

分 析 测 试

介质阻挡放电等离子体作用下
二甲醚转化液相产物的气相色谱-质谱分析

严义刚, 王保伟, 王庆法, 张香文, 许根慧

(天津大学 化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

[摘要] 采用气相色谱-质谱(GC-MS)法分析了在介质阻挡放电(DBD)等离子体作用下,二甲醚转化生成的液相产物的组成及含量。分析结果表明,该液相产物中含有22种组分,包括醇、醛和含有甲氧基的有机化合物(如甲醇、乙醇、乙二醇、甲醛、丙醛、甲氧基乙烷、二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷等),并用面积归一化法测定了各成分的含量,其中甲醇、甲醛和1,2-二甲氧基乙烷的质量分数分别达到22.22%,17.80%,26.41%。根据这些有机化合物的结构式,分析并推导出主要液相产物的生成机理,即反应物先被电离分解成各种自由粒子,然后自由粒子自由组合生成各种有机物。

[关键词] 介质阻挡放电;等离子体;二甲醚;液相产物;气相色谱;质谱;分析

[文章编号] 1000-8144(2008)07-0729-04

[中图分类号] TQ 424.35

[文献标识码] A

GC-MS Analysis of Liquid Products from Conversion of Dimethyl Ether with
Dielectric Barrier Discharge Plasma

Yan Yigang, Wang Baowei, Wang Qingfa, Zhang Xiangwen, Xu Genhui

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of the Ministry of Education, School of
Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

[Abstract] By action of dielectric barrier discharge plasma under normal pressure, dimethyl ether was converted into complicated liquid products. The complicated liquid products were analyzed by programmed temperature-capillary gas chromatography-mass spectrometry. Twenty-two kinds of components in liquid products were identified, containing alcohols, aldehydes and methoxy-containing organic compounds, for instance, methyl alcohol, ethyl alcohol, ethanediol, formaldehyde, propanal, methoxy ethane, dimethoxy methane, 1,2-dimethoxy ethane etc. Contents of these compounds were determined by area normalization. Mass fractions of methyl alcohol, formaldehyde and 1,2-dimethoxy ethane are 22.22%, 17.80%, 26.41%, respectively. Moreover, according to molecular structures of these organic compounds, formation mechanisms of major liquid products from dimethyl ether were analyzed and deduced. Reactants are first ionized and decomposed into many smaller species, and then these species combined freely into all kinds of organic compounds. This analysis method benefits to directing the next step in experiment and possible industrialization.

[Keywords] dielectric barrier discharge; plasma; dimethyl ether; liquid product; gas chromatography; mass spectrometry; analysis

二甲醚的生产已经实现了工业化,工艺条件十分成熟,现在越来越多的研究者关注二甲醚下游产品的开发。在介质阻挡放电(DBD)等离子体作用下,二甲醚可以直接转化为多种具有特定性能、高附加值的有机化合物,如乙二醇、二甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷等^[1-6];而在其他条件下,很难一步合成这些化合物,并且对设备的要求很高,工艺条件较复

杂^[7-10]。将DBD等离子体技术应用于二甲醚的转

[收稿日期] 2008-02-09;[修改稿日期] 2008-03-25。

[作者简介] 严义刚(1984—),男,湖北省洪湖市人,硕士生,电邮 yanyigang43@163.com。联系人:王保伟,电话 022-27402944,电邮 wangbw@tju.edu.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20606023);国家自然科学基金金重大项目(20490203)。

化中,为合成这些有机化合物提供了一条新的路径。

在 DBD 等离子体作用下,二甲醚转化生成的液相产物组成复杂,目前对该液相产物详细的定性和定量分析未见报道。气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪可以定性、定量地分析液相产物^[11-13]。

本工作采用 GC-MS 法,对 DBD 等离子体作用下二甲醚转化生成的液相产物进行了分析,建立了简单、快速的分析方法;并推断出在 DBD 等离子体作用下,二甲醚转化的反应机理。

1 实验部分

1.1 仪器

美国安捷伦公司 Agilent 6890N-5975 型气相色谱-质谱联用仪。

1.2 分析条件

GC 分析条件:毛细管色谱柱为 PH-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 型(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);气化温度 280 ℃;高纯氮气为载气;柱前压 24.2 kPa;分流进样,分流比为 100:1;柱流量 0.7 mL/min;色谱柱采用程序升温:起始温度 40 ℃,保留 3 min,以 10 ℃/min 的升温速率升至 200 ℃,保留 3 min。

MS 分析条件:离子源为 EI,电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃;扫描范围 $m/z = 14 \sim 300$;进样量 0.2 μL。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

采用 1.2 节的分析条件可将二甲醚转化生成的主要液相产物全部分离,且分离效果较好。液相产物的总离子流图见图 1。由图 1 可见,该液相产物的成分复杂。采用谱库联机自动检索并与标准谱图进行对比,得到了液相产物的组成及含量,结果见表 1。由表 1 可见,液相产物中包含醇类、醛类及一些含有甲氧基的有机化合物共 22 种,其中甲醇、甲醛和 1,2-二甲氧基乙烷的含量较高,质量分数分别达到 22.22%,17.80%,26.41%。

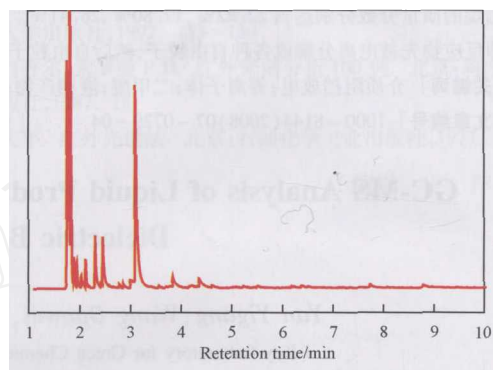


图 1 DBD 等离子体作用下二甲醚转化生成的液相产物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of liquid products obtained by conversion of dimethyl ether under dielectric barrier discharge plasma.

表 1 液相产物的组成及含量

Table 1 Chemical components and contents of the liquid products

No.	Compound	Retention time/min	m/z	Mass fraction, %
1	Formaldehyde	1.748	29	17.80
2	Dimethyl ether	1.780	15, 29, 45	6.50
3	Methyl alcohol	1.813	15, 31	22.22
4	Methoxy ethane	1.872	15, 29, 45, 60	2.16
5	Ethyl alcohol	1.931	15, 31, 45	2.07
6	Propanal	2.022	15, 29, 42, 58	1.30
7	Dimethoxy methane	2.108	15, 29, 45, 59, 75	2.03
8	1,2-Ethanediol	2.297	15, 31, 43, 62	4.51
9	1-Methoxy-2-methyl propane	2.409	15, 29, 45, 57, 73, 88	0.34
10	Methoxy acetaldehyde	2.448	29, 45, 59, 74	4.95
11	1-Methoxy butane	2.762	15, 29, 45, 59, 71, 88	0.37
12	2-Methoxy-1-propanol	2.847	15, 31, 43, 59, 74	0.48
13	2-Methoxy-ethanol	2.991	15, 29, 45, 58, 76	1.18
14	1-Methoxy-2-propanol	3.050	15, 31, 45, 59, 75, 90	0.56
15	1,2-Dimethoxy ethane	3.089	15, 29, 45, 60, 75, 90	26.41
16	1-Methoxy-2-methyl butane	3.541	29, 45, 57, 70, 85, 102	0.27
17	3-Methoxy-2-butanol	3.829	15, 29, 45, 59, 71, 89, 104	2.21
18	1-Methoxy pentane	4.195	33, 45, 57, 70, 87, 102	0.78
19	Ether	4.346	15, 31, 45, 59, 74	2.16
20	1,3-Dimethoxy propane	4.588	29, 45, 57, 72, 89, 103	0.56
21	1,2,3-Trimethoxy propane	7.716	29, 45, 59, 71, 89, 102	0.72
22	1,1'-Oxybis(2-methoxy) ethane	8.770	15, 29, 45, 59, 75, 89, 102	0.42

Indexed by mass spectrum bank, similarity is more than 95%.

2.2 组分结构的解析

以1,2-二甲氧基乙烷为例,分析液相产物中该物质的结构。

采用GC-MS联机检测,将得到的各组分的

MS谱图经过计算机谱库检索,确定保留时间为3.089 min的组分为1,2-二甲氧基乙烷,将其MS谱图和谱库中对应的MS谱图进行对比,结果见图2。

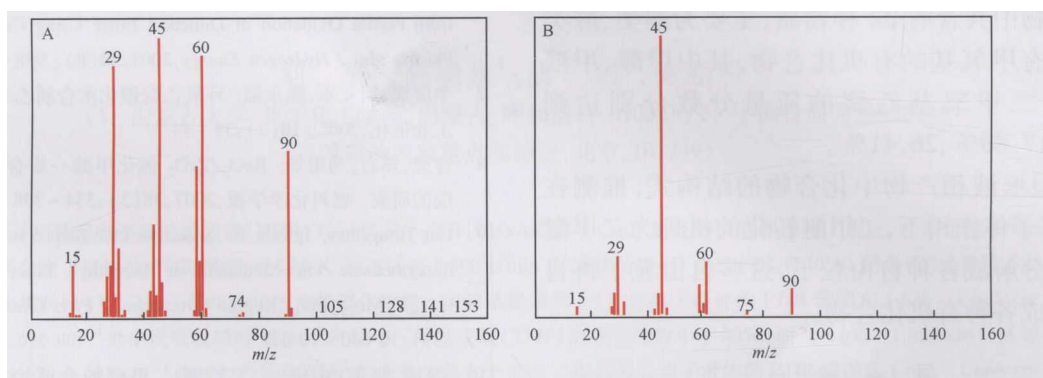
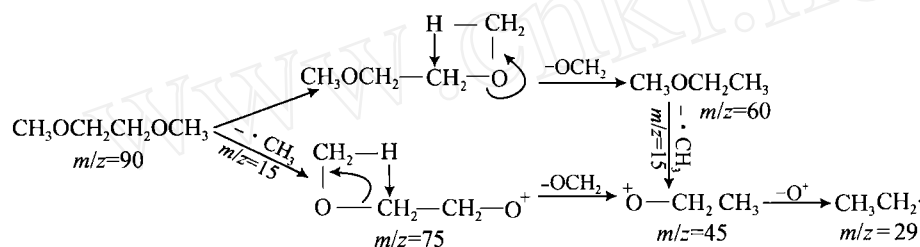


图2 保留时间为3.089 min组分的MS谱图(A)与谱库中1,2-二甲氧基乙烷标准MS谱图(B)的对比

Fig. 2 Comparison between MS of the component (retention time 3.089 min) (A) and standard MS of 1,2-dimethoxy ethane(B).

由图2可见,保留时间为3.089 min的组分的分子离子峰为 $m/z=90$,符合1,2-二甲氧基乙烷的

相对分子质量。根据有机质谱解析原理^[14],该化合物可能发生如下断裂从而产生相应的碎片离子:

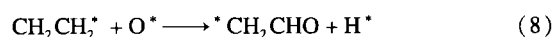
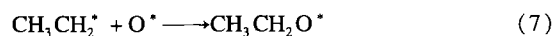
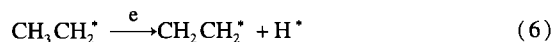
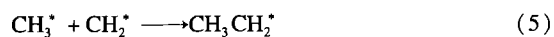
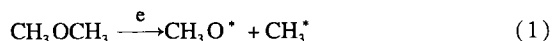


这些碎片离子峰在MS谱图中均出现过,由此可推断该化合物为1,2-二甲氧基乙烷。

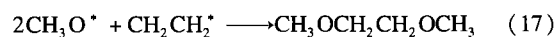
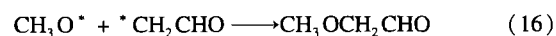
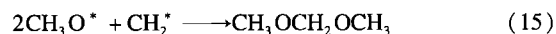
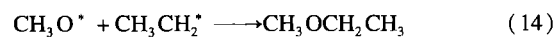
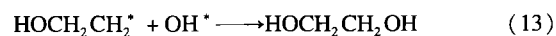
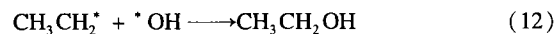
2.3 反应机理

由上述结果可见,在DBD等离子体作用下,二甲醚转化生成的液相产物中大部分是含有甲氧基的化合物,还有部分为醇类、醛类物质,故推测二甲醚转化的反应机理为两步。

(1)由二甲醚电离分解成各种自由粒子,如 H^+ , O^+ , OH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_3O^+ , CH_3CH_2^+ , CH_2CH_2^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$, $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等。



(2) 这些自由粒子自由组合成各种有机化合物。



在实际反应过程中,上述两步反应是同时进行的,即一些粒子在被电离的同时,另一些粒子相互碰撞结合成各种有机化合物;即使是刚合成的新有机化合物也有可能立即被电离生成新的粒子,而这些新的粒子又参与到新的化合反应中去。正是由于二甲醚被电离生成了各种各样的粒子,而这些粒子又能重新自由组合,所以生成的液相产物的组分非常复杂。

3 结论

(1) 采用 GC-MS 法定性、定量分析了 DBD 等离子体作用下二甲醚转化生成的液相产物的组成, 该液相产物中共含有 22 种物质, 主要为醇类、醛类及一些含有甲氧基的有机化合物, 其中甲醇、甲醛和 1,2-二甲氧基乙烷的质量分数分别达到 22.22%, 17.80%, 26.41%。

(2) 根据液相产物中化合物的结构式, 推测在 DBD 等离子体作用下, 二甲醚转化的机理为二甲醚先被电离分解成各种自由粒子, 这些自由粒子再自由组合生成各种有机化合物。

参 考 文 献

- 1 于开录, 刘昌俊, 张月萍. 二甲醚的制备与下游产品开发研究进展. 天然气与石油, 2000, 18(4): 20~24
- 2 孙明, 于林, 孙长勇等. 二甲醚的应用及下游产品开发. 精细化工, 2003, 20(11): 695~699
- 3 Wang Yu, Liu Changjun, Zhang Yueping. Conversion from Dimethyl Ether to Dimethoxy Methane and Dimethoxy Ethane Using Dielectric-Barrier Discharge Plasma. Plasma Sci Technol, 2005, 7(3): 2 839~2 841
- 4 Wang Yu, Liu Changjun. Plasma Methane Conversion in the Presence of Dimethyl Ether Using Dielectric-Barrier Discharge. Energy Fuels, 2005, 19(3): 877~881
- 5 Jiang Tao, Liu Changjun, Rao Mingfa, et al. A Novel Synthesis of Diesel Fuel Additives from Dimethyl Ether Using Dielectric Barrier Discharges. Fuel Process Technol, 2001, 73(2): 143~152
- 6 Zou Jijun, Zhang Yueping, Liu Changjun. Hydrogen Production from Partial Oxidation of Dimethyl Ether Using Corona Discharge Plasma. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(8): 958~964
- 7 李应成, 何文军, 陈永福. 环氧乙烷催化水合制乙二醇研究进展. 工业催化, 2002, 10(2): 38~44
- 8 曹虎, 郑岩, 马珺等. $\text{ReO}_3/\text{ZrO}_2$ 催化甲醇一步合成二甲氧基甲烷的研究. 燃料化学学报, 2007, 35(3): 334~338
- 9 Liu Hongchao, Iglesia E. Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on $\text{H}_{3+n}\text{V}_n\text{Mo}_{12-n}\text{PO}_{40}$ Keggin Structures. J Phys Chem B, 2003, 107(39): 10 840~10 847
- 10 葛欣, 张英, 沈俭. 乙二醇二甲醚的合成途径. 化学试剂, 1997, 19(3): 150~153
- 11 符迈进, 朱京科, 王军娟. 气相色谱-质谱联用法对三乙基硼合成反应副产物的研究. 分析化学, 2007, 35(2): 263~267
- 12 王胜平, 李振花, 马新宾等. 苯酚和草酸二甲酯酯交换合成碳酸二苯酯反应产物的气相色谱-质谱分析. 分析化学, 2002, 30(2): 829~832
- 13 李继文, 王川. 气相色谱法测定仲丁醇的纯度及杂质含量. 石油化工, 2006, 35(6): 587~590
- 14 陈耀祖, 涂亚平. 有机质谱原理及应用. 北京: 科学出版社, 2001. 134~141

(编辑 李明辉)

· 最新专利文摘 ·

一种由环己烷制备环己酮、环己醇的方法

该专利涉及一种由环己烷氧化制备环己酮、环己醇的方法。在多级串连釜中, 用含分子氧的气体氧化环己烷生成含环己基的过氧化物、环己醇、环己酮的混合液, 混合液经分解、水洗、皂化、精馏处理得到环己酮、环己醇。该方法的特点在于氧化过程中采用的含分子氧的气体中的氧浓度逐釜增加, 含分子氧的气体中氧含量为 20%~50%, 反应温度为 130~200℃, 压力为 0.5~3.0 MPa, 环己烷的停留时间为 5~120 min。/CN 101161612, 2008-04-16

一种 Mn-Ag 双活性组分脱氧剂及其制备方法和应用

该专利涉及一种用于烯烃脱氧的 Mn-Ag 双活性组分脱氧剂及其制备方法和应用。该脱氧剂以 Mn_3O_4 为主要活性组分, 还含有少量的 Ag_2O 。在 Ag_2O 的作用下, Mn_3O_4 还原成具有脱氧活性的 MnO 的温度降低, 时间缩短。该脱氧剂以铝酸钙为载体, 不需添加其他黏合剂, 提高了脱氧剂活性组分的含量和脱氧容量, 并具有极高的抗压碎强度。该脱氧剂可在 80~160℃ 下还原再生, 室温下将乙烯、丙烯等中的微量氧净化至 5×10^{-8} 以下。将该脱氧剂用于聚烯烃工业生产中, 可

延长脱氧剂再生周期, 避免聚合催化剂中毒, 降低生产成本, 具有明显的经济效益。/CN 101165030, 2008-04-23

一种钴基 F-T 合成催化剂及其制备方法

该专利涉及一种钴基 F-T 合成催化剂及其制备方法。该催化剂含有有效量的钴金属组分和载体, 用含有钴金属组分的溶液浸渍载体的方法制备。在浸渍过程中, $V_L/V_C = 0.01 \sim 0.99$, 式中, V_L 为浸渍液体积, V_C 为载体的孔体积。该催化剂在保持较高反应活性的同时具有更好的 C_5^+ 选择性。/CN 101134164, 2008-03-05

一种选择加氢脱除轻汽油中二烯烃的催化剂

该专利涉及一种选择加氢脱除轻汽油中二烯烃的催化剂。该催化剂为一种非完整萤石结构的掺杂二价金属氧化铈的复合氧化物, 可用于 C_{3-6} 馏分轻汽油的加氢精制, 具有抗硫、抗氮化合物的特点。在 40~70℃、1.0~3.0 MPa、 H_2 与油体积比 100~700、液态空速 0.5~4.0 h^{-1} 的条件下, 该催化剂催化轻汽油进行选择加氢, 二烯烃的脱除率大于 94%。/CN 101164691, 2008-04-23