



使用 Agilent J&W PoraBOND Q PT GC/FID 和 GC/MSD 分析混合物 C4 烃化合物流中的氧化物

应用简报

能源与燃料

作者

Mingji Cao 和 Zhaoxia Liu
上海 SECCO 石油化工有限责任公司
中国 上海 上海化工园区南
银河路 557 号 201507

Yun Zou
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

即使是痕量氧化物也会导致催化剂中毒，所以在丙烯生产中，控制混合物 C4 流中氧化物的含量非常重要。本应用简报报导了使用带 GC/FID 和 GC/MS 检测器的 Agilent J&W PoraBOND Q PT 柱分析混合物 C4 流中的痕量氧化物的方法。GC/MS 的辅助定性和定量分析可实现更为有效且可靠的过程控制。

引言

混合物 C4 原料流是蒸汽裂解过程的共产物 [1]，其中包含丁二烯、丁烯和丁烷。C4 烃类化合物是生产工业化学品、橡胶和塑料的原料。由于存在有害杂质，所以只能从 C4 流中提取出一小部分有价值的成分，进一步加工成有用的产品。而剩余的大部分混合物 C4 流副产物只能被烧掉，或者作为低质量、低价值的添加剂。混合物 C4 流产率的最大化是大多数石化公司的主要目标。将 C4 流加工成增值产品的关键是对杂质进行精确监测。

基于 2-丁烯和乙烯歧化作用机理 [2] 的丙烯生产工艺, 是提高 C4 混合物化学利用价值的有效途径之一。先进的生产技术因其良好的经济效益而得到完善。该技术可以利用包括蒸汽裂解产生的混合物 C4、MTBE 转化或丁二烯提取后的残余液 C4 混合物 [3] 在内的各种 C4 流。将新的 C4 加入循环 C4 中, 并与乙烯混合, 然后送入保护床去除混合物中的杂质。对包括二甲基乙醚 (DME)、甲醇 (MeOH)、乙醇 (EtOH)、甲基叔丁醚 (MTBE) 和乙基叔丁醚 (ETBE) 在内的氧化物杂质进行全面监测至关重要, 因为痕量氧化物会导致催化剂中毒、反应终止或产率降低 [4]。

Agilent Lowox 或 GS-OxyPLOT GC 柱是专为复杂基质中 mg/L 或 µg/L 级氧化物的准确分析而设计 [5,6] 的。已成功地通过 GC/FID 分析来控制产品质量。但是对于过程控制而言, 来自各种渠道的混合物 C4 原料流基质有时相当复杂, 这会干扰 GC/FID 对某些氧化物的定量分析。虽然 GC/MS 分析可以提供更多的鉴别可能性, 但因其填料层的机械稳定性较差, 所以很少与 PLOT 柱联合使用。在本应用简报中, 我们采用 Agilent J&W PoraBOND Q PT 柱, 通过 GC/FID 和 GC/MS 分析混合物 C4 流中的氧化物来进行过程控制。PoraBOND Q PT 柱的两端带有一体式的填料阱, 与常规 PLOT 柱相比具有更高的稳定性, 可以放心进行 MS 检测 [7]。

实验

分析使用配置了火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 7890 系列气相色谱仪, 以及联用了 Agilent 5973 系列 GC/MSD 的 7890 系列气相色谱。

GC/FID 条件

色谱柱: Agilent J&W PoraBOND Q PT, 30 m × 0.32 mm, 5 µm (部件号 CP7351PT)
 样品: 混合物 C4 中氧化物, 50-100 mg/L
 载气: 氮气, 恒流模式, 35 cm/s, 45 °C
 柱温: 45-90 °C, 升温速率 6 °C/min, 90-240 °C, 升温速率 15 °C/min, 240 °C, 维持 10 min
 进样: 200 °C, 分流比 30:1, 200 µL 气体取样阀
 检测器: FID, 250 °C
 气相色谱仪: Agilent 7890A 系列

GC/MSD 条件

色谱柱: Agilent J&W PoraBOND Q PT, 30 m × 0.32 mm, 5 µm (部件号 CP7351PT)
 载气: 氮气, 恒流模式, 39 cm/s, 48 °C
 柱温: 48-90 °C, 升温速率 6 °C/min, 90-240 °C, 升温速率 15 °C/min, 240 °C, 维持 10 min
 进样: 200 °C, 分流比 5:1, 200 µL 气体取样阀
 气相色谱仪: Agilent 7890A 系列气相色谱仪
 MS: EI, 扫描/SIM
 传输管线: 280 °C
 MS 温度: 230 °C (离子源), 150 °C (四极杆)
 扫描模式: 质量范围 (10-200 amu)
 SIM 模式: 见表 1

表 1. 目标氧化物的典型定量离子

序号	化合物	CAS 号	分子式	目标离子
1	甲醇	67-56-1	CH ₄ O	31
2	二甲基乙醚	115-10-6	C ₂ H ₆ O	45
3	乙醇	64-17-5	C ₂ H ₆ O	31
4	甲基叔丁基醚	1634-04-4	C ₅ H ₁₂ O	73
5	乙基叔丁基醚	637-92-3	C ₆ H ₁₄ O	59

结果和讨论

通常，GS-OxyPLOT 和 Lowox 等极高性的固定相被用来分离轻烃中的氧化物，氧化物正好在 C4 烃类基质化合物的后面出峰。可对这些低含量组分进行测定。

然而，某些混合物 C4 流中存在的二聚物或高聚物可能影响 GC-FID 对 DME 的定量。对 DME 的监测在丙烯生产周期中非常重要。这里讨论了两个方法。一种方法是挑选一根选择性色谱柱将氧化物从烃类中无干扰洗脱。

图 1 显示烃类在 PoraBOND Q PT 柱上按照碳数被分离；二聚物，如 C8 可与 C4 完全分开。目标氧化物，包括 DME、甲醇、乙醇、MTBE 和 ETBE 与烃类之间也获得了良好的分离度。图 2 是重叠色谱图。在混合物 C4 流中，C3 烃类化合物的含量通常不是很高，即使 C3 烃类化合物的含量达到 80%，也不会干扰 DME 的定性和定量测定。DME 可以与 C3 和 C4 烃类化合物完全分离。

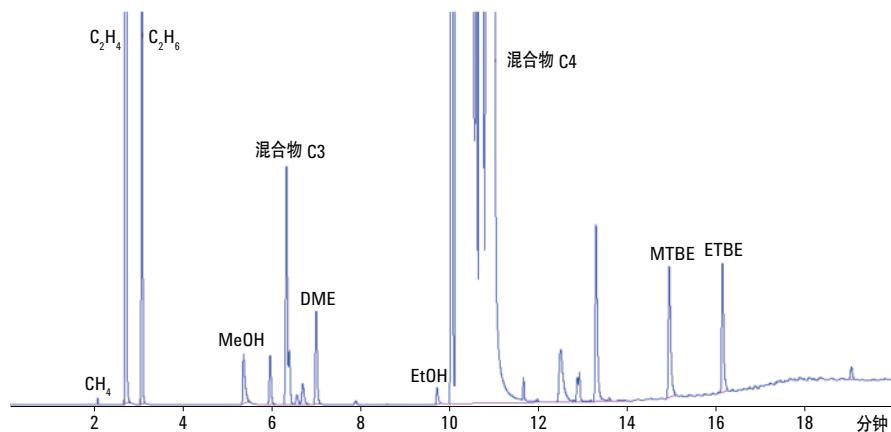


图 1. 使用 Agilent GC/FID 系统和 Agilent J&W PoraBOND Q PT 柱分析来自醚化工艺混合物 C4 流所得到的色谱图

另一个解决方案是使用高灵敏度和选择性的 GC/MS 达到鉴别目的，以此避免烃类化合物的检测干扰。GC/MS 是进一步定性和定量研究混合物 C4 流的有用工具。但是，传统的 PLOT 柱很少用于 GC/MS 分析，主要是因为该固定相层的机械稳定性不好，可能导致填料流失。而新型 PoraBOND Q PT 柱在柱两端采用了一体式填料阱技术，消除了填料流失问题。这项技术将 PLOT 柱的应用扩展到 MS 领域。

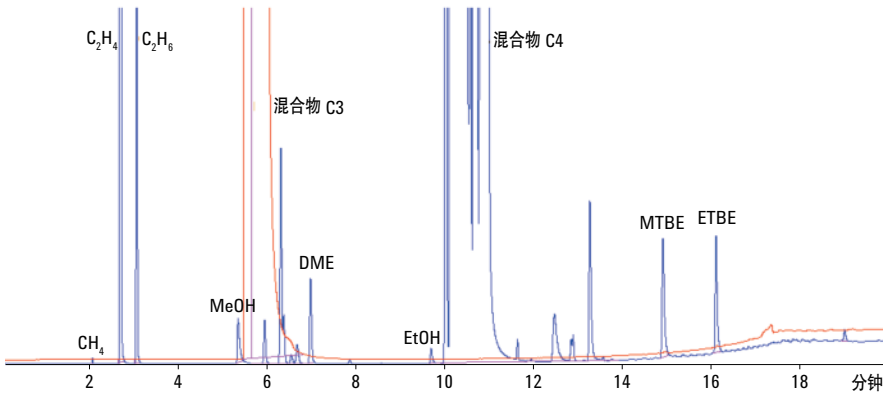


图 2. 使用 Agilent GC/FID 系统和 Agilent J&W PoraBOND Q PT 柱分析来自醚化工艺混合物 C4 流和 80% C3 烃化合物所得到的重叠色谱图

在 C4 流常规分析和未知物进一步鉴别或确证的过程控制中，GC/MS 是一种便捷而重要的工具。图 3 显示了来自 MTBE 的残余液 C4 混合物的总离子色谱图。在一次分析中采用 SIM/扫描同步模式，用高灵敏度 SIM 模式监测目标离子，同时获取可进行谱库检索的扫描数据。在 SIM 模式中，本方法可以消除开孔器和烃类化合物的干扰，以实现目标氧化物的 MS 鉴定和可靠分析。

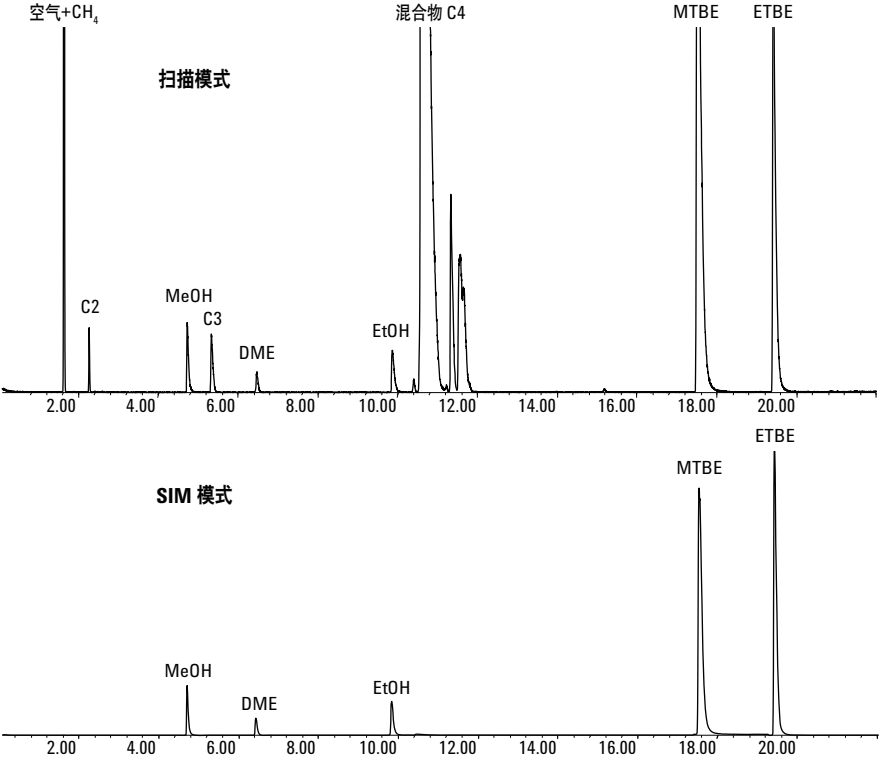


图 3. 使用 Agilent GC/MS 系统和 Agilent J&W PoraBOND Q PT 柱同时扫描（上）和 SIM（下）分析 MTBE 的残余液 C4 混合物

结论

本应用简报介绍了在丙烯生产中作为原料的 C4 流混合物中氧化物的分析。实验表明，采用 PoraBOND Q PT 柱和一体式填料阱技术，适用于具有挑战性的 C4 基质中目标氧化物的定量 MS 检测。与标准的 GC/FID 法相比，使用 GC/MS 进行定性和定量分析可以去除干扰基质。使过程监测或常规分析得到更加可靠的数据，为将低价值的 C4 流转化为更高价值的产品带来了机会。

致谢

感谢安捷伦科技公司 Chunxiao Wang 提供的技术支持。

参考文献

1. A. Beckmann, F. Nierlich, T. Pöpken, D. Reusch, C. von Scala, A. Tuchlenski. *Chem. Eng. Sci.* 57, 1525 (2002).
2. D. S. Maisel, D.D. Boesiger. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons (2010).
3. Y.-j. Zhang, J. Liu. *Chem. Ind.* 29, 32 (2011).
4. C. Changjun, S. Hui, Y. Xiaohong, L. Lei. *Chin. J. Chrom.* 24, 419 (2006).
5. Anon, “色谱和光谱产品目录”，2011-2012。安捷伦科技公司，出版号 5990-6674CHCN (2011)。
6. Anon, Agilent J&W GS-OxyPLOT Capillary GC Columns (Agilent J&W GS-OxyPLOT 毛细管 GC 色谱柱)。安捷伦科技公司，出版号 5989-6489EN (2007)。
7. Anon, “避免气相色谱发生多孔层开管柱颗粒脱落”。安捷伦科技公司，出版号 5991-1174CHCN (2012)。

如需更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
中国印制
2012 年 12 月 6 日
5991-1549CHCN



Agilent Technologies