

甲基叔丁基醚装置未反应 C₄ 组分中微量含氧化合物的测定

张国平, 胡 勇

(中国石化武汉分公司 化验车间, 湖北 武汉 430082)

摘 要: 对几种高分子聚合物色谱固定相分离性能进行比较研究, 选择了一种较好的混合固定相, 适用于甲基叔丁基醚装置未反应碳四 (C₄) 组分中微量二甲醚、甲醇、甲基叔丁基醚、叔丁醇等含氧化合物的气相色谱测定。以内标法进行计算, 检测下限可达到 $10 \times 10^{-6} (W/W)$, 其它化合物不干扰测定。

关键词: 未反应 C₄; 含氧化合物; 气相色谱

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2010)03-0170-04

甲基叔丁基醚装置未反应碳四 (C₄) 组分主要由各种 C₄ 有机化合物组成, 为氢氟酸烷基化装置的原料。其中的含氧化合物如二甲醚、甲醇、甲基叔丁基醚等能够造成氢氟酸的损耗, 影响烷基化装置的正常生产, 其控制指标为: 甲醇 $\leq 50 \times 10^{-6} (W/W)$, 甲基叔丁基醚 $\leq 50 \times 10^{-6} (W/W)$, 二甲醚 $\leq 100 \times 10^{-6} (W/W)$ 。因此必须严格控制未反应 C₄ 组分中氧化合物的含量。利用填充柱进行分析不能同时测定二甲醚、甲醇、甲基叔丁基醚^[1-2], 也有利用毛细管色谱柱进行这方面分析的报道^[3-4]。文献中都采用外标法进行计算。利用混合固定相、内标法进行进行含氧化合物测定的方法未见报导。

通过对几种高分子聚合物色谱固定相分离性能的研究, 确定了一种混合固定相能够满足二甲醚、甲醇、甲基叔丁基醚的分离需要, 同时选择适当的内标物通过内标法进行定量计算, 同一样品重复测定的相对标准偏差小于 10%。

1 实验部分

1.1 仪器设备、试剂

仪器: Shimadzu-14BPF 气相色谱仪, FD 检测器, 日本岛津; 色谱柱: $\phi 4 \times 3 \text{ m}$ 不锈钢柱, 内装 Porapak-N/Porapak-Q (美国 Waters, 1:2 150~

180 μm); CR-6A 色谱数据处理机; 带硅橡胶垫的耐压采样器; 耐压注射器; 无水乙醇 (AR, 上海振兴化工一厂); 二硫化碳 (AR, 上海百金化工集团有限公司); 标准样品: 无水乙醇溶于二硫化碳溶剂中。

1.2 测试条件

气体流速: 载气 N₂, 50 mL/min; 燃气 H₂, 50 mL/min; 助燃气 空气, 500 mL/min

温度: 柱温升至 130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min, 以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 190 $^{\circ}\text{C}$ 保持 12 min; 汽化室 200 $^{\circ}\text{C}$; 检测器 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 样品分析

内标物的稀释: 称取 0.40 g 无水乙醇溶于 100 mL 二硫化碳溶剂中。

将采样空瓶称重后采集一定量液化样品 (3.5 g 左右), 注入 50 μL 经二硫化碳稀释的内标物, 待其混合均匀后用耐压注射器吸取 2 μL 样品注入色谱仪分析, 依据待测组分峰面积与内标物峰面积计算各组分含量 (式 1)。

$$C_i (10^{-6} W/W) = \frac{f_i A_i}{f_{\text{内}} A_{\text{内}}} \times \frac{200}{W} \quad (1)$$

其中, C_i 为待测组分含量 ($10^{-6} W/W$); f_i 为待测组分校正因子; A_i 为待测组分峰面积; $f_{\text{内}}$ 为内标物校正因子; $A_{\text{内}}$ 为内标物峰面积; W 为样重; 200 W

收稿日期: 2010-03-31; 修订日期: 2010-04-27。

作者简介: 张国平 (1964-), 男, 高级工程师, 现从事石油化工分析技术管理工作。Tel 027-86596614, E-mail zgpy40@tom。

为内标物浓度, $10^{-6} W/W$. 内标物乙醇峰在 C₄ 与 C₅ 之间.

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

2.1.1 样品性质

甲基叔丁基醚装置未反应 C₄ 组分中含有常量的 C₄、C₃ 烃类, 少量的 C₅ 烃类, 以及微量的二甲醚 (DME)、甲醇、甲基叔丁基醚 (MTBE)、叔丁醇 (TBA)、仲丁醇 (SBA) 等成分, 其沸点范围较宽 (−42~82 ℃). 对这一类样品进行气相色谱分析时一般采用程序升温法进行分离.

2.1.2 色谱固定相及其配比的选择

根据样品性质选择 Porapak-Q 和 Porapak-N 作为色谱固定相分别在 130 ℃ 和 190 ℃ 下试验其保留特性, 结果如表 1、表 2 所示.

表 1 组分在 Porapak 柱上的保留数据 (φ4×3 m, 130 ℃)

Table 1 Retention time of each component in porapak column (φ4×3 m, 130 ℃)		
组分	Porapak-Q 保留时间 /min	Porapak-N 保留时间 /min
C ₃ H ₈	2.2	3.3
C ₄	4.4~5.9	7.9~11.9
DME	2.6	5.6
CH ₃ OH	2.5	9.2

表 2 组分在 Porapak 柱上的保留数据 (φ4×3 m, 190 ℃)

Table 2 Retention time of each component in porapak column (φ4×3 m, 190 ℃)		
组分	Porapak-Q 保留时间 /min	Porapak-N 保留时间 /min
TBA	4.5	11
MTBE	6.6	11.7
SBA	6.4	16.5

在 Porapak-Q 柱上, 二甲醚与甲醇、甲基叔丁基醚与仲丁醇为重叠峰. 在 Porapak-N 柱上甲醇峰与 C₄ 峰重叠, 叔丁醇与甲基叔丁基醚分离度不高.

利用如下图解法^[5]寻找较佳的混合配比来满足分析的需要.

在图 1 中, 纵坐标 AC (A'C') 表示组分在 Porapak-N 柱上的保留时间, 纵坐标 BD (B'D') 表示组分在 Porapak-Q 柱上的保留时间. 把横坐标

AB (A'B') 十等分, 左端为 100% 的 Porapak-N 柱, 右端为 100% 的 Porapak-Q 柱, 中间各点为不同比例的混合固定相色谱柱. 把同一组分在两根柱上的保留时间的坐标点连接起来, 得到相应组分的预测保留时间变化直线. 图 1a 为 C₃、C₄、DME、甲醇在 130 ℃ 柱温条件下预测保留时间, 图 1b 为 TBA、SBA、MTBE 在 190 ℃ 柱温条件下预测保留时间. C₄ 由多种化合物混合组成, 色谱峰为一宽范围峰, 其保留时间范围在图上以一个阴影范围带表示. 直线 N (N') 与各组分直线的交点所对应的纵坐标为预测较佳混合比时各组分的保留时间预测值.

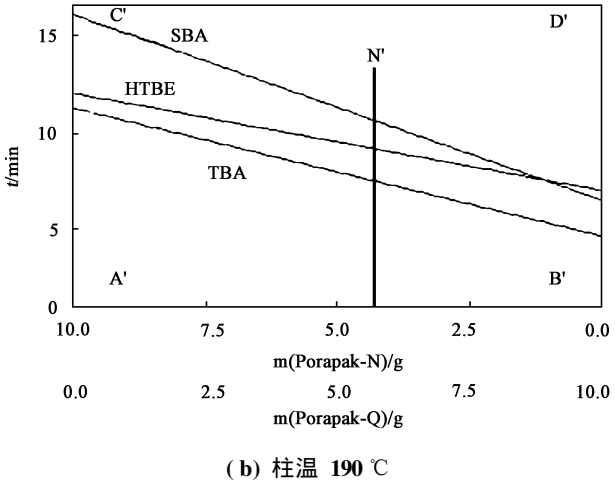
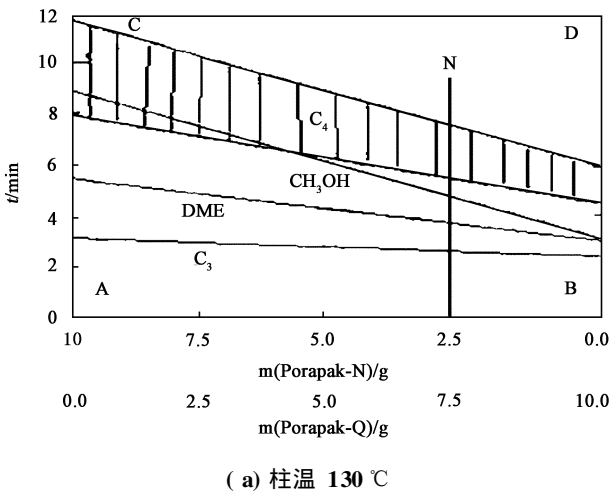


图 1 组分在混合固定相条件下预测保留时间

Fig 1 Predicted retention time of each component on mixed stationary phase

从图解法可以得到, 当 Porapak-N 与 Porapak-Q 之比在 3:7 到 4:6 之间时, 预计混合物可以得到良好的分离效果. 选择 1:2 的比例配制色谱柱 (φ4×3 m), 采用升温程序得到图 2 所示色谱图. 升

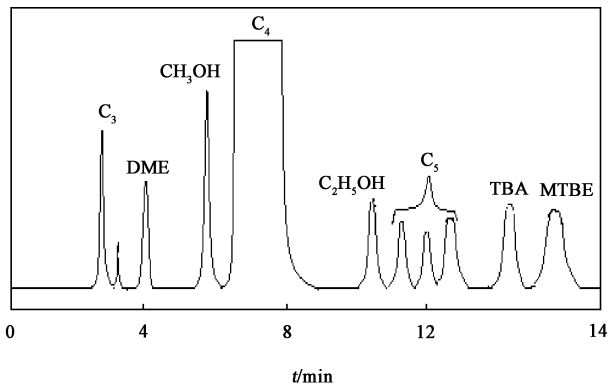


图 2 未反应 C₄ 组分在混合固定相上的分离色谱图

Fig 2 Separation chromatogram of unreacted C₄ on mixed stationary phase

温程序: 柱温升至 130 ℃ 保留 8 m in, 以 40 ℃ /m in 升至 190 ℃ 保留 12 m in

从图 2 可以看出, 此柱子完全能够满足分析需要.

2 2 精密度试验

表 3 为同一个样品多次试验的结果, 表 4 为同一时间采集多份试样的测试结果.

2 3 检测限

以信噪比 $S/N = 3$ 时的组分浓度确定方法检出限为: DME 4.3×10^{-6} (W/W)、CH₃OH 8×10^{-6} (W/W)、TBA 8×10^{-6} (W/W)、MTBE 8×10^{-6} (W/W).

表 3 同一试样多次试验结果 (10^{-6} W/W)

Table 3 Multiple test results of the same sample (10^{-6} W/W)

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	RSD %
DME	144	148	150	147	144	155	148	147	2.38
CH ₃ OH	47	48	53	45	43	48	50	54	7.71
TBA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MTBE	51	57	56	54	60	53	56	52	5.36

表 4 同一时间采集多份试样测试结果 (10^{-6} W/W)

Table 4 Test results of samples collected at the same time (10^{-6} W/W)

次数	1	2	3	4	5	6
DME	160	150	145	147	145	148
CH ₃ OH	55	50	42	49	52	44
TBA	—	—	—	—	—	—
MTBE	62	56	52	57	50	54

3 结论

Porapak-N/Porapak-Q 混合固定相与其他测试方法所用单一固定相相比能够更好地满足样品分析的需要, 采用内标法计算使得方法的精密度和检测限也能够达到样品测试需要.

参考文献:

[1] 商宜美, 雷鸣, 李正艳. 剩余碳四原料及其加氢产物的气相色谱分析 [J]. 石化技术, 2009, 16(1): 15.

[2] 袁敏, 郑本亨. 乙烯丁烯中微量含氧化合物的测定 [J]. 华南师范大学学报, 1997(3): 71-77.
[3] 曹常军, 苏辉, 姚小红, 李磊. 轻质烃类中微量甲醇、甲基叔丁基醚等含氧化合物的测定 [J]. 色谱, 2006(4): 419.
[4] 李继文, 冯钰安. 色谱法测定异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质 [J]. 石油化工, 2004(1): 65.
[5] 吉林化学工业公司研究院编. 气相色谱实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 115-116.

Determination of Trace Oxygen Compounds in Unreacted C₄ in Methyl-Tert-Butyl Ether Unit

ZHANG Guo-ping HU Yong

(Laboratory Workshop of SINOPEC Wuhan Company, Wuhan 430082, China)

Abstract A Comparative study is made on the separation performance of chromatographic stationary phase of several high polymers. A good mixed stationary phase is chosen for the determination of trace dimethyl ether, methanol, methyl-tert-butyl ether (MTBE), tert-butanol and other oxygen compounds in unreacted C₄ in the MTBE Unit by GC. Calculation is made by internal standard method. Detection limit is up to 10×10^{-6} (W/W), and no interference of other compounds take place in the determination.

Key words unreacted C₄; oxygen compounds; gas chromatography

Classifying number O657. 7

声 明

本刊加入“CNKI中国期刊全文数据库”声明

为适用我国信息化建设, 扩大本刊及作者知识信息交流渠道, 本刊已被 CNKI中国期刊全文数据库收录, 其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。免费提供作者文章引用统计分析资料。如作者不同意文章被收录, 请在来稿时向本刊声明, 本刊将做适当处理。

《分析测试技术与仪器》编辑部