

煤基混合碳五的精准分析及综合利用

张雅欣*

(国能包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要:建立了煤基混合碳五烃类组分的气相色谱分析方法,对影响分离的色谱条件进行优化,采用质谱结合文献的方式定性各组分,并采用标样对部分组分进行了验证。在此基础上采用面积归一化法进行了定量分析,形成了煤基混合碳五全组分精准分析方法。借鉴裂解碳五的综合利用技术,针对煤基混合碳五的特点,对其馏分的综合利用进行了探讨。

关键词:煤基混合碳五;MTO;气相色谱;甲基叔戊基醚

中图分类号:TQ207

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0244-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.045

Accurate analysis and comprehensive utilization of coal-based mixed C₅ fractions

ZHANG Ya-xin*

(China Energy Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China)

Abstract: A gas chromatographic method is established for the analysis of coal-based C₅ hydrocarbon components. The chromatographic conditions affecting the separation are optimized, and the components are identified by means of mass spectrometry combined with literature method. The analysis of some components is verified through analyzing standard samples. On this basis, the area normalization method is employed to quantitatively analyze coal-based C₅ hydrocarbon components, forming a precise analysis method for all components of coal based mixed C₅ fractions. Drawing on the comprehensive utilization technology of cracking C₅ fractions, the comprehensive utilization of coal-based C₅ fractions is explored in view of their characteristics.

Key words: coal-based mixed C₅ fractions; MTO; gas chromatography; TAME

煤经甲醇制烯烃技术(MTO)是发展新型煤化工的核心技术之一,是现代煤化工产业的重要发展方向之一^[1-2]。在MTO工艺所产轻烃产物中,乙烯和丙烯约占80%,C₄烯烃约占10%,还含有少量烷烃和3%~5%碳五馏分。混合碳五馏分所占比例虽然不大,但180万t/a MTO装置副产混合碳五馏分为2万~4万t/a。随着MTO装置的不断建设,总产能将越来越大,MTO装置副产碳五的利用同样值得关注和重视^[3]。

乙烯装置副产裂解C₅占裂解乙烯产量的14%~20%,其中含有多种很有价值的化工原料,包括环戊二烯/双环戊二烯、异戊二烯、间戊二烯、异戊烯等,约占裂解C₅总量的50%~60%^[3]。MTO副产物碳五的组成比裂解碳五简单,组分较少,几乎没有炔烃,异戊二烯含量低,没有环戊二烯、1,4-戊二烯等组分。煤基戊烯混合物中的总硫含量低于裂解碳五,这是煤基混合碳五的优势所在^[4]。

传统煤基混合碳五组分分析采用的是气相色谱法,只对碳四以下组成和碳五以上组成进行分析,最终得到碳五组分的总含量,无法得到煤基混合碳五中的具体组成,不利于碳五的加工利用。本文中采用质谱结合文献的方式定性煤基混合碳五的组成,部分组成采用标样进行验证,并使用气相色谱法对

煤基混合碳五的详细组分进行定量。本文中还对目前的分析技术展望了煤基混合碳五的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所采用的主要仪器是:安捷伦7890B型气相色谱仪,带氢火焰离子化检测器和液体自动进样器,安捷伦公司;岛津GCMS QP2010 Plus气质联用仪,日本岛津。

煤基混合碳五样品由某公司烯烃分离装置提供。

1.2 气相色谱质谱分析操作条件

根据仪器操作说明书,在色谱仪中安装并老化色谱柱,然后调节仪器参数至表1所示的操作条件,待仪器稳定后,方可开始测定。

表1 气相色谱质谱分析操作表

操作参数	具体内容
气相色谱柱	rtx-1 PONA 毛细管色谱柱, 100 m × 0.25 mm × 0.5 μm
气相色谱进样口温度	250°C
程序升温	初始柱温/°C 40
	初温保持时间/min 40
	一段升温速率/(°C·min ⁻¹) 5

收稿日期:2023-10-31;修回日期:2024-05-27

作者简介:张雅欣(1985-),女,硕士,高级工程师,研究方向为煤化工分析和质量管理,通讯联系人,273669391@qq.com。

		续表
操作参数	具体内容	
	一段终温/℃	150
	一段终温保持时间/min	5
	二段升温速率/(℃·min ⁻¹)	10
	二段终温/℃	250
	二段终温保持时间/min	40
分流比	100:1	
进样量	1.0 μL	
质谱仪检测器离子源温度	230℃	
色谱-质谱接口温度	280℃	
采集数据方式	全扫描	
扫描质量范围(<i>m/z</i>)	14~500	

2 结果与讨论

2.1 色谱条件选择

煤基混合碳五组成以碳五为主,另有 C₆~C₁₀ 等烃类,含有各类不饱和烃、环烷烃、烷烃以及它们的异构体、双键和三键异构体等多种组分,有些组分沸点接近。相对于石油化工乙烯装置的副产碳五馏分,煤基混合碳五馏分中二烯烃含量较低。

由于煤基混合碳五的沸点较宽,所以色谱检测时必须采用程序升温的方法。选定的柱初温要保证异戊烷和 1,4-戊二烯能够完全分离,终止温度要保证所有组分都出峰并防止戊二烯的分解^[5]。以煤基混合碳五作为样品,查找色谱柱、载气流速、柱温、进样量对分离度和柱效的影响,以优化色谱操作条件。实验最初选择 Al₂O₃ 毛细管色谱柱。如图 1 所示,对于 C₄ 组分能够很好地分离,但是对 C₅ 及以上组分分离度较低。经实验论证,柱初温越低,分离度越高,但分析时间会越长。考虑到现有仪器条件和分析达到的难易程度,初始温度选择 35℃,能使煤基混合碳五中低沸点组分得到较好的分离。

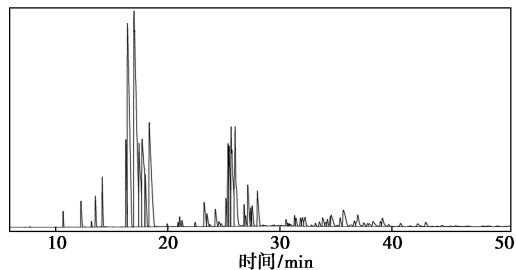


图 1 使用 Al₂O₃ 毛细管色谱柱煤基混合碳五馏分的色谱图

当分析沸点很宽的混合物时,用等温分析方法难以完成分离的任务,应采用程序升温的方法^[6]。考察了不同的升温速率(2、5、10、20℃/min)对煤基混合碳五各组分分离的影响,发现升温速率越低,分离度会增大,但分析时间延长,柱效降低。载气流速是气相色谱分析的一个重要操作条件,正确地选择载气流速,可提高色谱柱的分离效能,缩短分析时间^[6]。通过考察不同柱流量(0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 mL/min)对煤基混合碳五各组分分离的影响,发现柱流量对混合碳五分离有较大的影响,综合考虑选用 0.5 mL/min。考察分流比对煤基混合碳五分离的影响,分流比选择是否合适对分析过程至关重要。如果选择的分流比过小,样品会因为多数进入柱子从而导致色谱峰极易变宽,出现前伸峰。通常分流比控制在 1:10~1:100 的范围,这样就可以避免谱带的扩展,形成易于分析的尖头峰,综合考虑,煤基混合碳五分析选用分流比为 1:100,进样量为 1.0 μL。

毛细管色谱柱的极性、长度和管径等参数都是气相色谱质谱分离的重要影响因素。本实验采用 Rtx-1 PONA 毛细管色谱法对煤基混合碳五样品进行分析,煤基混合碳五中碳四、碳五、碳六等组分包括含量较低的一些组分都可以得到较好的分离,峰形对称,典型色谱图见图 2。

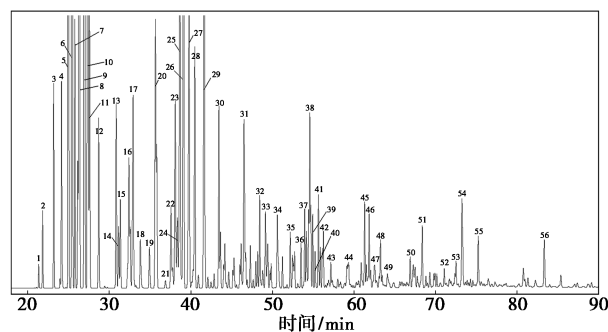


图 2 条件优化后煤基混合碳五馏分的色谱图

2.2 煤基混合碳五的定性、定量分析

通过色谱-质谱方法对煤基混合碳五组分进行定性分析,共确定了 53 个组分。用标准样品验证了其中的 13 个组分,通过查找文献资料验证了另外 28 个组分。本文中采用面积归一化法进行定量分析,表 2 列出了定性和定量的分析结果(某些含氧化合物未列出)。通过定性分析,基本明确了煤基混合碳五样品的组成。分析谱图中各成分的峰序如表 2 所示。

表2 煤基混合碳五试样的定性和定量分析结果

峰号	保留时间/min	组分	含量/%	定性方法
1	21.337	反丁烯-2	0.24	S
2	21.820	顺丁烯-2	0.66	S
3	23.171	3-甲基丁烯	1.61	S,R,M
4	24.129	异戊烷	1.05	S,R,M
5	24.963	1-戊烯	5.35	S,R,M
6	25.396	2-甲基-丁烯	8.25	S,R,M
7	25.771	正戊烷	1.23	S,R,M
8	26.259	异戊二烯+反-2-戊烯	14.84	S,R,M
9	26.917	顺-2-戊烯	8.07	S,R,M
10	27.316	2-甲基-2-丁烯	17.46	S,R,M
11	27.572	反-1,3-戊二烯	1.51	R,M
12	28.687	顺-1,3-戊二烯	0.86	R,M
13	30.843	环戊烯	1.00	S,R,M
14	31.136	4-甲基-戊烯	0.32	R,M
15	31.353	3-甲基-戊烯	0.46	R,M
16	32.558	环戊烷+2,3-二甲基丁烷+2,3-二甲基-1-丁烯	1.15	R,M
17	32.925	4-甲基-2-戊烯	1.24	R,M
18	33.786	2,3-二甲基-2-丁烯*	0.40	R,M
19	34.932	3-甲基-1,4-戊二烯*	0.18	R,M
20	35.814	3-甲基戊烷+2-甲基-1-戊烯+1-己烯	2.26	M
21	36.882	反-1,4-己二烯	0.04	R,M
22	37.570	2-乙基-丁烯	0.49	M
23	38.095	正己烷	1.13	S,M
24	38.343	未知物	0.43	
25	38.656	反-3-己烯	2.41	M
26	39.109	顺-3-己烯	2.83	M
27	39.778	2-甲基-2-戊烯	1.86	M
28	40.482	3-甲基-顺-2-戊烯*	1.32	R,M
29	41.626	顺-2-己烯	2.85	R,M
30	43.433	反-3-甲基-2-戊烯*	0.87	R,M
31	46.499	1-甲基环戊烯*	0.96	R,M
32	48.430	2,4-己二烯	0.34	R,M
33	49.142	顺-4-甲基-2-己烯	0.36	M
34	50.598	环己烯	0.31	M
35	52.183	2-甲基-1-己烯	0.21	R,M

36	53.495	反-3-庚烯	0.17	R,M
37	53.958	顺-3-庚烯	0.30	R,M
38	54.567	顺-3-甲基-2-己烯	0.73	R,M
39	54.689	反-2-庚烯	0.26	M
40	55.220	3-乙基-2-戊烯	0.14	M
41	55.861	3-甲基-2-己烯	0.35	M
42	56.230	顺-2-庚烯+2,3-二甲基-2-戊烯	0.35	M
43	57.151	乙烯基环戊烷	0.15	M
44	59.120	反-2,3-庚二烯	0.09	M
45	61.302	2,3-二甲基-1,3-戊二烯	0.36	M
46	61.858	甲苯	0.33	S,M
47	62.046	反-2,5-庚二烯*	0.07	M
48	63.247	1-甲基环己烯	0.21	M
49	64.086	2-甲基-2,3-己二烯	0.09	M
50	66.902	1,2,3,4-四甲基环丁烯*	0.15	M
51	68.380	5,5-二甲基-1,3-己二烯*	0.33	M
52	69.298	1-乙基-2-甲基环戊烯*	0.09	M
53	72.515	乙苯	0.24	S,M
54	73.257	间二甲苯+对二甲苯	0.92	M
55	75.238	邻二甲苯	0.35	M
56	83.349	1,2,4-三甲苯*	0.30	M

注:S为标准样品对照;R指参照参考文献;M是根据GCMS定性。*组分结构需进一步确定。

2.3 重复性实验

在选定的实验条件下,以某煤基混合碳五原料作为试样进行重现性实验,平行测定6次。该煤基混合碳五中组分较多,且较关心的几种组分含量的重现性相对标准偏差均小于4%,见表3。

煤基混合碳五主要由烯烃(主要是单烯烃)组成,异戊烯和2-戊烯含量最高,异戊二烯和顺、反-2-戊烯等二烯烃含量较少,含少量的环戊烯,不含环戊二烯和炔烃。从煤基混合碳五组成来看,异戊烯和2-戊烯是最有利用价值的组分。

3 煤基混合碳五的综合利用探讨

煤基混合碳五组成十分复杂,根据所采用分离工艺的不同,可得到不同纯度的各种碳五产品。煤基混合碳五中含有很多高附加值组分,如果用来作为燃料,会造成很大的资源浪费,所以将这些物质进行进一步的分离和深加工是非常有必要的^[7]。

表3 煤基混合碳五主要组分重现性的实验数据表

组分	1	2	3	4	5	6	平均值	S	RSD/%
反-2-丁烯	0.32	0.33	0.32	0.33	0.33	0.30	0.32	1.27	3.97
顺-2-丁烯	0.80	0.82	0.76	0.83	0.81	0.78	0.80	2.84	3.55
3-甲基丁烯	1.65	1.64	1.64	1.63	1.62	1.67	1.64	1.68	1.02
异戊烷	1.00	1.11	1.04	1.00	1.04	1.06	1.04	4.12	3.96
正戊烯	5.10	5.07	5.10	5.00	5.08	4.99	5.06	4.78	0.94
2-甲基丁烯	7.09	7.02	7.08	7.00	7.01	7.10	7.05	4.47	0.63
正戊烷	1.27	1.34	1.31	1.27	1.26	1.23	1.28	4.09	3.20
异戊二烯	0.49	0.53	0.53	0.50	0.52	0.52	0.51	1.51	2.95
反-2-戊烯	14.54	14.57	14.65	14.55	14.57	14.55	14.57	3.94	0.27
反-2-戊烯	7.59	7.62	7.60	7.56	7.52	7.50	7.57	4.79	0.63
顺-2-戊烯	18.73	18.69	18.76	18.71	18.79	18.80	18.75	4.42	0.24
2-甲基-2-丁烯	1.53	1.62	1.59	1.56	1.56	1.61	1.58	3.64	2.31
反-1,3-戊二烯	0.75	0.76	0.79	0.74	0.75	0.76	0.76	1.61	2.12
顺-1,3-戊二烯	0.99	1.00	0.99	1.00	0.91	1.01	0.98	3.61	3.67
环戊烯	0.32	0.33	0.32	0.33	0.33	0.30	0.32	1.27	3.97

煤基混合碳五馏分分离技术的核心是萃取精馏,可以分离提纯碳五各组分;以此为原料进一步可以生产品种繁多的石油化学品、专用化学品、精细化学品和医药化学品。借鉴石油化工裂解乙烯装置副产的裂解混合碳五的综合利用技术,同时针对煤基混合碳五馏分的特点,煤基混合碳五可以从以下四个方面进行深加工综合利用。

3.1 利用煤基混合碳五生产甲基叔戊基醚

煤基混合碳五中含有较多的异戊烯。异戊烯与甲醇在催化剂表面发生醚化加成反应:首先异戊烯在酸性催化剂的作用下质子化形成媒介物叔丁基正碳离子,然后与甲醇中的 CH_3O^- 进行亲和加成反应生成甲基叔戊基醚(TAME),同时发生一些副反应,生成叔戊醇、二聚异戊烯和二甲醚等^[8]。

CDTECH公司(LCI和CR&L联营公司)的CDEthers工艺和UOP公司的Ethermax工艺均采用了催化精馏技术;抚顺石化公司、兰州石化公司和齐鲁石化公司的催化裂化轻汽油醚化工艺,其中兰州石化公司和齐鲁石化公司分别开发了催化精馏工艺。催化精馏技术是催化裂化轻汽油醚化工艺的发展方向^[9-12]。相对于甲醇、乙醇、叔丁醇、甲基叔丁基醚(MTBE)和乙基叔丁基醚(ETBE),TAME具有沸点高、蒸汽压低、能量密度高、水掺混性能好以及环保性能优良等优点,利用煤基混合碳五制备

TAME可作为其综合利用的有效途径之一。

3.2 利用煤基混合碳五生产高纯度异戊烯

高纯度异戊烯是一种非常重要的精细化工原料,可用于生产叔戊醇、聚合共聚单体等。异戊烯最早采用硫酸萃取法制备,近年来,采用TAME分解异戊烯成为制备异戊烯的主要方法,产品异戊烯的纯度可达到99%以上^[13]。首先,煤基混合碳五经过水洗、加氢等预处理,通过醚化和催化蒸馏后获得TAME粗品;经过分离精制后的TAME送入醚解单元,分解成为戊烯和甲醇,水洗后送入异构化装置,将其他种类的戊烯异构化成为异戊烯,再经由异戊烯精制单元获得高纯的异戊烯^[14]。中国石化上海石油化工有限公司采用该工艺已于2001年建成年产1000t异戊烯的生产装置。

3.3 利用煤基混合碳五加氢分离戊烷

煤基混合碳五中含有大量的烯烃、环烯烃等,依据不同的需要可通过全加氢或选择加氢将其转化为饱和烷烃或烯烃,再加以分离利用,煤基混合碳五馏分加氢分离后得到正戊烷、环戊烷和少量的烯烃产品。异戊烷纯品是聚苯乙烯发泡剂的主要原料,还可与环戊烷混合为在电气领域广泛应用的环异戊烷;同时正戊烷、环戊烷等可作为裂解原料,增产低碳烯烃^[8]。以钯分子筛对煤基混合碳五馏分进行均相加氢,使烯烃全部转化为烷烃,加氢后的产物基

本上是环戊烷、异戊烷和正戊烷的混合物,这 3 种烷烃的沸点相差较大,可通过精馏以获得 95% 以上的高纯度戊烷系列产品^[15]。经 C₅ 馏分均相加氢得到的产品环戊烷、正戊烷及异戊烷等,是用途广泛的溶剂和有机化工原料。其中,环戊烷主要用作氟氯碳化合物(CFC)的替代物,用作替代氟氯烃类制冷剂和发泡剂。在戊烷异构体中,环戊烷的导热系数较低,已广泛应用于冰箱生产中作隔热发泡^[16],是目前公认的环境友好型精细化学品,由此可见该研究方向具有较好的资源和环境效益,并有着广阔的市场前景。

3.4 其他应用

煤基混合碳五除了可用于生产 TAME、异戊烯、戊烷等产品外,还可以 ZSM-5 分子筛为催化剂,煤基混合碳五为裂解原料催化裂解生成乙烯和丙烯,碳五烯烃分子性质非常活泼,其双键很容易接受催化剂表面的氢质子而形成相应正碳离子,高温下生成的碳五正碳离子可快速完成双键及骨架的异构化并处于热力学平衡状态。碳五烯烃在进行异构化的同时,正碳离子可直接裂解生成乙烯和丙烯,或 2 个碳五正碳离子通过二聚形成 C₁₀ 中间体,然后 C₁₀ 中间体再发生顺次裂解反应生成低碳烯烃^[17]等。

4 总结与展望

煤基混合碳五馏分组成复杂、成分众多,沸点范围宽,同分异构体多、分离困难。本文中提出了利用 Rtx-1 PONA 毛细管柱采用程序升温的方法,为建立高分辨率、高灵敏度、准确性和定量分析的分析方法提供了可能的思路。煤基混合碳五和裂解碳五之间存在相似性和差异。裂解碳五富含二烯烃,而煤基混合碳五以单烯烃为主,因此,煤基混合碳五综合利用的关键是单烯烃组分的综合利用。因此,在充分借鉴裂解碳五综合利用技术的同时,积极推进煤基混合碳五深加工技术的研发,加快煤制烯烃副

产品混合碳五综合利用产业化,有利于优化煤制烯烃项目产品结构,提高整体效益。

参考文献

- [1] 吴秀章. 中国煤炭转化的发展与机遇[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 5-8.
- [2] 邢爱华, 岳国, 朱伟平, 等. 甲醇制烯烃经典技术最新研究发展 I 催化剂开发进展[J]. 现代化工, 2010, 30(9): 18-24.
- [3] 李继文, 高枝荣, 李诚炜, 等. 甲醇制烯烃副产 C₅ 和裂解 C₅ 的比较分析及综合利用探讨[J]. 石油技术与应用, 2014, 32(1): 68-74.
- [4] 慕海燕, 沈润梅. 毛细管气相色谱法用于碳五原料中烃类组分含量的测定[J]. 现代科学仪器, 2006, (6): 51-52.
- [5] 卢勇, 崔嘉敏, 邢龙春. 针对碳五分离工艺阶段不同乙腈含量的分析方法的建立[J]. 甘肃科技纵横, 2014, 43(7): 26-29.
- [6] 于世林, 杜振霞. 化验员读本[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [7] 贺国荣. 煤制烯烃副产混合碳五的综合利用探讨[J]. 中国化工贸易, 2013, (12): 250-251.
- [8] 孙恩顺. 利用 C5 馏分生产 TAME 的现状与展望[J]. 化工科技, 1999, 7(3): 13-17.
- [9] 王天普, 王迎春, 王伟, 等. 轻汽油醚化技术在 FCC 汽油提质中的作用[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(8): 64-66.
- [10] 安雅明, 王志亮, 王迎春, 等. 炼油厂轻汽油醚化技术及其经济性[J]. 化工技术经济, 2001, (5): 29-30.
- [11] 杨宗仁, 郝兴仁, 高步良, 等. CATAFRAC 催化蒸馏深度转化合成 TAME 全流程技术开发[J]. 齐鲁石油化工, 1997, 25(3): 161-165.
- [12] 李艳青, 王伟, 杨宗仁. 国内外 TAME 生产技术综述[J]. 齐鲁石油化工, 2000, 28(4): 309-311.
- [13] Koskinen M, Tammjnen E, Jarvelin H, et al. NEXETHERS—A new technology for combined MTBE, TAME and heavier ethers production [C]. In: 1997 NPRA Annal Meeting, San Antonio: NPRA, 1997. AM-97-45.
- [14] 熊廷祁. 碳五生产异戊烯工业化的可行性分析[J]. 甘肃科技, 2005, 21(4): 88-89.
- [15] 刘辉, 王燕, 高树梅, 等. 碳五馏分均相加氢制戊烷[J]. 化工进展, 2008, 27(S1): 542-545.
- [16] 丁泉, 张礼安, 王健. 戊烷的生产与市场分析[J]. 石油化工技术经济, 2005, 21(1): 46-50.
- [17] 刘俊涛, 滕加伟. 碳五烃催化裂化制取低碳烯烃反应性能及机理[J]. 化学反应工程与工艺, 2015, 31(3): 213-219. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>