汝熙 关德叔 张明南 (10)
玉門煤油餾分的組成 II. 130~230°C 餾分飽和烴的組成.....	陈汝熙 关德叔 张明南 (21)
玉門原油汽油餾分的单体烴組成.....	张明南 徐文俊 陈汝熙 (34)

第二部分 分析化学

汽油餾分組成的气液色譜分析法 I. 芳香烴和 100°C 以下飽和烴单体組成的	
1. 初步探討.....	楊佩仪 欧庆瑜 董坤年 俞惟乐 (42)
催化示踪色譜.....	尹元根 沈师孔 成永泰 (50)
催化色譜裝置之建立試驗.....	曹倩瑩 繆德垣 吳秀英 丁时鑫 尹元根 (59)
五碳餾分中异戊烷的定量色譜分析.....	欧庆瑜 俞惟乐 (66)
天然气中氮的定量分析研究.....	董坤年 俞惟乐 (72)
芳香烴化产品的气液色譜分析.....	梁 娟 乐菊云 辛本仕 王 洪 (77)

第三部分 催化剂与催化理論及輻射加工

石油残油中压加氢 III. 玉門残油的中压加氢試驗.....	中国科学院石油研究所兰州分所第二研究室 (81)
烷烴芳香烴化反应机理中烯烴的生成規律.....	郭燮賢 (89)
烷烴芳香烴化反应的相对速度及异构芳香烴的分布規律.....	郭燮賢 (97)
铂催化剂的脫氢环化性能(报导).....	过仲儒 卢振鹏 汪汉卿 潘华山 郭燮賢 (106)
非铂催化剂的脫氢环化性能(报导).....	王宗說 梁 娟 (111)
中压气相加氢催化剂的評價.....	梁 娟 周望岳 傅宏祥 (115)
一些純烴的輻射分解.....	許怀瑜 王熙純 鮑文連 过中儒 姜熾昌 (119)
催化剂存在下烴类的某些輻射反应(阶段报告).....	过中儒 汪汉卿 梁国裕 許怀瑜 (125)

第四部分 潤滑剂与潤滑理論

非胺化膨潤土潤滑脂.....	李生洲 黃斌才 王念斌 陈紹澧 (130)
二硫化鉬的添加对几种皂基潤滑脂的潤滑性質的效应.....	范 煜 李生洲 陈紹澧 (134)
重負荷水輪机推力軸承油潤滑性改善之研究.....	傅六乔 (137)
潤滑脂——一个以油为分散介質和以皂-油凝胶粒子为分散相的結構分散体系.....	陈紹澧 (143)

第五部分 煤 炼 油

公社式二号干餾炉.....	李文杰 周繼璋 (158)
---------------	----------------------

煤焦油輕柴油十六烷值添加剂——氯化苦·····	周望岳 徐錫汾 侯企賢	(163)
天祝煤焦油催化裂化研究工作報告·····	周望岳 侯企賢	(167)
松枝焦油作浮选油起泡剂的試驗·····	侯企賢 陈子泉 周望岳	(173)
从松枝焦油与煤焦油制取农用杀虫剂·····	侯企賢 周望岳	(178)

第六部分 合成氨的研究及其他

低压合成氨之研究 I. 低压沸騰床合成氨之研究 ·····	·····兰州化学工业公司研究設計院、中国科学院石油研究所兰州分所	(180)
联合散射光譜微量分析·····	张宪富 徐文俊	(195)

第一部分 石油化学

自天然气氧化制取甲醛的冷热管法

张明南 楊振宇 徐 筠 乐菊云

提 要

参照苏联文献,建立新型氧化反应方法——冷热管法,用該法进行了一系列天然气氧化制备甲醛的条件实验(这些条件是一氧化碳和空气含量、温度和接触时间)、了解各条件对甲醛收率、副产物产率、甲烷总转化率和甲烷有效利用率的影响,从而求出最佳反应条件。

在一定尺寸反应器中,于較佳条件下,甲醛单程收率最高可达 15%,一般可达 13%,較一般方法高 4—5 倍。

一、引 言

甲醛是一种用途較广、用量較大的化工原料。举凡塑料、合成橡胶、农药、医药、染料、制紙、制革和其他化学工业都直接或間接地需用大量甲醛,其中尤以塑料工业(如酚醛塑料和最近創造的聚甲醛塑料)用量为大。

我国天然气蕴藏量极为丰富,但目前尚未充分利用,如能找到有效的方法将天然气(以甲烷为主要組成)轉化为甲醛,則既可为天然气的化学利用提供途径,也可适当地满足化学工业上对甲醛的需求。

目前工业上制取甲醛的方法是用甲醇氧化或脱氢法,而原料甲醇需以木材干餾或化学合成方法来制取,因此,所得产品价格較昂。如果从天然气直接氧化制取甲醛,則步骤简单且成本又低;但目前已有的直接氧化制甲醛的方法单程收率都較低(一般不超过 3%),須进行多次循环操作,以提高甲醛收率,这样设备的生产效率就較低。因此,国外虽有利用此法进行甲醛生产者,但尚未获得广泛应用。尽管如此,直接氧化法成本仅为甲醇氧化法成本的 $1/3^{[1]}$ 。

由于天然气直接氧化制取甲醛是个理想的和有前途的方法,故各国科学家都在积极进行研究。

甲烷氧化是个鏈式反应,中間經過許多个单元反应过程^[1],其总反应可归納为:



其中 k_1 的活化能平均为 35 千卡^[12], k_2 为 16 千卡^[13], 甲烷分解能为 101 千卡/克分子, 甲醛为 79 千卡/克分子, 甲烷远比甲醛稳定。Medvedev^[14] 等曾在不同温度下試驗甲醛的分解程度,証明在 650°C, 接触时间 29 秒时, 甲醛的分解达 95%。Кормилова^[15] 和 Vanpee^[16] 等亦証明甲烷氧化反应中甲醛有一平衡浓度, 此时甲醛生成速度和分解速度相等, 如加入催化剂, 則同时促进甲醛的生成和分解。因此, 在甲烷能以一定速度进行氧化的条件下, 甲醛即迅速分解, 結果, 产品中主要是深度氧化产物如一氧化碳、二氧化碳、氢气和 水, 而甲

醛含量甚低。针对这个矛盾,科学家们一方面研究如何活化甲烷,使能在较缓和条件下氧化,另一方面研究如何保护生成的甲醛,使它“冻结”下来或很快离开反应区,而不进一步分解。从第一个观点出发,解决的途径是寻找有效的催化剂(固相和均相);从第二个观点出发,则可从反应器结构上或其他甲醛的分离方法来解决。到目前研究结果,催化剂中以氧化氮和硼砂效能较好^[1-5],但对于如何保护甲醛问题,较有成效的方法尚不多,以前德国人^[5,6]曾提出圆形反应器和鼓形薄层反应器等都属于这方面的试探。

最近,Гудков^[7]提出一种新型反应器——冷热管。它巧妙地将甲烷氧化和甲醛分离二者结合在一起,使甲醛一旦生成即行分离,以免进一步氧化,从而使甲醛单程收率提高到15.5~16.5%,比一般方法提高约5倍。我们应用该法进行了实验,也获得较满意的结果。这样,为天然气直接氧化制甲醛的工业生产指出了良好的前景。

二、实验部分

1. 实验工作

(1) 设备和操作方法

所用实验装置流程示于图1,冷热管反应器示于图2,冷热管结构示意图示于图3。

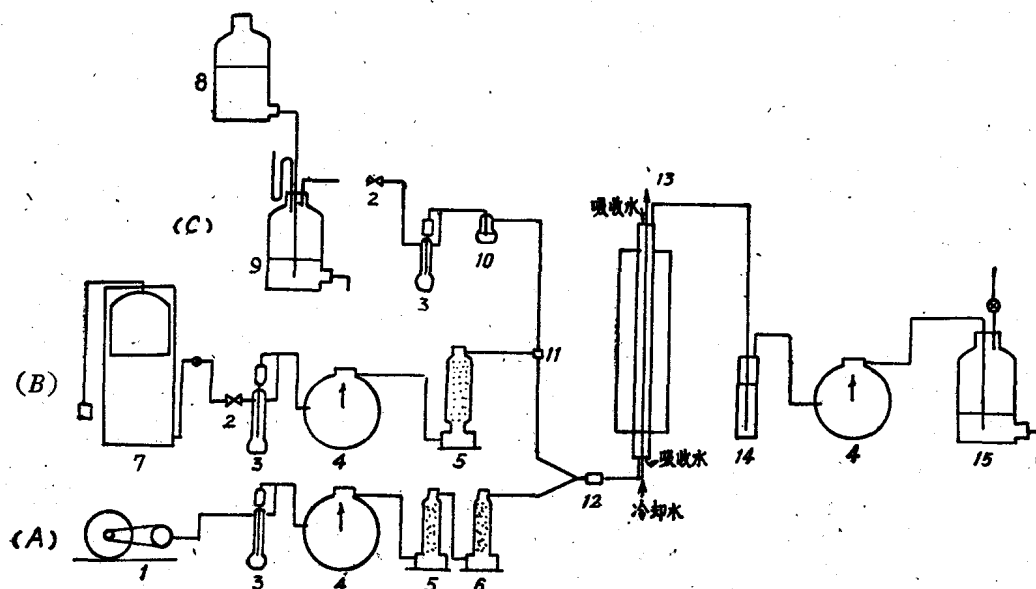


图1 氧化反应装置流程

(A)空气系统; (B)天然气系统; (C)氧化氮系统。

1.空气泵; 2.针形阀; 3.流速计; 4.流量计; 5.干燥塔; 6.活性炭塔; 7.天然气柜; 8.水位瓶; 9.氧化氮瓶; 10.气泡瓶; 11.三通活塞; 12.混合球; 13.反应器; 14.吸收瓶; 15.废气瓶。

反应器由两根同心圆管子组成,外管为内径30毫米石英管,外套电炉,组成热壁;内管为外径7毫米玻璃管,内通冷却水,外淋蒸馏水(吸收水),组成冷壁。原料气(天然气+空气+一氧化氮)自底部通入环状孔隙中,废气则自顶部引出,生成的甲醛被水吸收后即自下部流出,吸收水流完后倒回顶上的下口瓶中循环使用。

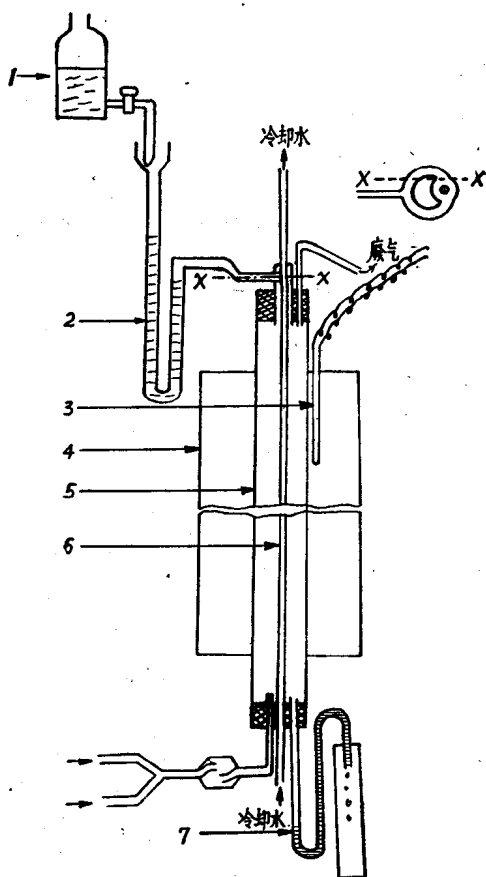


图2 冷热管反应器

1. 吸收水瓶； 2, 7. “U”形管； 3. 热电偶； 4. 电炉；
5. 石英管 (30×690 毫米)； 6. 玻璃管 (外淋吸收水)。

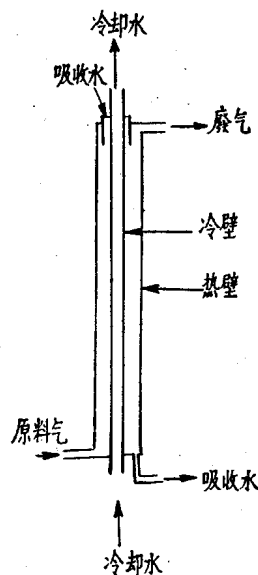


图3 冷热管示意图

当外壁达到所需温度后(温度借外管外壁的热电偶测定),即通入一定流量的天然气、空气和一氧化氮。先赶气 1 小时,以使管路系统中各气体浓度达到平衡,然后开始正式实验。吸收水每次实验用量为 400 毫升。1 小时后,实验结束,停止淋入吸收水,并以 250 毫升蒸馏水自顶上冲下,以清洗反应管。吸收水加冲洗水(共约 650 毫升)即作为液相产品,进行甲醛含量分析。10 分钟后,即在相同条件下进行第二和第三次重复实验,第二、三次实验每次为 1.5 小时,后两次实验结果的平均值作为一个条件的数据。以同样操作方法,改变条件,继续进行其他条件实验。

(2) 原料气

应用四川隆昌出产的天然气进行实验,其组成为:

成分:	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂	N ₂	CO	CO ₂
含量%:	97.4	0.88	0.15	1.17	0.1	0.3

(3) 分析方法

液相产品 先用氢氧化钠中和,然后用亚硫酸钠法^[8]分析其中甲醛含量。

废气 用化学吸收法分析其中二氧化碳、烯烃、氧气和一氧化碳含量,用吸附色谱法(以活性炭作吸附剂)测定其中氫气、氮气、甲烷和乙烷的含量。

一氧化氮 用五氧化二碘氧化法^[9]测定:



(4) 计算方法

$$\text{HCHO}\% = \frac{\text{实验结果每米}^3\text{甲烷产生甲醛克数} \times 100}{\text{理论计算每米}^3\text{甲烷产生甲醛克数}(=1340\text{克})}$$

$$\text{CO}\% = \frac{\text{废气中一氧化碳含量(体积)}}{\text{废气总量(体积)}} \times 100$$

$$\text{CH}_4\text{总转化率} = \frac{\text{原料气中甲烷含量} - \text{废气中甲烷含量}}{\text{原料气中甲烷含量}} \times 100$$

$$K_{\text{CH}_4}\%(\text{甲烷有效利用率}) = \frac{\text{甲烷转化为甲醛体积}}{\text{甲烷转化总体积}} \times 100$$

$$\tau(\text{接触时间,秒}) = \frac{\text{反应器加热部分孔隙体积} \times 60}{\text{流速(升/分)}} \times \frac{T_0}{T}$$

式中: T_0 ——室温($^{\circ}\text{K}$), T ——反应温度($^{\circ}\text{K}$).

2. 实验结果

(1) 一氧化氮含量的影响

实验是在温度 700°C 、流速 0.15 升/分、天然气比空气为 1:2 的条件下进行。实验结果示于图 4。

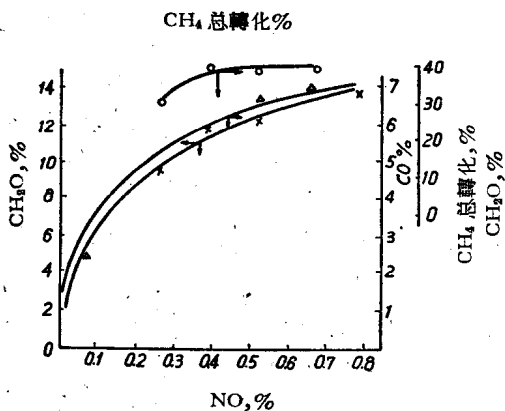


图4 NO含量的影响

$\times \text{CH}_3\text{O}, \%$; $\triangle \text{CO}, \%$; $\circ \text{CH}_4\text{总转化率}, \%$.

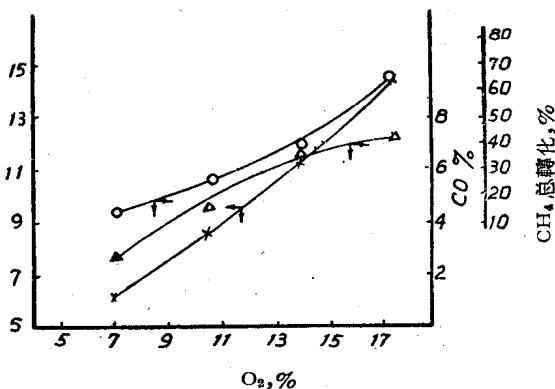


图5 O_2 含量的影响

$\times \text{CH}_3\text{O}, \%$; $\triangle \text{CO}, \%$; $\circ \text{CH}_4\text{总转化率}, \%$.

从图4可见,当氧化氮含量为零时,甲醛收率仅为1%,随着氧化氮含量的增加,甲醛收率也增加,同时,一氧化碳产率也以差不多同等速度增加,但到后来则渐渐缓慢,呈抛物线状。一氧化氮不但加速甲烷的氧化,还加速甲醛的分解,而当氧化氮含量达一定值后,二者速度相等,则甲醛收率不再增加,呈平衡状态。Лосев^[10]曾论及,由于氧化是个阶段反应,而各阶段的反应类型又相同,故一种加速甲醛生成的催化剂亦往往加速其他副反应。因此,在考虑加速甲烷氧化的同时,必须设法保护或分离已生成的甲醛,才能进一步提高甲醛的收率。

(2) 氧含量的影响(即天然气与空气比)

实验在温度 700°C 、流速 0.15 升/分、一氧化氮 0.53% (对混合气) 的条件下进行, 天然气比空气为 2:1, 1:1, 1:2 和 1:5, 相当于氧气含量为 6.9%, 10.5%, 14.0% 和 17.5%。实验结果示于图 5。

从图 5 可见, 随氧气含量增加, 甲醛收率、一氧化碳产率和甲烷总转化率都增加, 而一氧化碳产率的增加到后来即缓慢下来, 如果继续增加氧含量, 还可以进一步提高甲醛收率。这些结果与 Гудков^[7] 的结果有较大差别, 后者甲醛收率有一最高点 (在氧含量 10.5% 时)。这可能是由于实验条件不同, 首先是反应温度的测定不同, 我们是测定管外温度, Гудков 则是测定气流温度; 其次, 氧化氮用量上, 我们对混合气固定在 0.53%, 而对甲烷来说, 则氧化氮含量随天然气比空气的减少而增加。

(3) 反应温度的影响

实验是在天然气与空气比为 1:2, 氧化氮含量为 0.53% 的条件下进行, 流速为 0.15, 0.30, 0.45 和 0.60 升/分。实验结果示于图 6~9。

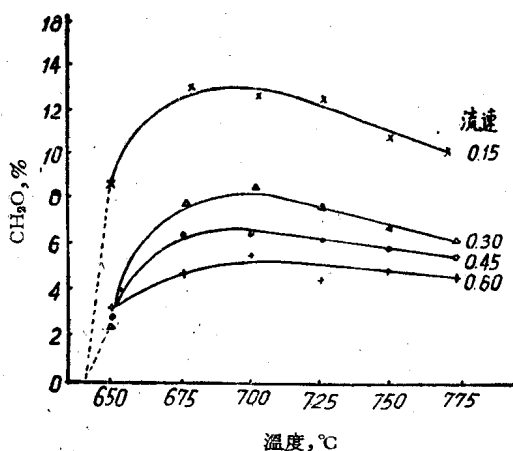


图 6 反应温度与甲醛收率的关系

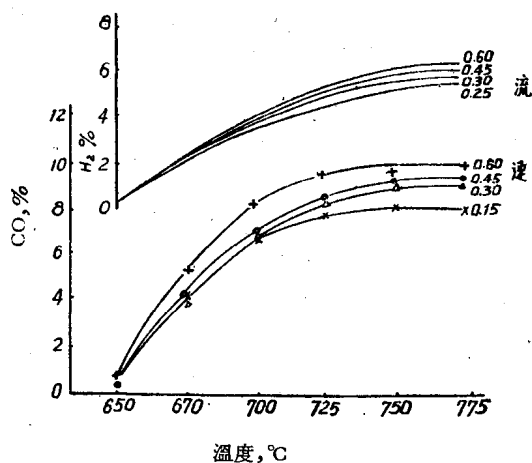


图 7 反应温度与 CO% 和 H₂% 的关系

从图 6 可见, 开始时曲线上升很快, 达一最高点后, 即缓慢下降, 这最高点的温度对于不同流速是相同的, 约在 690°C , 而且流速不同, 曲线形状却相似, 不过随流速之增加则曲线往下位移, 且斜率也变小, 可见流速大时温度的影响较小。在我们实验的流速范围内 (0.15~0.60 升/分), 不同流速下 $\text{CH}_2\text{O}\%$ -温度曲线之所以形状相似, 最高点又相同, 是由于流速 (或接触时间) 对甲烷和甲醛氧化速度的影响起主要作用, 而温度对不同流速时的影响相似, 温度较低时, 甲烷反应速度较慢, 但是温度过高, 则甲醛分解速度也增加。因此, 曲线上就出现最高点, 不同流速时则曲线向上下位移。自图 7 和图 9 可见, 随温度的增高, 一氧化碳与氢气产率、甲烷总转化率都增加, 开始时增加较快, 后来则渐缓, 终于呈平衡状态; 其次, 图 7 表明流速低时曲线位置也低, 说明在低流速时中间产品的分解较少。如把图 6 和图 7 各曲线外延至甲醛产率为零时, 则共交于一点, 相当于温度 $640\sim 650^{\circ}\text{C}$, 亦即在此温度以下, 氧化反应基本上停止。图 8 表明, 温度越高, 甲烷的有效利用率越低,

而流速低时较为有利。由此可见,甲烷的氧化有一极限温度,高于此温度,氧化反应才能发生,而且反应速度随温度而上升,然而对于甲醛收率来说,有了最佳温度(约690℃),超过此温度,收率反而下降,这最佳温度在不同流速下相同。

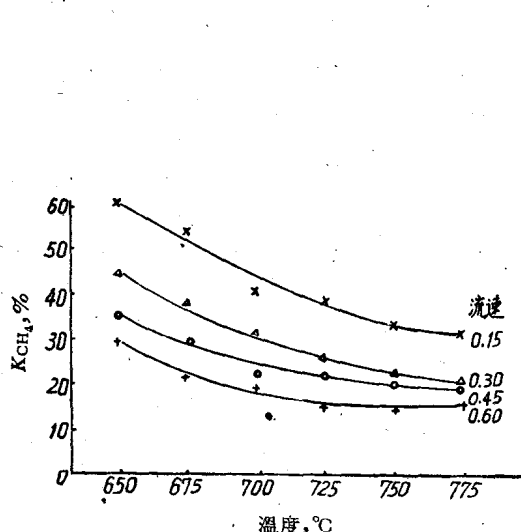


图8 反应温度与 K_{CH_3O} 的关系

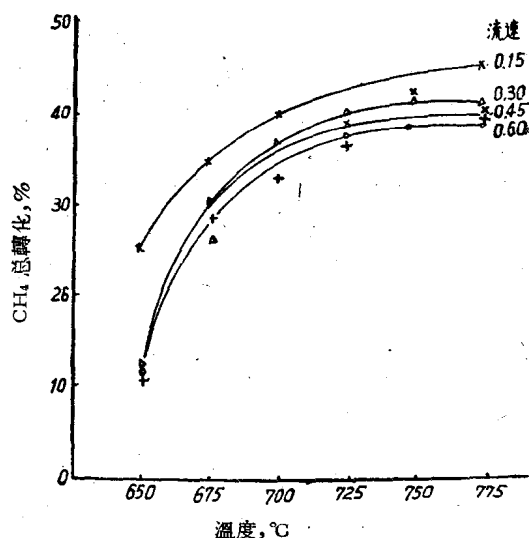


图9 反应温度与 CH_4 总转化的关系

事实上,测定的温度(管外壁)与反应区内实际平均温度有较大差别。按 Гудков^[7]的实验结果可知,反应区实际平均温度较管壁温度低约130℃,因此,上列各图的温度只有相对意义,并不代表真正反应温度。

(4) 接触时间(τ)的影响

实验是在天然气与空气比为1:2,一氧化氮含量为0.53%的条件下进行,温度为650, 675, 700, 725, 750和775℃。实验结果示于图10~13。

从图10中可见,接触时间增加,则甲醛收率增加,到我们实验的最大接触时间(约55秒),曲线仍在上升,故如果再增加接触时间,甲醛收率还有可能增加;其次,在各实验温度中,以700℃时甲醛收率最高。图11表明,一氧化碳产率皆随接触时间的增加而降低,而到后来,渐趋稳定且有上升之势;其次,温度上升,一氧化碳收率增加。再从图13来看, K_{CH_4} 随接触时间而上升,温度较低时对 K_{CH_4} 有利。因此,综合图10, 11和13可以看出,接触时间长,反应温度较低时,对于甲醛收率和甲烷的有效利用率皆有利,但反应温度不能低于极限温度,关于这点,前面(3)节中已论及。图12表明,接触时间增加,甲烷总转化率也增加,但随温度的上升,增加趋势渐缓,以致高温时呈一水平线,亦即在高温时甲烷总转化率并不随接触时间而增加,表明高温时在较短接触时间内,氧化反应即可达平衡状态,再增加接触时间则影响不大。

冷热管式反应器实验结果与一般反应器的结果的最大区别在于冷热管中,接触时间增加,甲醛收率和甲烷有效利用率(K_{CH_4})也增加,而一氧化碳产率则减少;在一般反应器中,接触时间增加,甲醛收率虽增加,但一氧化碳产率也增加,从而使 K_{CH_4} 下降^[1]。这点

可从冷热管的作用原理来解释: 气体流速下降(即接触时间增加), 则相对地增加气体径向扩散速度、降低反应区温度和甲醛在反应区内的停留时间, 从而有利于保护甲醛, 防止其进一步分解, 因此, 甲醛收率增加而一氧化碳产率则下降。

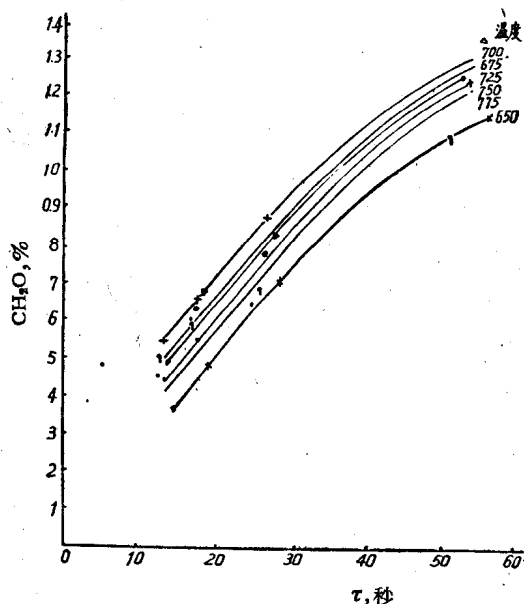


图 10 接触时间与 CH_2O 收率的关系

× 650°C; Δ 675°C; + 700°C; ○ 725°C; ▼ 750°C;
● 775°C.

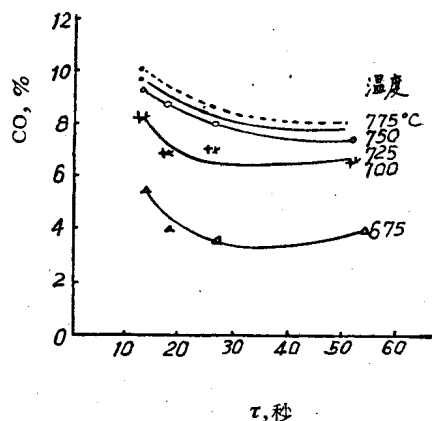


图 11 接触时间与 CO 产率的关系

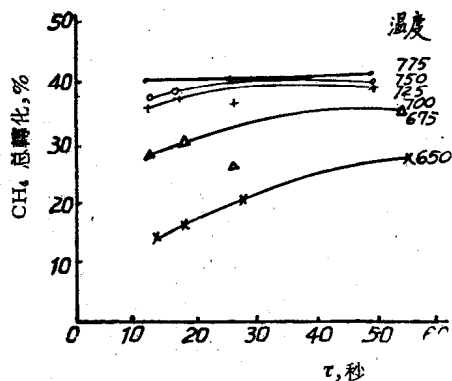


图 12 接触时间与 CH_4 总转化的关系

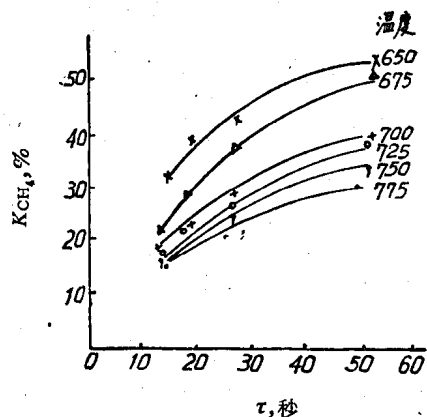


图 13 接触时间与 K_{CH_4} 的关系

三、讨 论

1. 关于冷热管的作用过程问题。在冷热管中同时进行着两个过程: 化学过程和物理过程, 即氧化反应和冷却分离过程, 两个过程不断进行着, 就象把许多级数的反应和分离过程连在一起, 因此, 要提高甲醛收率, 必须同时提高这两个过程的效率。

对于化学过程, 影响的主要因素是: 氧气含量、一氧化氮含量、反应温度和接触时间等, 实验结果表明, 对于一定结构的反应器, 这些因素都有一个最佳值, 可通过实验求得。

对于物理过程, 总的来说是传质和传热过程, 影响的主要因素是: 气流速度、扩散速

度、冷热壁之间距离大小、冷热两壁面积之比等。冷热壁间距离越小则两壁间传质所需时间越短,有利于甲醛的冷却分离,但同时加速传热过程,因此,反应区的温度梯度就较大,不利于氧化反应过程,不过,可以提高热壁温度来补偿;反之,如冷热壁间距离增大,则冷却分离较慢,达一定极限时,冷热管的作用就趋近于一般反应器的作用。其次是气流速度和扩散速度的影响,图 14 (a) 表示冷热管中流速、温度和甲醛浓度在反应管中的横向分布情况,甲醛在热壁上刚反应生成,故浓度较高,而在冷壁上,由于被冷却吸收,故浓度再度提高。图 14 (b) 表示管中各物质纵向的浓度分布情况,随着原料气由下向上流动,反应分子数逐渐增多,因此,甲烷、氧气和一氧化氮的浓度逐渐降低,而反应产物一氧化碳、二氧化碳、氢气和水的浓度则增高,甲醛浓度沿冷壁自上至下逐渐被冷却吸收而增高。实验证明,废气中甲醛浓度几乎为零,这说明生成的甲醛如不被冷却吸收,则迅速分解,故废气中甲醛浓度几乎为零。

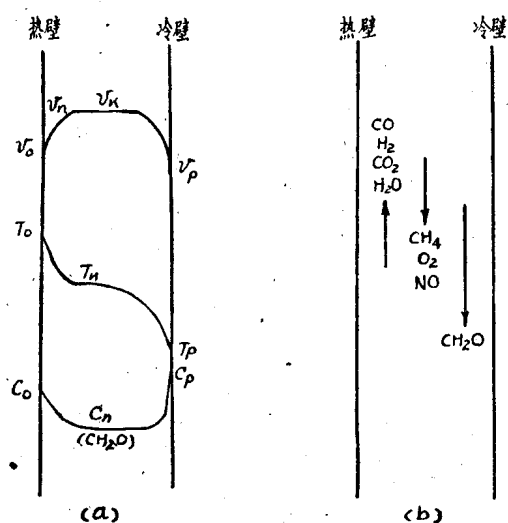


图 14 冷热管中流速(v)、温度(T)、甲醛浓度(C)分布和各物纵向浓度增加的情况

目前, 冷热管反应器的气体流速尚嫌太低, 要提高流速和进一步提高甲醛收率, 主要问题是如何进一步提高冷却分离甲醛的速度。因此, 在冷热管内外管径大小、管子长短和管子形状上, 还可以进一步探讨。

2. 冷热管反应器由于一方面需要不断供给大量热(反应用), 另一方面又需不断移去大量热(冷却用), 因此, 热能和冷却水的消耗量都较大, 在工业化时, 必须作出经济核算, 以确定其经济价值。

四、结 论

应用冷热管式反应器、天然气作原料气进行了一系列氧化反应条件实验, 以了解各种条件对甲醛收率、副反应产物生成率、甲烷有效利用率和甲烷总转化率的影响。在外管径 30 毫米、内管径 7 毫米的反应器中, 对甲醛收率来说, 以最佳温度 690°C 和较长接触时间有利, 而对甲烷有效利用率来说, 则以较低温度和较长接触时间有利。在天然气与空气比为 1:2, 一氧化氮含量 0.53%, 温度 690°C 和接触时间 55 秒时, 甲醛收率为 13%。

参 考 文 献

- [1] С. Ф. Гудков, Газ. промыш., вы. 6, 32(1957).
- [2] Н. С. Ениколопян, Ж. П. Х., **32**, 913 (1959).
- [3] Н. С. Ениколопян, Ж. П. Х., **32**, 1132 (1959).
- [4] 化工技术参考資料, **1958** [11], 15, 化学工业出版社.
- [5] FIAT 1085 (1947).
- [6] Deutsch, Patent No. 819990 (1951), No. 795968 (1945).
- [7] С. Ф. Гудков, Труды ВНИИ Газ, вы. 6, 125(1959).
- [8] J. F. Walker, Formaldehyde, 382(1953), Reinhold Pub. Co., N. Y.
- [9] M. S. Shale, J. Chem. Soc., 32 (1931).
- [10] Б. И. Лосев, Хим. переработка неф. Углев., 339 (1956).
- [11] С. Р. Сергиенко и др., Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954; [中譯本: 烴类的氧化問題, 柏再芬等譯, 科学出版社 (1959)].
- [12] S. A. Egerton, Proc. Roy. Soc., **A 235**, 158 (1956).
- [13] E. I. Akerogd, J. Chem. Soc., 890 (1956).
- [14] S. S. Medvedev, Chem. Abst., 20, 2273.
- [15] Л. В. Кармилова, И. С. Ениколопян, Л. Б. Налбандян, Ж. Ф. Х., **31**, 851 (1957).
- [16] M. Vanpee, Fuel, **34**, 433 (1955).

玉門煤油餾分的組成 I.

130~180°, 190~230°C 餾分芳香烴的組成

陈汝熙 关德傲 张明南

提 要

玉門煤油餾分 130~230°C 內的芳香烴,用液固色譜法分离,再經精密分餾得 130~180°C (I), 180~190°C (II), 190~230°C (III) 三个餾分, (I) 用紫外光譜分析,得 14 个单核芳香烴,含量占芳香烴的 48%,主要是 1,2,4-三甲苯(含量 13.4%)、1,3,5-三甲苯(含量 6.5%)、間二甲苯(含量 5.9%)和 1-甲基 3-乙苯(含量 5.2%); (III) 內的双核芳香烴用苦味酸分离和紫外光譜分析得萘(含量 2.1%)、 α -甲基萘(1.0%)、 β -甲基萘(2.6%)三个单体烴, (II) 及 (III) 內的单核芳香烴尚未分析。

引 言

石油是燃料和基本有机合成的重要原料。研究石油的組成可为我們合理利用石油指出方向,并提示新的利用方向;还有助于我們对石油生成的了解,从而促进石油地質的发展。因此,这是一項有着实际意义和理論意义的研究工作。

近三十余年来,随着高辛烷值汽油和航空汽油的发展,对石油的汽油餾分的組成的研究日臻完备。近年来,由于煤油餾分是噴气发动机的主要燃料之一,因此,对石油組成方面研究的注意中心逐漸轉移到对煤油組成的研究方面来了。

早在 1883 年,俄国化学家 Марковников^[1] 就在高加索石油的煤油內发现丙基萘异构体。近年来,科学家大多应用光譜、苦味酸或液-液色譜等方法^[2-6] 研究煤油餾分中的单体芳香烴或各种类型取代位置的芳香烴的族組成。

本报告叙述綜合方法(色譜吸附、減压分餾、苦味酸分离和鉴定萘系烴、光譜分析——紫外和联合散射)分析玉門老君庙煤油 130~230°C 餾分芳香烴組成的結果。这个餾分的非芳香烴部分的組成的研究結果,在另一报告中发表。

研 究 步 驟

研究玉門老君庙煤油 130~230°C 餾分的組成系按 11 頁上所示步驟进行。

实 驗 部 分

1. 原料油的性質

(1) 一般物理化学性質

玉門老君庙煤油的油样系玉門炼油厂分割出的 130~230°C 的餾分,性質列入表 1。

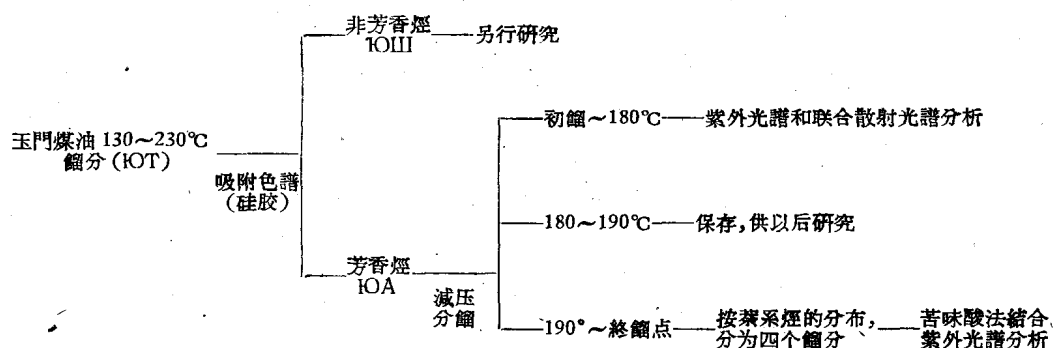


表 1 玉門老君庙煤油 130~230°C 的性质

n_D^{20}	d_4^{20}	酸度, 毫克 KOH/100 厘米 ³ 油	溴价	P %	S %*	N %*	O %*
1.4282	0.7676	+	0.6	+	0.02	无	0.08

* S, N, O 承中国科学院石油研究所高压加氢室分析組分析; 其中氧用直接法。

油样在 50 理論层波型分餾柱內分餾, 餾分分布情况見图 1。

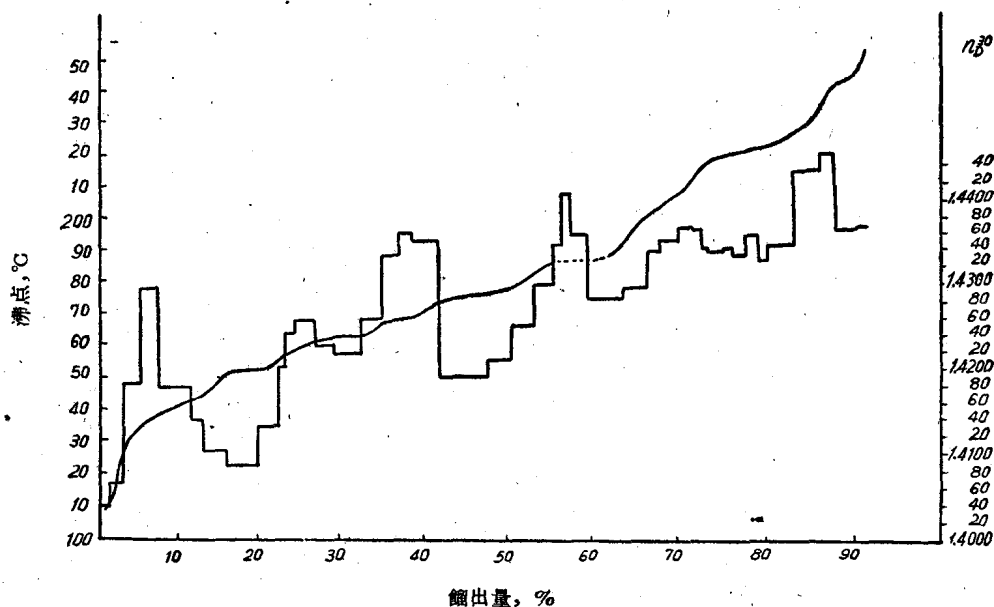


图 1 玉門煤油分餾曲綫

(2) 灰分組成

在 50 毫升瓷坩堝內(內徑 52 毫米)每次加入油样(經過濾)約 20 毫升, 慢慢燃燒。在坩堝上懸置一个內徑 85 毫米的玻璃烟囱(高約 70 厘米), 以防止灰分的逃失。待全部油样(約 2 公斤左右)燒尽后, 将烟囱上的全部烟灰扫入坩堝內, 然后在馬弗炉內 600°C 燒至恆重。

玉門老君庙煤油灰分占油样的 4×10^{-4} %。灰分用发射光譜分析, 定性出灰分中的