

煤系重质油的仪器分析及系统考察*

I. 烃族分析

张昌鸣 李爱英 李 英 张林梅

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

提 要 采用薄层棒色谱/氢火焰离子化检测(TLC/FID),对煤系重质油的烃族组成分析进行了研究。确定了最佳分析条件、烃族的定量因子等。在此基础上,对山西省焦化厂的典型重质油产品进行了系统测定。

关键词 薄层色谱/氢火焰离子化检测,烃族,重质油产品

分类号 O658/TQ52

1 前言

众所周知,煤系重质油的组成极其复杂,表征方法也很多,其中有沸程法、烃族分析法^[1~5]、平均分子结构法^[6]、分子质量分布测定法^[7]、芳烃及非烃成分分析法^[8,9]等。对烃族分析是表征组成特征的关键,可归属于三类,第一类:经典柱液体色谱法^[1,2],第二类:热溶 HPLC 法^[3],第三类:TLC/FID 分析法^[4]。在此三类方法中,HPLC 法及 TLC/FID 法较为先进;而 HPLC 法及 TLC 法又各具特色。目前,HPLC 法不能同步作沥青质分析,需以热溶质量法相配合,但用它测定烃族时,还可进行具体成分分析。TLC/FID 法可一步完成包括沥青质的四大烃族分析。为配合山西省煤系重质油的普查检测,从节省溶剂、操作便捷等特点考虑,本文对重质油的烃族分析采用了以 TLC/FID 为主的测试方法,在已有文献基础上,在烃族的定性定量、高分辨分离分析及方法的系统广泛应用方面进行了研究。

2 实验部分

仪器: Mark III LATROSCAN TH-10 TLC/FID 检测仪(日本太阳株式会社)。

薄层棒: 150 mm × 0.9 mm;涂渍烧结硅胶 Chromarod SIL。

薄层展开槽: 长方体可密闭玻璃容器,180 mm × 50 mm × 30 mm。

试剂: 庚烷、甲苯、三氯甲烷、甲醇及标样均为分

析纯试剂。

试样: 各种焦油和沥青由山西焦化厂、太原钢铁公司焦化厂、柳林焦化厂等提供。

3 实验结果与讨论

3.1 最佳操作条件的确定

经过试验、考察,确定的最佳操作条件如下:

(1) 空气流速为 1.9 L/min,氢压为 90 kPa。

(2) 点样负荷低于 20 μg;质量浓度 10~20 g/L, 1~2 μL。

(3) 展开剂及展开距离:3 个缸的展开剂分别为庚烷、甲苯和 V(三氯甲烷):V(无水甲醇)=95:5,展开前缘分别为 10,5.5,2.5 cm。

(4) 扫描速度:30 s/scan。

3.2 重质油实样的分离

实样分离的典型谱图如图 1~6 所示。由图可见,烃族分离清晰,谱图特征明显,不同实样的图谱呈现出不同的特征,TLC/FID 是测定重质油族的一个较好的方法。

3.3 重质油烃族测定中的定性定量问题

各实样的烃族定性结果示于各图(图 1~图 6),此定性采用纯样化合物进行过核实。如以 24 烷、菲、2,2'-联萘酚作为烷烃、芳烃、胶质的模拟物,则在相同色谱条件下,它们在谱图(图 7)上的保留时间与重质油的各烃族的时间相一致。

3.4 烃族的定量因子考察

以 FID 检测时,低碳烃族的定量因子 f 可按 1 作近似计算。文献[10]曾对 150 多个烃类化合物作

* 山西省科委自然科学基金项目
本文收稿日期:1998-05-16,修回日期:1998-12-31

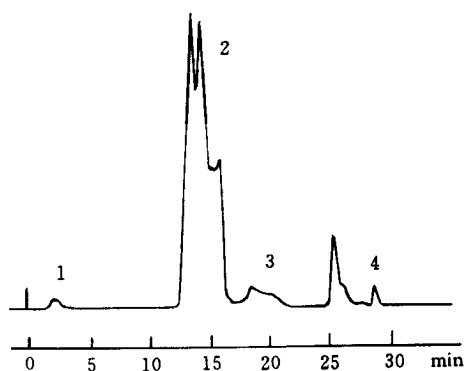


图 1 柳林焦化厂高温焦油分离谱图

Fig. 1 Chromatogram of high temperature tar of Liulin Coking Plant

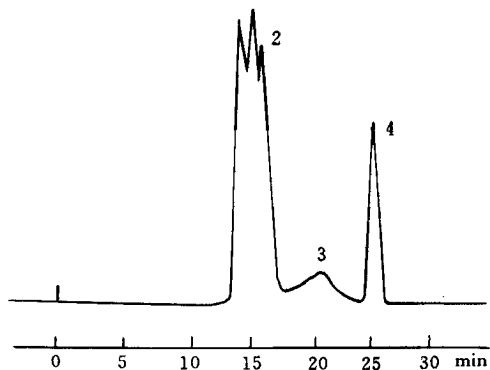


图 2 太原钢铁公司焦化厂高温焦油分离谱图

Fig. 2 Chromatogram of high temperature tar of coking plant of Taiyuan Iron and Steel Corporation

烃族组成:1. 烷烃, 2. 芳烃, 3. 胶质, 4. 沥青质。

Hydrocarbon class composition: 1. alkane, 2. aromatic, 3. resin, 4. asphaltene.

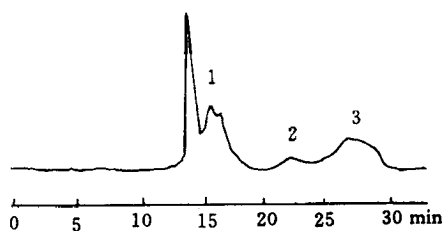


图 3 山西焦化厂吹苯残油分离谱图

Fig. 3 Chromatogram of residual oil of depating benzene of Shanxi Coking Plant

1. 芳烃, 2. 胶质, 3. 沥青质。1. aromatic, 2. resin, 3. asphaltene.

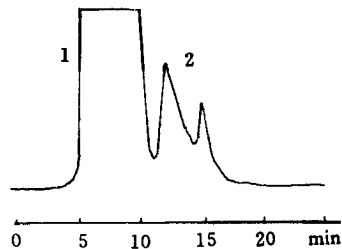


图 4 机油分离谱图

Fig. 4 Chromatogram of machine oil

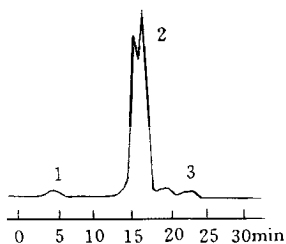


图 5 山西焦化厂洗油分离谱图

Fig. 1 Chromatogram of wash oil of Shanxi Coking Plant

1. 烷烃, 2. 芳烃, 3. 胶质, 4. 沥青质。1. alkane, 2. aromatic, 3. resin, 4. asphaltene.

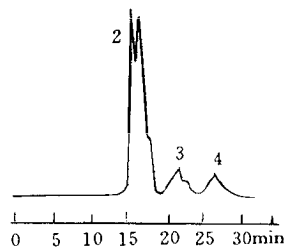


图 6 长治焦化厂高温焦油分离谱图

Fig. 6 Chromatogram of high temperature tar of Changzhi Coking Plant

统计,其 f 值和 1.00 的相对偏差小于 2.5%。本文摘取其较重组分的 f 值列于表 1,并配制菲/联萘酚溶液,所获定量因子列于表 2。

取表 1 癸醛、乙基戊基酮的 f 为 1 时,8 个纯样 f

值的平均偏差为 2.97%,表 2 的偏差为 0.20%,此结果表明:对重质油烃族定量可取 f 为 1 计算。

3.5 实样的定量测定结果

煤系重质油实样定量结果列于表 3。

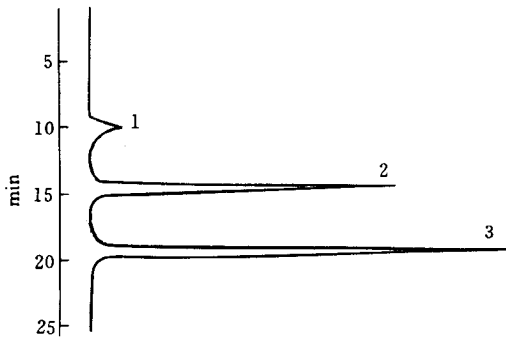


图7 *n*-24 烷(1)、菲(2)和 2,2'-联萘酚(3)分离谱图

Fig. 7 Chromatogram of *n*-tetracosane(1), phenanthrene(2) and 2, 2'-dinaphthol(3)

表 1 定量校正因子^[10]

Table 1 Quantitative correction factors^[10]

化合物 Compound	定量因子 Correction factor
正丁苯 <i>n</i> -Butyl benzene	0.98
辛醇 Octanol	0.85
癸醇 Decanol	0.81
癸醛 Decanal	0.80
乙基戊基酮 Ethyl-amyl ketene	0.80
苯胺 Aniline	0.75
正丁基胺 <i>n</i> -Butylamine	0.75
异二缩叁丙酮 Iso-di-polytripropanone	0.85

表 2 菲和 2,2'-联萘酚定量校正因子 *f*

Table 2 Quantitative correction factors of phenanthrene and 2, 2'-dinaphthol

	质量浓度 (mg/L) Mass conc.	峰面积响应值 Response of peak area (mm ²)						Aver.
		1	2	3	4	5	6	
菲 Phenanthrene	49.95	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
2,2'-联萘酚 2,2'-Dinaphthol	50.05	1.011	1.072	0.975	0.873	1.023	1.058	1.002

	质量浓度 (mg/L) Mass conc.	<i>f</i> 测定值 <i>f</i> Values						Aver.
		1	2	3	4	5	6	
菲 Phenanthrene	49.95	143.4	117.0	49.76	253.0	257.3	227.0	—
2,2'-联萘酚 2,2'-Dinaphthol	50.05	145.3	125.7	49.60	221.5	264.0	240.7	—

表 3 煤系重质油烃族定量结果

Table 3 Results of quantity of hydrocarbon class in heavy oils from coal

No.	实样 Real sample	烷烃 (%) Alkane	芳烃 (%) Aromatic	胶质 (%) Resin	沥青质 (%) Asphaltene	工厂 Factory
1	高温焦油 High temperature tar		80.04	8.36	11.60	太原钢铁公司焦化厂 Coking plant of Taiyuan Iron and Steel Corporation
2	吹苯残油 Residual oil from evaporation of benzene	1.02	63.24	8.48	27.26	山西焦化厂 Shanxi Coking Plant
3	高温焦油 High temperature tar		85.15	9.50	5.35	长治钢铁公司焦化厂 Coking plant of Changzhi Iron and Steel Corporation
4	高温焦油 High temperature tar		78.28	13.28	8.44	太原化工集团焦化厂 Coking plant of Taiyuan Chemical Industry Group
5	高温焦油 High temperature tar		79.10	14.36	6.54	柳林焦化厂 Liulin Coking Plant
6	葱油 Anthracene oil	0.20	99.02	0.39		山西焦化厂 Shanxi Coking Plant
7	中温焦油 Medium temperature tar		83.15	8.32	8.03	太原煤气公司 Coal Gas Company of Taiyuan
8	中温沥青 Medium temperatuer pitch		74.01	11.27	14.72	太原化工集团焦化厂 Coking Plant of Taiyuan Chemical Industry Group
9	洗油 Wash oil	0.82	97.22	1.36		山西焦化厂 Shangxi Coking Plant
10	中温沥青 Medium temperature pitch		74.01	11.27	14.72	太原化工集团焦化厂 Coking Plant of Taiyuan Chemical Industry Group
11	20号机油 20# machine oil		6.05			市售机油 Market machine oil
12	高温焦油 High temperature tar	9.395	79.10	14.16	6.54	柳林焦化厂 Liulin Coking Plant
13	高温焦油 High temperature tar		73.01	11.70	9.30	临汾钢铁公司焦化厂 Coking plant of Linfen Iron and Steel Corporation
14	煤沥青 Coal pitch		72.27	12.62	14.60	太原钢铁公司焦化厂 Coking plant of Taiyuan Iron and Steel Corporation

定量结果:实样中,吹苯残油的沥青质最高,为 27.26%;中温沥青、煤沥青次之,分别为 14.72% 和 14.6%;蒽油的芳烃最高,为 99.02%。与含烷烃 93.95% 的 20 号机油对比,煤沥青、焦油的烷烃仅为 1% 左右,这亦是煤系重质油的主要特征。

4 结语

本文选择 TLC/FID 对烃族测定方法进行了某些深入的研究,其中涉及最佳分析条件的建立、定性定量依据的补充及完整化、所建方法的系统运用等。配合煤系重质油的烃族普查,提供了若干高分辨分离谱图及系统、完整数据,这些均未见文献系统报道。本研究为煤系产品的深加工提供了有效的测试方法和必要的基础数据。

参 考 文 献

- 1 角田三尚. 炭素, 1981, 105: 60~72
- 2 Qian S A, Zhang P Z, Li B L. Fuel, 1985, 64: 1085-

1091

- 3 中华人民共和国地质矿产部标准. 1987. 1~23
- 4 Zhang C M, Li A Y, Li Y J et al. Preprints, Division of Petroleum Chemistry, INC. American Chemical Society, 1989, 34(2): 240-246
- 5 Wang Z, Zhang C M. Preprints, Division of Petroleum Chemistry, INC, American Chemical Society, 1992, 37(3): 933-936
- 6 Qian S A, Li C F, Zhang P Z. Fuel, 1984, 63: 268-271
- 7 Zhang C M, Li A Y, Shen Z M. Preprints, Division of Petroleum Chemistry, INC, American Chemical Society, 1989, 34(2): 247-253
- 8 张昌鸣, 窦秀云, 李爱英等. 分析化学, 1984, 12(5): 321~327
- 9 张昌鸣, 李爱英, 沈曾民等. 分析测试通报, 1989, 8(6): 23~26
- 10 中国科学院大连化学物理研究所. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1972. 103~104

Instrumental Analysis and Systematic Investigation on Heavy Oils from Coal

I. Analysis of Hydrocarbon Class Composition

Zhang Changming, Li Aiyong, Li Ying and Zhang Linmei

(Institute of Coal Chemistry, the Chinese Academy of Sciences,
State Key Laboratory of Coal Conversion, Taiyuan, 030001)

Abstract A study on the analysis of hydrocarbon class composition was carried out by thin layer chromatography with flame ionization detection (TLC/FID). The optimum analytical conditions, experimental reproduction, standard deviation, quantitative correction factors of hydrocarbon class and so on were investigated. The instrument used were Mark III, LATROSCAN TH-10 analyzer, thin layer rod was a CHROMAROD silica rod (150 mm × 0.9 mm i. d.). A satisfactory TLC/FID analytical method was established after a series of experiments and investigation. Typical heavy oils from coal were investigated based on this method. The optimum conditions were that the flame ionization detector was operated at a hydrogen flow rate of 100 mL/min corresponding to 90 kPa and air flow rate of 1.9 L/min. The determinations in groups of saturated hydrocarbons, aromatics, resins and asphaltenes were performed by using *n*-heptane, toluene and V(chloroform) : V(methanol) = 95 : 5 as developing solvents. The developing distances were controlled at 10 cm, 5.5 cm and 2.5 cm respectively. In the present paper qualitative and quantitative analysis have been studied. And the method established was sufficiently applied to determine heavy oils from coal of coking plants of Shanxi.

Key words thin layer chromatography with flame ionization detection (TLC/FID), heavy oil from coal, hydrocarbon class composition