

# 直热式毛细管柱对直馏汽油组成的分析\*

刘晓微 杨海鹰 陆婉珍

(中国石化总公司石油化工科学研究院 北京 100083)

提 要 采用柱内电阻丝加热升温的直热式 13X 分子筛薄层毛细管填充柱分析汽油的族组成。分析时间比炉温加热短 50 min, 定量分析结果与炉温加热和多孔层开管柱基本相同。保留时间的相对偏差小于 3%, 直馏汽油中绝大部分组分定量结果的相对偏差小于 5%。

关键词 毛细管气相色谱法, 气相色谱柱, 汽油分析

分类号 O658/TQ53

## 1 前言

汽油的族组成分析是石油加工重整工艺中所需要的重要数据之一。在气固色谱对汽油族组成的分析中, 一般均采用 13X 分子筛作固定相。13X 分子筛多孔层开管柱是目前常用的色谱柱<sup>[1]</sup>, 这种柱子具有分析速度快, 柱效和分辨率高的优点, 但制备的成功率低, 而且因涂上的分子筛不易脱落, 色谱柱不易回收, 使制柱成本提高。含芯填充毛细管柱的开发<sup>[2]</sup>使我们有可能采用电热丝为芯并用以加热。Yang 等<sup>[3]</sup>曾用这种直热柱对气体分析进行过探索, 得到了较好的结果。本文采用直热柱对直馏汽油进行了分析。实验结果表明, 这是一种有潜力的分析模式。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及试剂

惠普 5890II 型气相色谱仪, 惠普 3396 积分仪, 自制玻璃毛细管控制机, Guarda DM-801B 数字式测温表。软质玻璃管: 内径 2.8~3.2 mm, 外径 7~8 mm。镍铬电阻丝: 外径 0.21 mm (北京钢丝厂)。6201 担体(天津试剂二厂), 表面积 3.5~4.0 m<sup>2</sup>/g, 填充密度 0.47 kg/L; 102 担体(上海试剂一厂), 表面积 1~1.3 m<sup>2</sup>/g, 填充密度 0.24 kg/L; 13X 分子筛原粉(上海试剂一厂)。PLOT 柱(自制, 21 m × 0.35 mm i. d.)。自配 C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub> 测试样, 直馏汽油(重整原料油, 馏程 65~190°C)。

### 2.2 固定相的制备

称取 13X 分子筛原粉 1.5 g, 加入蒸馏水, 用超声波分散均匀。将 13X 分子筛悬浮液倒入盛在表面皿中的 102 担体(5 g)中, 令担体和悬浮液充分混合并铺开, 用红外灯烘干。在马弗炉中于 450°C 下灼

烧 2 h。

### 2.3 多孔薄层填充毛细管直热柱的制备

取洗净、烘干的软质玻璃管, 预先加入一根镍铬电阻丝(0.21 mm o. d.), 然后装入已制备好的干燥的固定相。将此玻璃管水平放置在控制机上控制。制成的毛细管内径约为 0.5 mm, 截取所需长度均匀填充的毛细管作为色谱柱, 在 400°C 下活化 3~5 h 即可使用。

### 2.4 色谱柱的连接

直热柱是采用柱内的电阻丝加热升温, 并用玻璃柱壁绝缘的。色谱柱两端均以自制的金属接头密封连接, 该金属接头在色谱柱的两端各与一段石英毛细管连接, 石英毛细管分别与色谱仪的检测器和进样器连接。在两端金属接头上加电压, 使与金属接头紧密接触的柱内电阻丝加热升温。用于密封金属接头与玻璃柱和石英管相接处的垫采用柔性石墨, 可耐 400°C 的高温。

### 2.5 色谱条件

电压加热直热柱按 2.3 项方法制备。柱长 6 m, 电阻 210 Ω, 柱前压 386 kPa, 分流比 1: 20, 载气为氢气, 流速 1.5 mL/min。环境温度 140°C  $\frac{1^\circ\text{C}/\text{min}}$  150°C, 柱电压 50V  $\frac{8\text{V}/\text{min}}$  90V  $\frac{4\text{V}/\text{min}}$  126V  $\frac{2\text{V}/\text{min}}$  158V。

炉温加热: ① 分析配制样品 200°C (7 m in)  $\frac{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  400°C; ② 分析直馏汽油 208°C (8 m in)  $\frac{8^\circ\text{C}/\text{min}}$  400°C。

多孔层开管柱(PLOT): 柱前压 98 kPa, 炉温 170°C (1 m in)  $\frac{11^\circ\text{C}/\text{min}}$  400°C。

各色谱峰面积的积分均采用基线补偿。设定

\* 本文收稿日期: 1997-07-28, 修回日期: 1997-12-05

炉温 140℃ 以及炉温程序升温是由于采用电压加热分析时需运行基线补偿, 而惠普 5890II 气相色谱仪只有在程升的条件下才可运行基线补偿。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 炉温加热和电压加热分析配制样品保留时间的比较

两种加热方式分析配制样品的谱图见图 1, 2。

表 1 两种加热方式分析配制样品保留时间的比较(m in)

	组分 Component												
	5P	6N	6P	7N	7P	8N	8P	6A	9N	9P	7A	10N	10P
炉温加热 Oven heated	11.3	16.4	18.0	22.3	23.5	27.6	28.4	29.9	32.5	34.7	41.7	52.7	87.6
电压加热 Directly heated	4.9	7.4	8.4	12.0	13.1	17.1	18.9	19.2	21.4	22.7	26.0	29.2	35.7

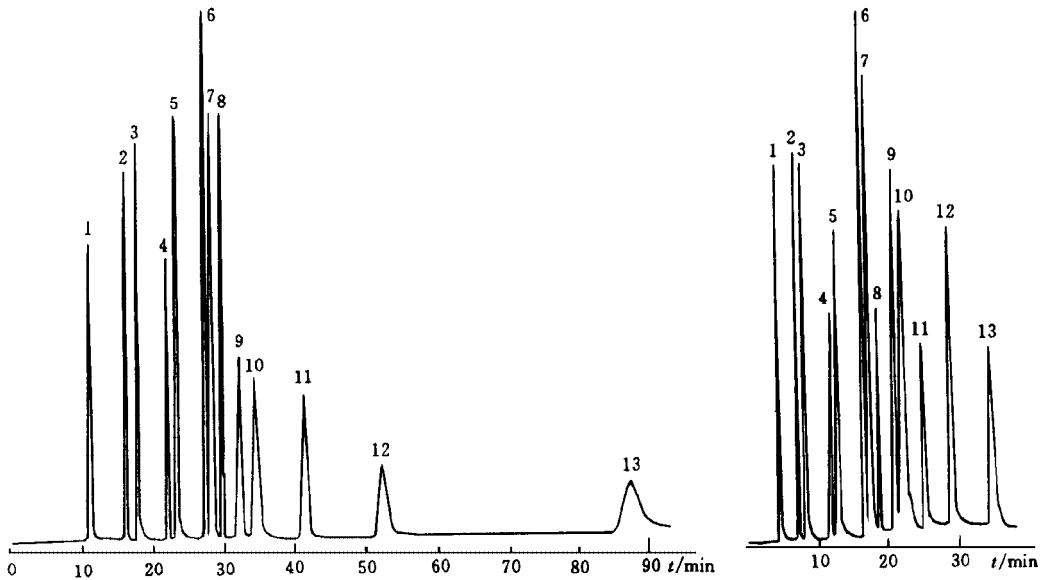


图 1(左) 炉温加热分析配制样品的谱图

Fig. 1(L) Chromatogram of paraffins and naphthenes analyzed by oven heating

图 2(右) 电压加热分析配制样品的谱图

Fig. 2(R) Chromatogram of paraffins and naphthenes analyzed by direct-heating

峰: 1. 正戊烷, 2. 甲基环戊烷, 3. 正己烷, 4. 甲基环己烷, 5. 正庚烷, 6. 二甲基环己烷, 7. 正辛烷, 8. 苯, 9. 异丁基环戊烷, 10. 正壬烷, 11. 甲苯, 12. 正癸烷, 13. 正十一烷。

Peak: 1. *n*-pentane, 2. methylcyclopentane, 3. *n*-hexane, 4. methylcyclohexane, 5. *n*-heptane, 6. dimethylcyclohexane, 7. *n*-octane, 8. benzene, 9. *iso*-butylcyclopentane, 10. *n*-nonane, 11. toluene, 12. *n*-decane, 13. undecane.

#### 3.2 炉温加热和电压加热分析直馏汽油的比较 用两种加热方式及多孔层开管柱分析直馏汽油

表 1 为两种加热方式分析配制样品保留时间重复性的比较。由表 1 可见, 电压加热和炉温加热分析配制样品时, 保留时间有一定差别, 但各自保留时间的重复性都可以满足定性要求, 6 次测量的相对偏差均小于 3%。此外, 可以看出由于电压加热升温快, 因而重组分的保留时间短, 分析时间比炉温加热短约 50m in。

的定量结果列于表 2。图 3 为采用直热柱分析直馏汽油的谱图, 其中, 峰的确切参照文献 [4]。

表 2 不同加热方式分析直馏汽油定量结果的比较

Table 2 Comparison of analytical results of straight run gasoline with different columns

编号 No.	组分 Component	炉温加热 Oven heating		直热 Direct-heating		PLOT
		含量 content ( W % )	相对偏差( n = 4 ) relative deviation( % )	含量 content ( W % )	相对偏差( n = 4 ) relative deviation( % )	含量 content ( W % )
1	4P	0.05	6	0.06	0	0.03
2	5N	0.20	6.5	0.20	3	0.19
3	5P	2.35	5.9	2.46	1.8	2.22
4	6N	4.11	2.3	4.06	1.9	3.98
5	6P	9.90	1.5	9.68	2.1	9.69
6	7N	11.15	0.85	10.62	1.3	10.48
7	7P	13.71	0.80	13.41	1.3	13.47
8	8N	12.73	0.49	12.66	0.85	12.65
9	8P	13.05	0.44	13.20	0.73	13.17
10	6A	0.21	3.8	0.16	0	0.19
11	9N	7.87	2.0	7.55	1.7	7.69
12	9P	11.25	0.93	11.26	1.4	10.65
13	7A	2.10	1.0	1.96	3.3	1.08
14	10N	3.65	3.7	2.26	1.4	3.62
15	10P	5.08	6.2	6.04	2.1	5.71
16	8A	1.82	2.0	2.42	3.4	1.47
17	11N					0.75
18	11P	1.65	13	1.17	3.3	1.63
19	12 <sup>+</sup>			0.19	3.3	0.32
20	9A			0.63	9	0.88

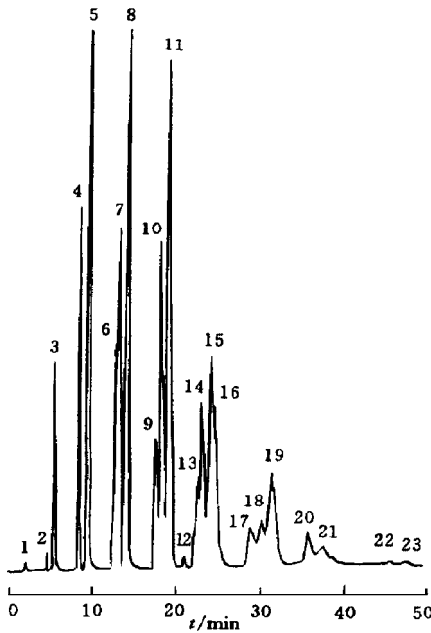


图 3 直热分析直馏汽油的谱图

Fig. 3 Chromatogram of straight run gasoline by direct heating

1. 4P; 2. 5N; 3. 5P; 4. 6N; 5. 6P; 6. 7. 7N; 8. 7P; 9. 10. 8N; 11. 8P; 12. 6A; 13, 14. 9N; 15, 16. 9P; 17. 7A; 18. 10N; 19. 10P; 20. 8A; 21. 11P; 22. 9A; 23. 12<sup>+</sup>.

由表 2 可看到, 采用填充毛细管柱以电压加热的方式分析直馏汽油时, 所测重组分的结果更接近于 PLOT 柱的结果, 而炉温加热时重组分未能检出, 从而可推测电压加热分析的最高温度比炉温加热的高, 分析结果的重复性也略好于炉温加热。

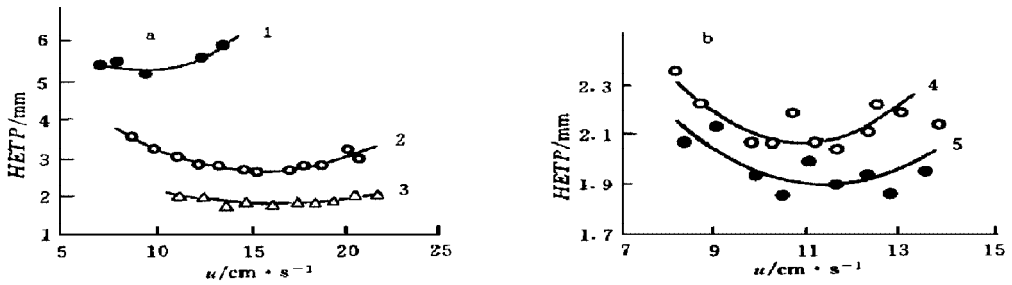
3.3 直热柱柱温的测量

直热柱加热时是在电阻丝两端加电压而使色谱柱升温的, 色谱柱的实际柱温不易准确测得。将热电偶绑在柱出口处, 采用数字式测温表可测得色谱柱的表观温度。表观温度与实际温度之间有一定的差距, 由于组分在不同柱温下的保留时间是不同的, 所以可用直热时某一组分的保留时间与炉温加热时该组分的保留时间相对照, 从而近似地推出直热时的实际柱温。采用不同的组分关联可得到不同的柱温与保留时间的关联系数。当以正己烷的保留时间关联时, 电压加热时的实际柱温高出表观温度 50℃。

3.4 涂渍量及担体对柱效的影响

如 2.3 项所述, 多孔薄层填充毛细管柱是将 13X 分子筛涂于担体上, 再将固定相装于玻璃原料管中拉制构成的。因此担体的性质和涂渍固定相的量对柱效都会有影响。

柱 Z-3, Z-4, Z-5 所用担体为 6201 红色担体, 而柱 W-1, W-2 所用担体为 102 白色担体。评价结果列于表 3。各柱均以氢气作载气, 甲基环戊烷为被测组分, 图 4 则为它们的 H-u 图。

图 4 柱 Z-3, Z-4, Z-5(a) 和 W-1, W-2(b) 的  $H-u$  图Fig. 4 Plots of HETP against  $u$  for columns Z-3, Z-4, Z-5(a) and columns W-1, W-2(b)

曲线(Curve): 1. Z-3, 2. Z-4, 3. Z-5, 4. W-1, 5. W-2.

表 3 不同涂渍量对柱性能的影响

Table 3 The influence of amount coated of 13X molecular sieve on column efficiency

柱编号 Column No.	担体 Support	涂渍量 Coating amount (W %)	柱长 Column length (m)	表观温度 Apparent temperature (°C)	柱前压 Input pressure $p$ /MPa	最佳线速 Optimum velocity $u$ / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	每米柱效 Column efficiency ( $\text{m}^{-1}$ )	$t_{R6N}$ /min	分离 度 $R$	容量 比 $k$
Z-3	6201	4	8	210	0.14	9.52	195	2.45	2.2	1.75
Z-4	6201	8	8	210	0.28	15.33	382	3.5	5.1	4.0
Z-5	6201	16	6.4	210	0.26	16.16	560	5.19	6.2	7.86
W-1	102	30	4	235	0.42	11.30	484	3.59	1.6	6.08
W-2	102	60	4	255	0.42	12.82	535	3.96	1.5	6.38

由表 3 的结果可看到, 色谱柱的柱效随着涂渍量的增加而升高。从速率方程来看, 对于气固色谱, 其速率方程为<sup>[5,6]</sup>

$$H = A + B/u + (C_g + C_k)u \quad (1)$$

其中固相传质阻力项  $C_k$  的表达式<sup>[5]</sup>为

$$C_k = \frac{k'}{(1+k')^2} \left[ \frac{\zeta r_c^2}{D_c} + \frac{\zeta_f d_f^2}{D_p} \right] \quad (2)$$

式中  $k'$  为分配比,  $D_c$  为组分分子在吸附剂晶粒间的扩散系数,  $D_p$  为组分分子在吸附剂颗粒间的微孔扩散系数,  $r_c$  为吸附剂晶粒半径,  $d_f$  为涂层厚度,  $\zeta$  和  $\zeta_f$  为比例常数。

对于大孔吸附剂,  $D_c = D_p$ , 组分分子在颗粒间的传质在  $C_k$  中起主要作用, 因此降低涂层厚度能明显提高柱效, 即  $d_f$  变小时,  $C_k$  也变小; 对于微孔吸附剂, 由于  $D_c \ll D_p$ , 所以式(2)中微孔传质起控制作用, 因此降低晶粒半径  $r_c$  是提高柱效最可取的办法。13X 分子筛属微孔传质机制, 增加分子筛的涂渍量对  $C_k$  的影响不大, 仅仅是增加了吸附剂用量(相当于增加了固定液), 因而分子筛涂渍量大时可以得到较高的塔板效率。因此选择高涂渍量有利于分离。这与微孔吸附剂 PLOT 柱的结果一致。但是考虑到分

析温度的影响, 涂渍量高则分析温度高, 样品组分馏出的时间长, 因此在分析时要选择合适的涂渍量。

6201 红色担体和 102 白色担体各有不同的特点。红色担体的自由降落密度是白色担体的两倍<sup>[6]</sup>, 即担体重量相同时, 白色担体的体积比红色的大一倍; 当柱长相同时, 装填的红色担体的重量比白色担体多一倍。当涂渍的重量百分含量相同时, 白色担体的柱效低于红色担体。在实际应用中, 因白色担体表面吸附作用和催化作用较小, 适用于高温分析, 故本工作采用白色担体, 并通过增加涂渍量来提高柱效(见表 3)。

## 4 结论

直热式多孔薄层填充毛细管柱可以用于直馏汽油的族组成分析。进一步改进有可能组建成为体积小、设备简单的直馏汽油族组成分析专用仪。

## 参 考 文 献

- 1 邹乃忠, 李景兰, 陆婉珍. 分析化学, 1981, 9(2): 204-207
- 2 Yang H Y, Lu W Z. JHRC, 1992, 15(3): 180-183

- 3 Yang H Y, Zhang Z L, Lu W Z. J HRC, 1995, 18 (11): 725-728  
 4 UOP 分析方法 777-77  
 5 杨海鹰. 炼厂气分析方法的研究——气固色谱和气固色谱柱的探讨、研究及应用(博士学位论文), 石油化工科学研究院, 1987: 22~ 25  
 6 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1979: 203~ 204

## Analysis of Hydrocarbon Composition in Gasoline with Direct-Heating Packed Capillary Column

Liu Xiaowei, Yang Haiying and Lu Wanzhen

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing, 100083)

**Abstract** A packed glass capillary column with an electric resistance wire inside is a new type of column. It can be directly used for temperature programming without GC oven. Satisfactory results have been obtained with this new column type for gas analysis. In this paper, straight run gasoline is analyzed by using this column type. Stationary phase is made by coating 13X molecular sieve on 102 Packing. Put the stationary phase into a glass tubing with an electric resistance wire inside and draw them into packed capillary column with a metal core. Two metal unions are specially designed on each end of the column. The union links up the glass capillary column and a quartz capillary. Electric power is applied through outside of the metal union which is in close contact with the inside heating wire. Graphite ferrules are used for their endurance of high temperature. The temperature of the column is programmed by gradual increase of electric voltage applied. Baseline compensation is used in analyzing straight run gasoline by the direct-heating column. The apparent temperature can be observed through the thermocouple bound to the column. The apparent and actual temperature can be correlated by the retention time of components. The actual temperature of direct-heating column is usually above the apparent value. The repeatability of retention time for most component of six runs is less than 3%. The relative deviation of quantitative results for each component in straight run gasoline is less than 5%. The analysis time is shorter by direct-heating mode than that by oven heating. Increasing the coat thickness of 13X molecular sieve will increase the column efficiency, but the elution temperature is increased when the thickness of molecular sieve coat increased. Thirty percent 13X molecular sieve loaded on 102 is used for the above analysis.

**Key words** capillary gas chromatography, gas chromatographic column, hydrocarbon analysis

### 《毛细管电泳进展》征购

周同惠、林炳承、刘国诠主编的《毛细管电泳进展》一书,由华南理工大学出版社正式出版,书号 ISBN 7-5623-0882-9。

该书为 1995 年 8 月在大连召开的第二届全国毛细管电泳学术报告会文集,共收录来自全国各地和海外的 102 篇文稿,集中反映了我国近两年来在这一领域研究和应用工作的进展情况,信息量大,水平高,可供在生命科学和化学的相关领域从事分离分析和检测的广大读者阅读,也可供有关专业的本科生和研究生参考。

书价 30 元/本(免收邮费)。欲购者请与《色谱》编辑部孙树平联系。地址:大连市中山路 161 号,邮编:116012,电话:(0411)3693405。款到后即寄书及报销凭证。