

分析测试

色谱法测定异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质

李继文, 冯钰安

(上海石油化工研究院标准化室, 上海 201208)

[摘要] 采用 CP- Porabond Q PLOT($\phi 0.32\text{ mm} \times 25\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$)毛细管色谱柱对异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质进行了气相色谱方法研究。结果表明, 该色谱柱能很好地分离异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质; 使用液相进样阀液态直接进样保证了试样的代表性。该方法是一种快速、准确、安全地分析异丁烯中二甲醚等含氧化合物杂质的方法。

[关键词] 气相色谱; 异丁烯; 二甲醚; 甲基叔丁基醚; 甲醇; 叔丁醇; 液相进样

[文章编号] 1000-8144(2004)01-0065-03 [中图分类号] TE 622.14 [文献标识码] A

异丁烯是 C_4 烯烃的重要组成部分之一, 主要用作生产丁基橡胶、聚丁烯、烷基酚、甲基叔丁基醚和甲基丙烯酸甲酯等的原料, 其中丁基橡胶是重要的军工材料, 甲基叔丁基醚是无铅汽油的主要添加剂^[1,2]。随着石油化工的快速发展, 异丁烯的应用越来越受到重视。

异丁烯的工业生产路线主要有硫酸萃取法、树脂法(叔丁醇合成和分解法)、醚化法(甲基叔丁基醚合成和分解法)等。目前国内主要采用醚化法生产路线, 硫酸萃取法、树脂法已被淘汰。异丁烯产品中杂质的种类和含量与生产工艺密切相关, 除了烃类杂质外, 早期采用硫酸萃取法和树脂法生产的异丁烯中主要含有 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 醇类杂质, 而采用醚化法生产的异丁烯产品主要含有二甲醚(DME)、甲基叔丁基醚(MTBE)、甲醇及叔丁醇等杂质。对于异丁烯中的含氧化合物分析, 分离 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 醇类较为容易^[3], 而分离二甲醚却较为困难。因为二甲醚的极性很弱, 即使采用强极性的色谱柱如 1, 2, 3-三(2-氰乙氧基)丙烷(简称 TCEP)也不能把二甲醚分离出来, 所以二甲醚的分离是一大难题。国内尚未见有这方面的报道。异丁烯的用途不同, 对含氧化合物杂质的控制要求差别很大, 也给分离和定量分析带来困难。

此外, 异丁烯属易液化轻质烯烃。通常采用的汽化后气相进样容易导致轻组分和重组分失真, 分析结果不易准确。如果采用耐压注射器进样, 不仅操作烦琐, 而且存在安全隐患。故目前国际上推荐使用液相进样阀的直接液态进样作为该类试样的首选进样方式^[4,5], 但国内目前尚未得到广泛应用。因此, 建立一种快速、准确、安全的分析方法对于异

丁烯生产企业极为重要。

本研究在对多种色谱柱进行实验的基础上, 选用 CP- Porabond Q PLOT($\phi 0.32\text{ mm} \times 25\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$)毛细管色谱柱分析异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质, 各杂质均获得了很好的分离, 定量分析的准确性和重复性良好, 为异丁烯生产企业提供了一种快速、准确、安全的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器条件

HP6890 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器, CP- Porabond Q PLOT($\phi 0.32\text{ mm} \times 25\text{ m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$)毛细管色谱柱, 液相进样阀: 美国 Rheodyne-7413(1 μL 定量管)。进样口汽化温度 150 $^\circ\text{C}$, 载气(N_2)流量 1.5 ml/min。柱温 100 $^\circ\text{C}$, 保持 4 min, 升温速率 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 最终温度 180 $^\circ\text{C}$, 保持 5 min。检测器温度 250 $^\circ\text{C}$, H_2 流量 40 ml/min, 空气流量 450 ml/min, 尾吹气(N_2)流量 20 ml/min。分流比 30/1, 进样体积 1 μL 。

1.2 标样制备

标样用质量法配制, 标样的含量根据实际生产情况配制高低两种。标样中含氧化合物的质量分数见表 1。标样 I、II 分别用作低、高两种试样的外标标样, 标样 III、IV 分别用作精密度和准确度实验标样。

1.3 实际试样测试

分别选取两种不同用途的异丁烯产品 a 和 b 进行测试。产品 a 属于高纯异丁烯, 杂质含量很低; 产

[收稿日期] 2003-07-08; [修改稿日期] 2003-08-25。

[作者简介] 李继文(1974-), 男, 湖北省麻城市人, 硕士, 工程师, 电话 021-68462197-6302, 电邮 lijwen@eyou.com。

品 b 中的杂质含量较高。产品 a、b 分别用外标法进行定量分析。

表 1 标样中含氧化合物的质量分数, mg/kg

Table 1 Contents of oxygenated compounds in standard samples, mg/kg

Oxygenated compounds	I	II	III	IV
M ethanol	9.20	954.2	—	992.2
DME	9.80	1 002.7	10.7	1 054.3
MTBE	18.6	1 886.1	20.3	2 004.9
tert- Butyl alcohol	9.53	945.0	10.4	1 028.0

2 结果与讨论

2.1 进样方式的选择

分析 C₄ 等易液化的试样, 进样方式一直是一大难点。液相进样阀液态直接进样与气相进样相比, 不仅避免了汽化过程中存在的不确定因素, 而且操作简便, 安全可靠, 做到“保真”进样。因而使用液相进样阀液态直接进样具有很大的优越性。

液相进样装置示意图见图 1。如图 1 所示, 只需将采样钢瓶直接连接于进样阀即可进样。异丁烯在 20 °C 时的饱和蒸气压为 257 kPa, 因而开启钢瓶出口阀, 异丁烯即可依靠自身压力流经定量管从放空管流出。因为钢瓶和放空管之间的压力差过小易导致异丁烯汽化, 进样过程中容易带入气泡, 所以在放空管一端需要加一段毛细管以增大阻力, 防止异丁烯汽化, 待放空管一端有稳定的液体流出时才能操作进样阀进样。金属过滤器中的不锈钢烧结砂芯的孔径为 2~4 μm, 以滤除试样中可能存在的机械杂质, 保护进样阀。

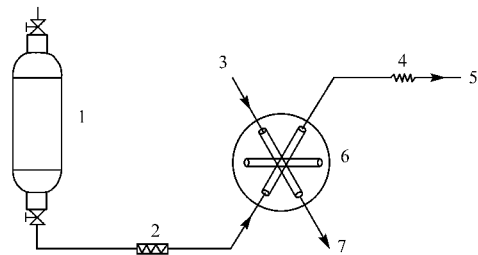


图 1 液相进样装置示意图

Fig. 1 The injection device of liquid-phase sample.

1. Sample cylinder; 2. Metal filter; 3. Carrier gas; 4. Capillary;
5. Vent; 6. Injection valve; 7. Column

2.2 色谱柱及分析条件的选择

异丁烯中含氧化合物的分离, 就甲醇等强极性醇类而言, 采用中等极性的 PEG 20M 毛细管色谱柱即可分离, 也比较容易避免异丁烯中的烃类杂质对其产生干扰。但极性色谱柱(包括 TCEP 毛细管色谱柱)不能解决二甲醚的分离问题。二甲醚的沸

点低, 为-24.6 °C, 结构对称, 极性很弱, 因此采用极性色谱柱很难将二甲醚从异丁烯中分离出来。我们尝试采用甲基硅酮非极性毛细管色谱柱分离(利用沸点差异), 发现烃类杂质干扰严重。最后我们采用 CP-Porabond Q PLOT 毛细管色谱柱, 获得了良好的分离效果。图 2 是实际试样 a 的分离色谱图。从图 2 可以看出, 二甲醚及其它含氧化合物杂质均完全分离。经验证, 异丁烯中可能存在的其它烃类杂质如丙烷、丙烯及其它 C₄、C₅ 烃类杂质没有干扰作用。采用 1.1 节的仪器条件, 分析周期较短, 为生产企业快速分析提供了便利。

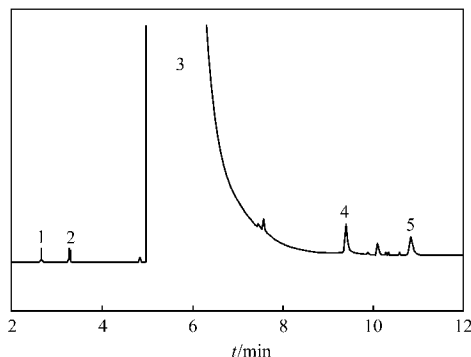


图 2 异丁烯试样 a 的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of isobutene sample a

1. M ethanol; 2. DME; 3. Isobutene; 4. tert- Butyl alcohol; 5. MTBE

2.3 检出限

为了确定该分析方法对二甲醚等含氧化合物的检出限, 对标准试样 I 进行分析, 得到了分流比为 30/1 时的色谱峰高及峰面积。以色谱峰高度是基线噪声的两倍作为标准计算检出限, 甲醇的检出限低于 5 mg/kg; 二甲醚及其它含氧化合物的检出限低于 2 mg/kg。

2.4 精密度和准确度实验

将标样 III、IV 重复分析 5 次, 分别采用标样 I、II 作外标标样进行定量分析, 以此计算相对标准偏差(RSD)和回收率, 确定该分析方法的精密度和准确度, 定量分析结果见表 2。由表 2 可见, 标样重复测定 5 次的 RSD 值均小于 3%, 说明该方法的精密度良好。与配制的试样含量(见表 1)比较可以看出, 回收率在 97%~102% 之间, 相对误差均小于 3%, 准确度良好。

2.5 实际试样测定

用该方法对实际生产的异丁烯试样 a 和 b 进行了分析, 并分别用外标法进行定量分析。试样 a 的色谱图见图 2。两次平行测定结果见表 3。由此可见, 该方法的重复性良好。

表 2 标准试样精密度和准确度结果($n=5$)
Table 2 Experimental data on precision and recovery of
standard samples ($n=5$)

Sample	Compound	Average/ mg•kg ⁻¹	RSD, %	Recovery, %
III	Methanol	—	—	—
	DME	10. 4	1. 73	97. 2
	MT BE	20. 4	1. 70	100. 5
	tert- Butyl alcohol	10. 1	1. 78	97. 1
IV	Methanol	978	1. 41	98. 6
	DME	1 043	0. 25	98. 9
	MT BE	2 008	1. 67	100. 2
	tert- Butyl alcohol	998	1. 04	97. 1

表 3 实际试样 a、b 的测定结果
Table 3 Experimental data of sample a and b

Sample	Compound	Measured value/ mg•kg ⁻¹	Average/ mg•kg ⁻¹
a	Methanol	13. 1, 12. 9	13. 0
	DME	10. 3, 10. 6	10. 5
	MT BE	20. 0, 20. 2	20. 1
	tert- Butyl alcohol	10. 3, 9. 9	10. 1
b	Methanol	1 181. 2, 1 189. 9	1 185. 6
	DME	5 394. 4, 5 475. 0	5 434. 7
	MT BE	202. 8, 202. 5	202. 7
	tert- Butyl alcohol	—	—

3 结论

(1)采用 CP- Porabond Q PLOT 毛细管色谱柱分析异丁烯中的二甲醚等含氧化合物杂质, 不仅分离效果良好, 而且分析周期短, 为生产企业提供了一种快速、准确、安全的分析方法。
(2)采用液相进样阀液态直接进样能够达到“ 保真进样” 的要求, 保证了分析结果的准确性和重复性, 对于分析 C₄ 烃类及类似试样具有很好的应用推广价值。

参 考 文 献

1 焦宁宁, 郝爱. 异丁烯生产技术最新进展. 石化技术, 1995, 2(3): 194~ 199
2 周少良. 异丁烯的开发与应用. 上海石化, 1996, 21(2): 37~ 41
3 SH/T 1483- 92, 工业用异丁烯中含氧化合物的测定气相色谱法.
4 ISO7941- 1988, Commercial Propane and Butane- Analysis by Gas Chromatography.
5 ASTM D4424- 90(1995), Standard Test Method for Butylene Analysis by Gas Chromatography.

Determination of DME and Other Oxygenated Compounds in Isobutene
by Gas Chromatography

Li Jiwen, Feng Yu'an

(Standardlization Department, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

[Abstract] A method for the determination of dimethylether (DME), methanol, methyl tert - butyl ether (MTBE) and tert - butyl alcohol in isobutene was investigated. The chromatogram obtained with a capillary column CP- Porabond Q PLOT ($\varnothing$ 0.32 mm $\times$ 25 m $\times$ 5 μ m) showed that these oxygenated compounds were well separated and their contents in isobutene could be easily and quantitatively determined. The liquid- phase sample injection valve ensured the sampling reproducibility. The method provided was rapid, accurate and reliable for the use in isobutene related chemical plants.
[Keywords] gas chromatography; isobutene; DME; methanol; MTBE; tert- butyl alcohol; liquid- phase inlet
(编辑 李明辉)

• 最新专利文摘 •

一种纳米结构二氧化钛光催化涂层的制备方法
该发明公开了一种纳米结构二氧化钛光催化涂层的制备方法, 涉及化工、环境和材料加工领域, 以含钛的有机盐、无机盐、纳米粉末、纳米非晶无定形钛化合物为原料, 采用液体热喷涂法, 在基体上制备纳米结构 TiO₂ 光催化涂层。该方法制备的 TiO₂ 涂层具有优越的光催化性能。其工艺简

单、生产成本低廉、可控性好、对基体影响小。该方法将有效简化纳米结构二氧化钛光催化涂层的制备工艺, 降低其制造成本, 尤其是在制备纳米结构涂层时实现了一次性成形, 可以不需纳米结构粉末原料。在液体热喷涂中, 基体的温度可以控制在 100 ℃ 以下, 对基体的性能没有不良影响。
/CN 1450123A, 2003- 10- 22