

柱色谱/气相色谱分析 Fischer-Tropsch 合成液相产物

樊改仙^{1,2} 李莹¹ 杨继礼¹ 李英¹ 徐元源^{*1} 相宏伟¹ 李永旺¹

¹ (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)

² (中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 以两步柱液体色谱法对 F-T 合成 (Fischer-Tropsch synthesis) 液相产物冷阱油进行预处理, 获得烷烃、烯烃及有机含氧化合物的族分离, 并采用高分辨毛细管柱气相色谱对各族成分进行分离鉴定。组分定性采用以纯物质为基准, 色谱保留值比较并辅以碳数保留值规律法; 定量采用峰面积校正因子归一法。本文提供了冷阱油中 63 个组分的测定结果, 占总含量达 80% 以上

关键词 柱色谱分离, Fischer-Tropsch 合成, 气相色谱

1 引言

当前, 煤间接液化制取液态烃倍受各国能源和科研开发部门的重视, Fischer-Tropsch (F-T) 合成是其中的一个重要方法。F-T 合成是以合成气 ($H_2 + CO$) 为原料经催化反应制取液态烃和其它化学品的过程^[1]。

中国是一个贫油国家, 60% 以上的能源消耗来自煤炭, 因此研究煤转化补充石油液体燃料供应不足、缓解煤炭运输压力、减少环境污染有着重要意义。在工业过程中, F-T 合成的液相产物粗分为高温馏分和常温馏分 (即冷阱油)。冷阱油由不同链长的直链、支链烷烃、烯烃以及环烃组成, 且含有许多不同官能团, 如醇、醛、酮、酸、酯等^[2]。

合成产物的分析对于产品质量控制和催化剂性能评选, 合成工艺的优化设计和反应条件的及时调整都是十分必要的。关于 F-T 合成油相产物分析, 已有不少报道, 总体可分为两大类: 一类是以单一毛细管柱进行所有组分的分离分析^[3~5]; 另一类是以多柱系统和阀切换的方式进行分离分析^[6,7]。上述方法均未对样品做任何处理, 存在大峰覆盖小峰和拖尾重叠等问题, 某些微量组分未能达到检测, 因此某些微量组分如异构烷烃、异构烯烃、环烷烃及有机含氧化合物不容易分析准确。而这些微量组分的测定对于催化剂及动力学反应机理的研究, 有着不可忽视的作用; 此外, 文献 [3~7] 报道给出的实质性化合物结果并不多。鉴此, 研究了柱液体色谱分离的预处理方法, 实现了样品族分离和痕量组分富集的目的。

关于煤、石油衍生产物的族组成分离分析, 文献已有不少报道^[8~11], 但都不能直接应用于 F-T 合成油相产物, 如液体石油轻产品烃类标准测定法^[12] 仅为分析型, 分离量太少, 无法进行收集; 重质油的族组成分析^[13,14] 是将重质产物分为饱和烷烃 (实际包括少量烯烃)、芳烃、非烃和沥青质四大类, 而 F-T 合成油产物含有相当数量的烯烃, 且芳烃很少 (小于 0.01%), 若直接应用此法则无法将饱和烃和烯烃有效地分离。此外, 从文献 [15, 16] 得到启发, 采用柱色谱/气相色谱联用技术, 弥补了单一方法的局限性。本研究利用近代液相色谱原理, 选用毒性小且有足够溶剂强度的二甲亚砜作洗脱剂; 以小量溶剂、小量担体、小量样品等较佳条件作预处理后, 达到烷烃、烯烃及非烃的分离制备。在此基础上, 对各分离段分以高分辨毛细管气相色谱进行进一步鉴定。所定性定量的组分与已有的资料^[3~7] 相比, 方法有所改进, 所测定的化合物数量增加, 高碳数产物的分析有所深入, 痕量组分分析的灵敏度明显提高。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

层析玻璃柱 1: 阶梯型, 长 800 mm, 内径 5 ~ 15 mm, 尾部毛细管内径 1 mm; 层析玻璃柱 2: 阶梯型,

2006-10-26 收稿; 2007-03-20 接受

本文系国家自然科学基金重大项目资助 (No. 20590361)

* E-mail: china_xyy@gnail.com

长 500 mm,内径 2~8 mm,底部缩口为 0.7 mm; 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司); FD 检测器。

试剂硅胶(青岛海洋化工厂分厂), 0.18~0.154 mm 粒径粗孔层析硅胶,使用前在 150 °C 下活化 10 h; 0.154~0.098 mm 粒径细孔层析硅胶,使用前在 150 °C 下活化 8 h; 二甲亚砜,分析纯(天津市化学试剂一厂)。

2.2 柱色谱分离柱的制备

于层析玻璃柱底端填塞少许脱脂棉,在上面覆盖少量石英砂,然后边震动边装入活化好的硅胶。硅胶全部填好后,再在上面覆盖一薄层石英砂,保持硅胶表面平整。接着加入待分离样品,等样品浸入硅胶后,再加入少许硅胶将样品盖住,并立刻加入洗脱剂二甲亚砜。洗脱过程中控制二甲亚砜流速为 0.5~1.0 mL/min。

2.3 柱色谱分离

一步法粗分离:称取 0.18~0.154 mm 粗孔层析硅胶 37.5 g,按 2.2 节方法装柱 1,然后加入待分离冷阱油 3.00 g,经粗分离样品冷阱油可分为混合烷烃烯烃和有机含氧化合物两个段分。

二步法烷烃烯烃分离:称取 0.154~0.098 mm 细孔硅胶 30.0 g,同上装柱 2,然后加入粗分离烷烃烯烃段分样品 1.50 g,经过二次分离即可得烷烃和烯烃。

2.4 气相色谱分析条件

FD 检测器,DM-1 毛细管色谱柱(60 m × 0.32 mm, 0.25 μm)。检测器温度 300 °C,进样口温度 300 °C,高纯 N₂ 做载气,进样口压力 61.0 kPa,分流比 100:1。柱初温 60 °C,保持 16 min,以 2 °C/min 程序升温至 290 °C,恒温 20 min。进样量 0.2 μL。

3 结果与讨论

3.1 柱色谱一步法分离效果验证

对冷阱油进行粗分离所获烷烃烯烃混合段分和有机含氧化合物段分及原样品分别进行 GC 分析,所获谱图示于图 1 和图 2。图 1a 为冷阱油经柱色谱粗分离得到烷烃混合段,直链烷烃烯烃按碳数依次成对出现;图 1b 为冷阱油经柱色谱分离得到的含氧化合物段分,主要为醇类,具有明显的规律性。图 2a 为分离所得烷烃烯烃段与含氧化合物的叠合色谱图,图 2b 为冷阱油(原油)气相色谱图。比较图 2a 和图 2b 可见,原样中含量较高的直链烷烃、烯烃和醇类分离前的峰位置和两段分叠合图的色谱峰位置完全吻合,且分离后异构体峰个数明显增多,相邻碳数之间平均增加 2~4 个异构体,与分离前总峰数相比增加近 20%,从而证实了柱色谱分离的效果和必要性。

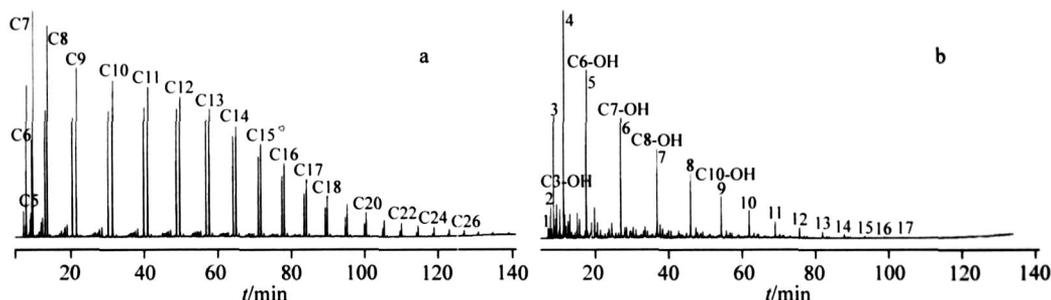


图 1 (a) 烷烃烯烃段分色谱图; (b) 有机含氧化合物段分色谱图

Fig 1 (a) Gas chromatogram of paraffin-olefins fraction; (b) Gas chromatogram of oxygenates fraction

3.2 柱色谱二步法效果验证

以确定的烷烃烯烃柱色谱条件对一步法所获烷烃混合物进行二次分离,分别获烷烃和烯烃段分;进行 GC 分析,所获谱图示于图 3。

从图 3a 烷烃段分色谱图,可见原成对出现的烯烃峰完全消失(参见图 1a),分离后的烷烃按碳数依次出峰。从 C₆ 到 C₁₅ 相邻两个正构烷烃之间均有 5~7 个异构烷烃的峰,呈现出很好的规律性。对烷烃

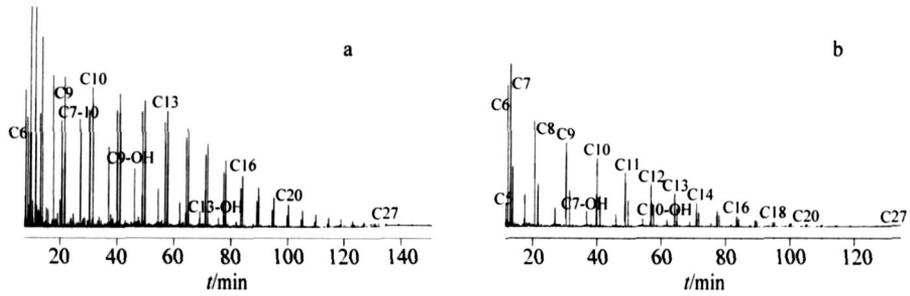


图 2 (a)烷烃烯烃段与有机含氧化合物叠合图 (b) 冷阱油色谱图

Fig 2 (a) Overlapped gas chromatogram of paraffin-olefin fraction and oxygenates fraction; (b) gas chromatogram of cold trap oils

段分用滴定法做溴价分析,溴价值仅为 0.12,很接近空白值,充分证明烷烃段几乎不含任何烯烃。

烯烃段分 GC 图示于图 3b,图中最为明显的特征是每个直链 烯烃后伴随两个同碳数 烯烃异构体。二步法所获烯烃以溴加成法进行了验证^[17],烯烃溴加成所获谱图示于图 3c。由图 3c 可见,烯烃经溴加成后保留时间整体后移。与原烯烃相比,每个烯烃溴加物向后移动近 4 个碳数。

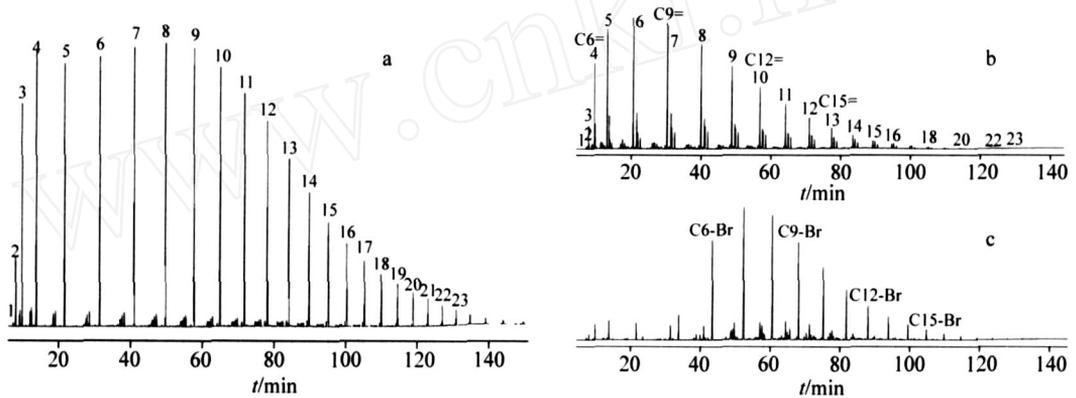


图 3 烷烃 (a)、烯烃段分 (b) 和烯烃段分溴加成 (c) 色谱图

Fig 3 Gas chromatogram of paraffins isolated (a), olefins isolated (b) and bromide olefins fractions (c)

以 5 个纯样烯烃 ($C_6=$ 、 $C_8=$ 、 $C_{10}=$ 、 $C_{12}=$ 和 $C_{14}=$) 及其溴加成物和样品及溴加成物的碳数 (n) 色谱保留值 (R_t) 作图,所获图示于图 4。图 4a 给出了五个纯样烯烃及其溴加物的碳数 $n-R_t$ 曲线,图 4b 为柱分离烯烃段分及其溴加物的碳数 $n-R_t$ 曲线,从图可见,烯烃纯样与其溴加成物的变化规律特征和实际烯烃段分与其溴加成物的变化规律特征完全一致,证实了二步法烯烃段分制备良好。

3.3 主要组分的定性定量测定

3.3.1 主要组分定性 柱液体色谱法对冷阱油族组成各段分离清晰确切,确保了各段分中组分的定性定量测定。本研究对组分定性采用以纯样为标准的色谱保留值比较定性法和碳数保留值规律定性法。当然,对于烯烃段组分的定性还辅予以纯样为标准的烯烃 烯烃加成物的规律比较定性方法。

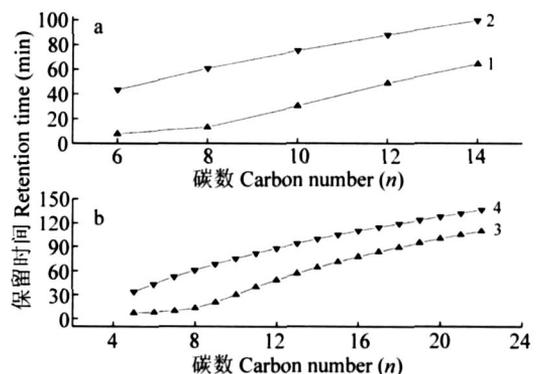


图 4 烯烃样品和烯烃样品溴加成物碳数样品 (a) 和烯烃标样和烯烃标样溴加成物碳数 (b) 的保留时间曲线

Fig 4 The $n-R_t$ plots of pure olefins and bromide pure olefins (a) and The $n-R_t$ plots of olefins and bromide olefins (b)

1. $C_6=$ 、 $C_8=$ 、 $C_{10}=$ 、 $C_{12}=$ 和 $C_{14}=$ 纯烯烃 (pure olefins);
2. $C_6=$ 、 $C_8=$ 、 $C_{10}=$ 、 $C_{12}=$ 和 $C_{14}=$ 溴加成纯烯烃 (bromide pure olefins);
3. $C_5 \sim C_{22}=$ 样品烯烃 (olefins);
4. $C_5 \sim C_{22}=$ 样品烯烃溴加成物 (bromide olefins)。

对烷烃段分、烯烃段分和非烃段分以色谱保留值定性的具体比较数据列于表 1、表 2 和表 3 中。由表中数据比较可见,各纯样品的色谱保留值和对应样品的保留值几乎完全一样,误差极小,定性准确。以纯样品碳数 $n-R_t$ 及样品中确定组分的碳数 $n-R_t$ 作图(见图 5)。其中 a 为烷烃, b 为醇类, c 为烯烃。由图可见,各段分的纯样曲线与实际样品完全重合。因此,更确切地对保留值定性进行了核实。

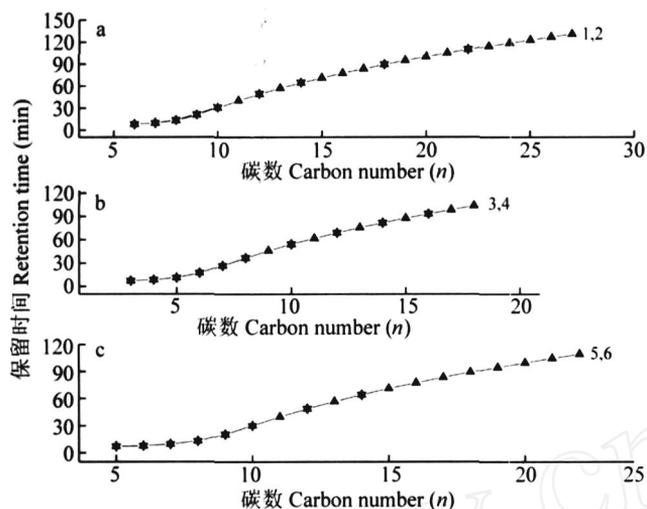


图 5 (a)烷烃及其纯样的 $n-R_t$ 曲线; (b)烯烃及其纯样的 $n-R_t$ 曲线; (c)醇及其纯样的碳数 $n-R_t$ 曲线

Fig 5 (a) The $n-R_t$ plots of paraffins and pure paraffins; (b) The $n-R_t$ plots of olefins and pure olefins; (c) The $n-R_t$ plots of alcohols and pure alcohols $n-R_t$ plots

1. $C_6^0 \sim C_{27}^0$ 样品烷烃 (paraffins); 2. $C_6^0 \sim C_{10}^0$ 及 $C_{12}^0, C_{14}^0, C_{18}^0, C_{22}^0$ 标样烷烃 (pure paraffins); 3. $C_3 \sim C_{18}$ 样品醇 (alcohol); 4. $C_3 \sim C_6$ 及 $C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}$ 标样醇 (pure alcohols); 5. $C_5= \sim C_{22}=$ 样品烯烃 (olefins); 6. $C_5= \sim C_{10}=$ 及 $C_{12}=, C_{14}=$ 纯样烯烃 (pure olefins)。

3.3.2 主要组分定量 基于采用氢火焰检测器、烷烃和烯烃的校正因子均可采用 1,对于非烃中的组分醇类在氢火焰上校正因子相差较大,故采用文献值^[18],以峰面积校正因子内部归一法计算出各组分所占烷烃、烯烃及非烃的含量,再根据柱色谱法所获各段分含量即可获得各组分在原样品的百分含量。所得结果列于表 1、表 2 和表 3 (表中所列结果为二次测定平均值)。

表 1 正构烷烃的定性定量结果

Table 1 Analytical results of n -paraffins

峰序号 Peak No	化合物名称 Compound name	样品保留时间 R_t of sample (min)	标样保留时间 R_t of standard	含量 Percent content (wt. %)		平均值 Average
				1	2	
1	正戊烷 n -Pentane	7.186	7.187	0.4579	0.4530	0.4555
2	正己烷 n -Hexane	7.968	7.968	1.5824	1.5906	1.5865
3	正庚烷 n -Heptane	9.732	9.732	2.3353	2.3478	2.3416
4	正辛烷 n -Octane	13.687	13.687	2.5766	2.5930	2.5848
5	正壬烷 n -Nonane	21.555	21.555	2.4822	2.4983	2.4903
6	正癸烷 n -Decane	31.359	31.359	2.2486	2.2624	2.2555
7	正十一烷 n -Undecane	40.921		1.9108	1.9548	1.9328
8	正十二烷 n -Dodecane	49.644	49.647	1.6147	1.6327	1.6237
9	正十三烷 n -Tridecane	57.567		1.4307	1.4137	1.4222
10	正十四烷 n -Tetradecane	64.856	64.858	1.1452	1.1561	1.1506
11	正十五烷 n -Pentadecane	71.638		0.9187	0.9364	0.9276
12	正十六烷 n -Hexadecane	78.003		0.7442	0.7258	0.7350
13	正十七烷 n -Heptadecane	84.012		0.5425	0.5504	0.5464
14	正十八烷 n -Octadecane	89.709	89.710	0.4100	0.4076	0.4088
15	正十九烷 n -Nonadecane	95.124		0.2994	0.2989	0.2991
16	正二十烷 n -Eicosane	100.289		0.2242	0.2177	0.2209
17	正二十一烷 n -Uneicosane	105.219		0.1622	0.1617	0.1619
18	正二十二烷 n -Docosane	109.935	109.934	0.1190	0.1234	0.1212
19	正二十三烷 n -Tricosane	114.457		0.0922	0.0955	0.0939
20	正二十四烷 n -Tetracosane	118.794		0.0653	0.0728	0.0690
21	正二十五烷 n -Pentacosane	122.958		0.0530	0.0551	0.0540
22	正二十六烷 n -Hexacosane	126.969		0.0461	0.0401	0.0431
23	正二十七烷 n -Heptacosane	130.825		0.0265	0.0281	0.0273

峰序见图 3a (peak No. see Fig 3a)

表 2 正构 烯烃的定性定量结果

Table 2 Analytical results of 1-olefins

峰序号 Peak No	化合物名称 Compound name	样品保留时间 R_t of sample (min)	标样保留时间 R_t of standard	含量 Percent content (wt, %)		平均值 Average
				1	2	
1	正丁烯 1-Butylene	6.826	6.825	0.0392	0.0335	0.0364
2	正戊烯 1-Pentene	7.132	7.132	0.8443	0.8409	0.8426
3	正己烯 1-Hexene	7.847	7.847	3.7573	3.7761	3.7667
4	正庚烯 1-Heptene	9.456	9.456	6.1340	6.1585	6.1462
5	正辛烯 1-Octene	13.070	13.070	6.7316	6.8062	6.7689
6	正壬烯 1-Nonene	20.528	20.529	6.4649	6.4466	6.4558
7	正癸烯 1-Decene	30.246	30.250	5.5911	5.5896	5.5904
8	正十一烯 1-Undecene	39.901		4.5697	4.5932	4.5815
9	正十二烯 1-Dodecene	48.727	48.730	3.5443	3.5498	3.5471
10	正十三烯 1-Tridecene	56.743		2.7101	2.7136	2.7119
11	正十四烯 1-Tetradecene	64.106	64.106	2.0113	2.0068	2.0091
12	正十五烯 1-Pentadecene	70.950		1.4311	1.4402	1.4356
13	正十六烯 1-Hexadecene	77.370		1.0098	1.0027	1.0062
14	正十七烯 1-Heptadecene	83.427		0.6811	0.6870	0.6840
15	正十八烯 1-Octadecene	89.166		0.4372	0.4389	0.4381
16	正十九烯 1-Nonadecene	94.622		0.2870	0.2768	0.2819
17	正二十烯 1-Eicosene	99.823		0.1724	0.1700	0.1712
18	正二十一烯 1-Unecisene	104.790		0.1034	0.1054	0.1044
19	正二十二烯 1-Docosene	109.538		0.0704	0.0742	0.0723
20	正二十三烯 1-Tricosene	114.085		0.0461	0.0471	0.0466
21	正二十四烯 1-Tetracosene	118.448		0.0312	0.0315	0.0313
22	正二十五烯 1-Pentacosene	122.641		0.0210	0.0191	0.0201
23	正二十六烯 1-Hexacosene	126.671		0.0123	0.0113	0.0118

峰序见图 3b (peak No. see Fig 3b)。

表 3 n 醇的定性定量结果Table 3 Analytical results of n -alcohol

峰序号 Peak No	化合物名称 Compound name	校正因子 Correction factor	样品保留时间 R_t of sample (min)	标样保留时间 R_t of standard	含量 Percent content (wt, %)		平均值 Average
					1	2	
1	乙醇 1-Ethanol	2.18	6.929	6.929	0.2452	0.2492	0.2472
2	正丙醇 1-Propanol	1.67	7.435	7.435	0.5708	0.5880	0.5794
3	正丁醇 1-Butanol	1.52	8.623	8.623	1.3204	1.3530	1.3367
4	正戊醇 1-Pentanol	1.39	11.357	11.358	1.9947	2.0121	2.0034
5	正己醇 1-Hexanol	1.35	17.472	17.473	2.4703	2.5251	2.4977
6	正庚醇 1-Heptanol	1.35	26.869	26.870	1.6679	1.6466	1.6573
7	正辛醇 1-Octanol	1.17	36.737	36.735	1.1301	1.1237	1.1269
8	正壬醇 1-Nonanol	1.18	45.876		1.0220	1.0588	1.0404
9	正癸醇 1-Decanol	1.19	54.181	54.179	0.6732	0.6893	0.6812
10	正十一醇 1-Undecanol	1.19	61.788		0.4806	0.4954	0.4880
11	正十二醇 1-Dodecanol	1.19	68.855	68.857	0.4206	0.4191	0.4198
12	正十三醇 1-Tridecanol	1.19	75.466		0.2884	0.2964	0.2924
13	正十四醇 1-Tetradecanol	1.19	81.709	81.706	0.1969	0.1863	0.1916
14	正十五醇 1-Pentadecanol	1.19	87.614		0.1477	0.1478	0.1477
15	正十六醇 1-Hexadecanol	1.19	93.224	93.222	0.0877	0.0856	0.0866
16	正十七醇 1-Heptadecanol	1.19	98.572		0.0527	0.0508	0.0517
17	正十八醇 1-Octadecanol	1.19	103.676		0.0294	0.0290	0.0292

峰序见图 1b (peak No. see Fig 1b)。

共定性定量 63 个主要组分, 其中烷烃 23 个, 烯烃 23 个, 醇 17 个。

3.4 结论

针对 F-T 合成液相产物冷阱油的分析,先建立了一个预处理方法,即以两步柱液相色谱法完成制备分离。本方法具有操作方便,所用溶剂量少、毒性小、分离效果好的特点。经柱色谱处理后, F-T 合成液相产物冷阱油被分离为烷烃、烯烃及有机含氧化合物三部分,使原来不被检测的微量组分得到富集,解决了原来大峰覆盖小峰及拖尾重叠问题,并使微量组分得到富集检测,提高了样品分析的灵敏度。本方法对 F-T 合成产物的分析有较大改进和深入。但由于 F-T 合成产物的复杂性,如异构体、微量芳烃的准确性等问题尚待进一步研究。

致 谢 本实验得到山西煤炭化学研究所张昌鸣的精心指导,特此致谢。

References

- 1 Bai Liang(白 亮), Deng Shu-Ping(邓蜀平), Dong Gen-Quan(董根全). *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), **2003**, 22(4): 441 ~ 447
- 2 Zhang Bi-Jiang(张碧江). *Synfuels from Coal Liquefaction* (煤基合成液体燃料). Taiyuan(太原): Shanxi Science and Technology Publishing House(山西科学技术出版社), **1993**, 525 ~ 530
- 3 Dicter R A, Bell A T. *Ind Eng Chem. Fundam.*, **1984**, 23(2): 252 ~ 256
- 4 Snavelly K, Subramaniam B. *Ind Eng Chem. Res.*, **1997**, 36(10): 4413 ~ 4420
- 5 Huff G A, Satterfield C N, Wolf M H. *Ind Eng Chem. Fundam.*, **1983**, 22(2): 258 ~ 263
- 6 Hackett J P, Gibbon G A. *J. Chromatogr Sci.*, **1985**, 23: 285 ~ 292
- 7 Hackett J P, Gibbon G A. *J. Chromatogr Sci.*, **1989**, 27: 405 ~ 412
- 8 Padlo D M, Subramanian R B, Kugler E L. *Fuel Process Technol.*, **1996**, 49(3): 247 ~ 258
- 9 Saini A K, Song C. *Amer Chem. Soc Div Fuel Chem.*, **1994**, 39(3): 796 ~ 800
- 10 Li Yong-Zhi(李勇志), Deng Xian-Liang(邓先梁), Yu Wei-Le(俞惟乐). *Petrochemical Technology* (石油化工), **1997**, 26(7): 491 ~ 496
- 11 Zhang Zhi-Hong(张志红), Ye Cui-Ping(叶翠平), Feng Jie(冯 杰), Li Wen-Ying(李文英), Xie Ke-Chang(谢克昌). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2006**, 34(2): 209 ~ 212
- 12 *Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum by Fluorescent Indicator Adsorption* (液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)), GB/T 11132 ~ 2002
- 13 Standard of Geologic Office of the People's Republic of China (中华人民共和国地矿部标准), DZ 50-87, *Analytical Method of Class Composition for Crude Oil and Extra Organic* (原油及有机抽提物族组成分析方法), **1987**: 05 ~ 23
- 14 Zhang Chang-Ming(张昌鸣), Yang Jian-Li(杨建丽), Xue Yong-Bing(薛永兵), Li Yun-Mei(李允梅), Liu Zhen-Yu(刘振宇). *Analysis and Testing Technology and Instruments* (分析测试技术与仪器), **2006**, 12(3): 136 ~ 141
- 15 Yang Yong-Tan(杨永坛), Wang Zheng(王 征), Yang Hai-Ying(杨海鹰), Lu Wan-Zhen(陆婉珍). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2005**, **33**(11): 1517 ~ 1521
- 16 Tian Zhen-Le(田贞乐), Zhu Li-Hua(朱丽华), Wu Ying-Hui(吴映辉), Tang He-Qing(唐和清). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2006**, 34(3): 343 ~ 346
- 17 Liu Ying-Rong(刘颖荣), Yang Hai-Ying(杨海鹰), Li Chang-Xiu(李长秀). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2002**, 20(4): 313 ~ 316
- 18 Shandong Environmental Protection and Monitor Administration(山东环境保护监测总站). *Analysis of Gas Chromatography* (气相色谱分析), Shandong(山东): **1976**: 237 ~ 243

Analysis of Liquefaction Product Oils from Fischer-Tropsch Synthesis by Using Column Liquid Chromatography / Gas Chromatography

Fan Gai-Xian^{1,2}, Li Ying¹, Yang Ji-Li¹, Li Ying¹, Xu Yuan-Yuan^{*1}, Xiang Hong-Wei¹, Li Yong-Wang¹

¹ (State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

² (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract A two-step pretreatment method for the analysis of Fischer-Tropsch cold trap oils by column liquid chromatography was developed. First step was the separation of Fischer-Tropsch cold trap oils into paraffin-olefin fraction and oxygenates fraction by means of column liquid chromatography with silica gel of pore size of 0.15 ~ 0.18 mm as stationary phase and dimethylsulfoxide (DMSO) as eluent. Second step was similar to the first one except that the pore diameter of silica gel was smaller pore size of 0.064 - 0.154 mm, and the paraffin-olefin fraction was further separated into paraffins and olefins. Through this pretreatment, the cold trap oils were separated into three different groups, namely, paraffins, olefins and oxygenates. All preparation fractions were resolved in the high resolution capillary column gas chromatography, respectively. Using pure reagents as standards, components of three separated groups were identified by comparing gas chromatography retention time and carbon number rule of samples with corresponding pure reagents. Then components were quantified by correction factor normalization method. On the basis of the above research, the results of 63 components were given, which were above 80% of total. The results will benefit to Fischer-Tropsch synthesis process development.

Keywords Column chromatography separation, Fischer-Tropsch synthesis, gas chromatography

(Received 26 October 2006; accepted 20 March 2007)

2007 SID 客户培训计划表

SID元素(液体)部	地点	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
AA	上海				2-7	28-2					15-20	12-17	
	北京												3-8
ICP	上海						11-16						
	北京			19-24		14-19				10-15	29-3	26-1	
ICP-MS	西安				16-21								
	北京												17-22

联系人: 顾红燕 电话: 010-68325653, 13701061590 传真: 010-88378489

GC/GC/MS	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
Trace GC Ultra	8-10			9-11			9-11			10-12		
Trace DSO操作和维护	15-17		12-14	16-18	14-16	11-13	16-18	13-15	10-12	15-17	12-14	10-12
Polaris Q操作和维护	29-31			25-27			25-27			29-31		
PBDE应用培训班					17-18							

LC/MS	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月
TSQ Quantum操作和维护	8-11		5-8		7-10		9-12		3-6		5-8	
LTQ、LCQ操作和维护	22-25		19-22		21-24		23-26		17-20		19-22	
TSQ Quantum维护培训						12-13						
费钱分析应用培训			13-14									

联系人: 周文进 报名电话: 021-68654588-2303 传真: 021-64281793
 培训地点: 上海浦东新区新金桥路27号6号楼 热电(上海)科技仪器有限公司示范中心一层