

高效液相色谱技术在石油化工领域运用的经济效益分析

朱晓蓓（中国石化海南炼油化工有限公司，海南 洋浦 578001）

摘要：高效液相色谱技术作为石油化工领域中的一重要分析技术，凭借其高分离效率、强选择性和高灵敏度，在石油产品分析、分离制备和化学检测等方面展现出显著优势。本文综述了高效液相色谱技术的基本原理、发展历程及其在石油化工领域的应用，特别强调了其在芳烃测定、杂原子测定、表面活性成分测定和金属测定等方面的应用实例。同时，本文还分析了高效液相色谱技术在石油化工领域应用中的经济效益，包括提高产品质量、优化生产过程、降低能源消耗以及减少环境污染等方面。

关键词：高效液相色谱；气相色谱；石油化工；经济效益分析

0 引言

现代石油化工行业对分析技术的需求日益增长，特别是在产品质量控制、生产过程优化以及环境保护等方面。高效液相色谱技术作为一种先进的分离和分析技术，在石油化工领域的应用日益广泛。该技术不仅能够实现对复杂石油样品中各组分的精确分离和定量分析，而且能够快速有效地检测石油中的微量杂质和有害物质。同时，高效液相色谱技术的应用还能带来显著的经济效益，如提高产品质量和纯度，降低生产成本和能源消耗，以及减少环境污染和废物排放等。因此，深入探讨和研究高效液相色谱技术在石油化工领域的应用及其经济效益，对于推动石油化工行业的可持续发展具有重要意义。

1 基本原理和结构

高效液相色谱技术是利用不同的流动相与固定相之间发生相互作用，从而使各组分实现分离的一种技术。色谱柱中的流动相通常是由水、甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯等组成，在经过泵压输送到色谱柱中，并经过一定时间后，使其中各组分被固定相所吸附，之后通过不同的色谱柱进行分离，实现组分之间的分离和富集。在高效液相色谱技术中，样品进入色谱柱之后，便会与固定相对应组分进行分离，当其中一个组分分离之后，其他组分会将其带到柱头之上，接着就会与流动相组分发生相互作用，实现分离和富集的目的。

从分析原理上讲，高效液相色谱技术和经典液相色谱法没有本质上的差别，但由于其采用新型高压输液泵、高灵敏度检测器和高效微粒固定相，而使经典的液相色谱法焕发出新的活力。如今，高效液相色谱法已在制药工业、生物工程、食品工业、环境监测、石油化工等领域获得广泛的应用。

2 高效液相色谱技术的发展历程

高效液相色谱技术自 1941 年提出理论以来，经历了从理论探索到实践应用的跨越。早期受限于柱填充材料效率低，直至柯克兰等人合作改进柱填充材料，采用球形颗粒极大提升了分离效率。上世纪五十年代，我国高效液相色谱技术经历了试探性发展、起步及广泛应用三个阶段，尤其是在石油化工领域的应用越来越广泛。随着新型高压输液泵、高灵敏度检测器和高效微粒固定相的应用，高效液相色谱技术焕发出新的活力，在石油化工产品分析、分离制备等方面发挥重要作用，成为分析化学领域不可或缺的技术手段。

3 高效液相色谱技术在石油化工领域的运用

石油及其产品是我们现代工业生活方式的重要组成部分。石油是燃料和石化产品的重要资源，随着全球轻质或常规原油储量的不断减少，石油资源变得越来越重要。石油是地球上最复杂的混合物之一，一个样品可以包含数千种独特的化合物。了解石油的化学性质对于从该资源中获得最高价值至关重要。

3.1 芳烃测定中的应用

对于石油中芳香环的分离，最常见的分离方式之一是根据环大小（芳环数量）来进行分离，称为基团类型分离。由于多环芳烃（PAH）占石油中的很大一部分，因此通过环大小或环数来简化样品是一种合理的方法。

高效液相色谱分离通常以两种模式之一进行：正相或反相。正相分离发生在非水且通常是非极性有机溶剂中，而反相分离则使用水性流动相组分。通常，正相分离优选用于石油产品的分离，因为与水相比，它们在有机流动相中的溶解度更好。

使用正相高效液相色谱，PAH 通常通过表面吸附机制被固定相保留，这不仅受到分子环的影响尺寸，

还取决于其形状、平面度和烷基取代基。周太云等人利用高效液相色谱和示差折光检测器对柴油中芳烃及多环芳烃的分析进行了研究。利用正庚烷做流动相,氨基键和硅胶做固定相,将样品分离成非芳烃、单环芳烃、双环芳烃和三环及以上芳烃等组分。各组分检出限均为 0.1% (质量分数),与其他方法相比该方法具有良好的重复性和准确性。王乾等人选择色谱柱和高效液相色谱有效地解决了测定过程中出现的单、双环芳烃谱峰交叉、色谱柱系统稳定性差等问题。

3.2 石油中杂原子测定中的应用

与碳氢化合物不同,含杂原子化合物是添加到直链、环状或芳香族碳氢化合物中油中含有氮、硫和/或氧分子的化合物。杂原子必须在将石油生产成燃料或其他精炼产品之前或期间去除,并且它们的存在通常会降低产品的市场价值。其中,氮和硫的问题尤其严重,因为它们会在石油升级过程中导致问题,例如导致催化剂失活、环境相关排放问题和设备结垢。2011 年,Zhu 等人发表了一项关于焦化瓦斯油中存在的氮化合物的研究,这些化合物被物理分离成饱和物、芳烃、树脂和沥青质馏分,并且树脂馏分通过具有示差折光检测器的高效液相色谱进行进一步分离检测。

航空喷气燃料是通过石油蒸馏产生的煤油馏分,主要由脂肪族和芳香族碳氢化合物组成。虽然这些物质赋予了燃料许多所需的燃烧特性,例如高燃烧热,但其中存在的其他微量杂原子物质,可以提供积极(如改善润滑性)或消极(如降低热稳定性)的影响。Adams 等人使用高效液相色谱结合电喷雾电离质谱(ESI-MS)来鉴定各种喷气燃料样品中含有氧、氮和硫的几类杂原子极性化合物。尽管碳氢化合物燃料基质很复杂,但采用 ESI-MS 检测的反相液相色谱可以选择性电离极性成分并随后进行识别。可以通过 HPLC 分离和衍生物的形成来确定异构化合物的不同结构类别。衍生化改变了保留时间、化合物质量,并且可能改变了特定化合物类别形成的离子电荷,从而使它们能够更有效地被识别。

3.3 表面活性成分测定中的应用

表面活性成分会影响原油与一种或多种其他相(如水或固体表面)接触时的相行为。例如,表面活性成分对于原油加工中形成乳液和泡沫是非常重要的。因此,了解石油相中的表面活性化合物对于石油生产和运输具有重大意义。特别是羧酸对于原油的界面活性很重要。最近,石油酸对于原油中形成的气体水合

物的堵塞性能的重要性已经得到证实。石油酸对水合物表面表现出表面活性。因此,水合物堵塞抑制可以被添加到与油水气流体的生产和运输相关的石油酸的其他重要物理效应中,并且为了更好地理解该现象需要对不同原油中酸组成的关键方面有详细而精确的了解。Borgund 等人通过离子交换萃取和液液萃取从八种原油中提取酸,并对两种方法进行了比较。使用最近开发的基于氰丙基固定相的正相分离的高效液相色谱程序,获得了不同提取物的酸分布随酸强度增加的函数。刘靖新等人利用高效液相色谱-飞行时间质谱联用的方法分析了原油中的石油酸,对克拉玛依九区原油中的石油酸组分进行了定性及半定量分析。

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(简称 DMC)是季铵盐型阳离子表面活性剂中的一种。DMC 主要用于制备阳离子改性的聚合物。DMC 的均聚物和共聚物具有、阳离子度可调、相对分子质量可控等等优点,因而在石油化工、水处理和采煤等行业有着广泛的应用。徐馨等人采用 0.1mol/L 乙酸铵溶液-乙腈(用乙酸调至 pH 至 5.00)的流动相和紫外检测器(检测波长为 210nm、柱温为 30℃),研究了测定 DMC 含量的高效液相色谱分析方法。该方法在 50 ~ 250mg/L 的范围内 DMC 的质量浓度与峰面积呈现良好的线性关系,相关系数为 0.9994,检出限为 0.0505mg/L。该方法快速、准确、重现性高,可用于科研及生产领域中 DMC 的定性定量分析。

3.4 金属测定中的应用

随着常规石油资源的枯竭,近年来重油的开采不断增加。除了杂原子含量较高和分子较大之外,这些较重的油通常比较轻的油含有更多的金属,这可能会对精炼过程产生负面影响。高效液相色谱并不常用于金属分析,但有文献中有一些高效液相色谱用作金属分析的方案。通过 C_{18} 柱上的反相分离分析石油样品中的汞形态。Yun 等人开发了一种从石油样品中提取有机汞物质(包括甲基汞和乙基汞)的提取程序。通过高效液相色谱与冷蒸气发生原子荧光光谱法的在线耦合进行汞的形态分析。该方法已成功应用于分析多种原油和轻油样品。甲基汞的浓度范围从检测限以下到 0.515ng/g,而样品中未检测到乙基汞。该方法可以成为评估石油汞排放风险的非常有用的工具。

3.5 醛类物质测定中的应用

醛是有毒的羰基化合物。醛类的测定必须进行衍生化,因为醛类缺乏内在的发色基团。2,4-二硝基

苯肼 (DNPH) 是最常用的醛衍生试剂, 形成的腙可以通过高效液相色谱-紫外检测器 (HPLC-UV) 或液相色谱-质谱 (LC-MS) 测定。Mahmoud 等人报告了一种 DNPH 醛衍生物的智能化学发光 (CL) 检测方法。构建了在线紫外照射、鲁米诺在线反应、CL 检测的高效液相色谱系统, 用于 DNPH 衍生化后的醛类物质的测定。该方法显示出出色的灵敏度, 检测限低至 1.5~18.5nM。所达到的灵敏度优于 DNPH- 醛衍生物 HPLC-UV 和 LC-MS 检测方法。

3.6 高效液相色谱技术在聚合物中的应用

高效液相色谱技术在聚合物中的应用主要包括对聚合物分子量、分子量分布以及聚合物分子链构象的分析。当对聚合物进行分离时, 主要采用液相色谱技术进行分析, 利用色谱柱来分离不同的聚合物分子。在色谱柱选择上, 一般采用双柱双分离技术, 以此来提高色谱柱的稳定性和分离度。另外, 在使用色谱柱时, 还需要保证柱温一致, 以保证色谱柱的高效分离效果。对于色谱柱的使用, 也有相关规范要求, 具体包括: 色谱柱使用前要进行活化处理; 色谱柱使用时要保证液体以微秒级流速通过; 色谱柱使用时, 柱温应在 20~30℃ 之间, 柱压控制在 10~20Mpa 之间。比如, 龚林林利用高效液相色谱测定环己烷中的胶含量。该方法标准曲线的峰面积与浓度的线性相关系数达到了三个 9 并且加标回收率在 96.2%~105.0%, 重复性 RSD<5.0%。该方法能够快速简便地测定环己烷中胶的含量。

4 经济效益分析

4.1 成本节约

高效液相色谱技术以其高精度和高效率在石油化工领域中的应用, 极大地提高了产品质量检测的准确性和效率。与传统分析技术相比, HPLC 技术能够减少样品处理时间、简化操作步骤, 从而降低了人工成本。同时, 由于 HPLC 技术的高分离效率, 能够减少分析所需的样品量, 降低了物料成本。

4.2 质量控制与提升

在石油化工生产过程中, HPLC 技术的应用为产品质量控制提供了强有力的支持。通过 HPLC 技术对石油产品进行实时监测和分析, 能够及时发现潜在的质量问题, 及时调整生产参数, 从而避免产品质量的波动, 保证了产品的稳定性和可靠性。这种质量控制能力的提升, 有助于企业赢得客户的信任, 提高市场竞争力, 进而带来经济效益的提升。

4.3 资源利用效率

高效液相色谱技术不仅提高了分析效率, 还促进了资源的有效利用。在石油产品分析过程中, HPLC 技术能够实现对不同组分的精确分离和定量分析, 为产品的综合利用提供了科学依据。通过 HPLC 技术的应用, 企业可以更加精确地控制生产过程中的原料配比和工艺参数, 提高资源利用率, 降低生产成本。

总结来说, 高效液相色谱技术在石油化工领域的应用为企业带来了显著的经济效益。通过降低成本、提升产品质量控制和资源利用效率, HPLC 技术为石油化工企业带来了更大的市场竞争力和经济效益。

5 结束语

高效液相色谱技术作为一种广泛应用于石油化工领域的分析技术, 不仅为石油产品的质量控制和成分分析提供了强有力的工具, 而且在实际应用中带来了显著的经济效益。

随着对石油化工产品质量要求的不断提高, 高效液相色谱技术的应用成为了保证产品质量、降低生产成本的关键环节。通过快速准确地检测石油产品中的杂质、胶含量以及表面活性成分等关键指标, 该技术有助于企业及时发现生产过程中的问题, 及时调整工艺参数, 从而避免产品质量不达标带来的经济损失。此外, 高效液相色谱技术的高分离效率和准确性也为企业节省了用于二次检测和返工的时间和成本, 进一步提升了生产效率。

高效液相色谱技术在石油化工领域的应用不仅为产品质量控制提供了重要支持, 更在实际生产中带来了显著的经济效益。未来, 随着高效液相色谱技术的不断发展和完善, 其在石油化工领域的应用将会更加广泛, 为行业的可持续发展贡献更多力量。

参考文献:

- [1] 刘海军. 高效液相色谱技术在石油化工中的应用 [J]. 化工管理, 2021(14):59-60.
- [2] 殷海霞, 钟延霞, 李贵敏等. 浅谈高效液相色谱法分析条件的选择及在检验领域的应用与发展 [J]. 当代化工研究, 2021(02):163-164.
- [3] 王乾, 李晨曦, 宋春侠等. 高效液相色谱测定车用柴油中多环芳烃的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(02):117-122.

作者简介:

朱晓蓓 (1996-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 中级职称, 研究方向: 色谱分析。