

甲醇芳构化反应产物的色谱分析方法

冯巍¹, 樊雅婷², 李德炳^{1,3}, 张海波¹, 陈爱平¹

(1. 大唐国际化工技术研究院有限公司, 北京 100070;

2. 北京理工大学, 北京 100081; 3. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 针对甲醇芳构化反应产物组分多、馏程长以及关键产物的同分异构体难分离等特点, 利用气相色谱系统地建立了甲醇芳构化反应产物全组分分离及色谱分析方法, 实现对 MTA 反应产物的高效定性和定量分析。该方法的相对标准误差均小于 3%, 相对标准偏差为 0.01% ~ 2.64%, 可在 16 min 内完成所有产物分析。该方法高效且具有较高的准确度和精密密度, 适用于甲醇制芳烃反应的催化剂和工艺开发。

关键词: 甲醇芳构化; 烃类产物; 气相色谱分析; 对二甲苯

中图分类号: O657.7+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0198-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.048

Gas chromatographic analysis of the products of methanol aromatization

FENG Wei¹, FAN Ya-ting², LI De-bing^{1,3}, ZHANG Hai-bo¹, CHEN Ai-ping¹

(1. Datang International Chemical Technology Research Institute Company Limited, Beijing 100070, China;

2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A facile gas chromatography analysis method is established systematically to analyze the products of the methanol to aromatics (MTA) reaction with a DB-WAX capillary column to separate products above C5 in oil phase, a HP-PLOT-Q capillary column to separate products in water phase (e. g. CH₃OH), a TDX-01 and HP-PLOT-Q capillary column to analyze the permanent gases (CO and CO₂) and key products in gas phase, respectively. It can tackle various separation and analysis problems originated from the complicate and numerous components in the products of the MTA reaction. Using the method above, the relative standard error of each component to be measured is less than 3%. The relative standard deviation between the real value and the measured value is ranged from 0.01% to 2.64%, and the overall analysis time is less than 16 minutes. It suggests that this method is very accurate and efficient, which could be applied to the development of catalysts and processes for the MTA reaction potentially.

Key words: methanol aromatization; hydrocarbon products; gas chromatography analysis; *p*-xylene

甲醇制芳烃 (Methanol to Aromatics, MTA) 是指以甲醇为原料直接制备以苯、甲苯和二甲苯为主的芳烃^[1]。该技术工艺简单, 其主要产物芳烃是重要的基础化工原料, 其中对二甲苯可用于生产薄膜和聚酯纤维等产品, 具有极高的产品附加值。随着近些年我国芳烃供给不足, 特别是对二甲苯的供需缺口大, 与甲醇产能过剩的矛盾逐渐加大, 该工艺已经进入高速发展阶段^[2]。

MTA 反应产物组分多且复杂, 在常温常压下可分为油、水、气三相, 其中苯、甲苯和二甲苯 (邻二甲苯、间二甲苯以及对二甲苯) 等产物为主要分析对象。目前详细、系统地介绍上述分析方法的文献极少, 主要分为产物冷却分离后的油、水、气三相色谱分析法和产物的全组分在线色谱分析法。孙爱明等^[3]建立了甲醇转化制芳烃气、水、油三相体系的色谱分析方法。该方法详细地介绍了气、水、油三相产物的分析方法及其准确度和精密密度, 但该方法无法实现二甲苯中的邻、间、对二甲苯以及乙基苯的分

离, 存在重点产物对二甲苯无法得到有效监测的缺陷。Róbert Barthos 等^[4]和 Marco Conte 等^[5]只提到了用气相色谱的 TCD 和 FID 检测器进行产物分析, 但未对分析方法作详细地阐述。Jingui Zhang 等^[6]在反应器出口和色谱进口处加热到 200℃ 后采用全在线气相色谱对甲醇制芳烃产物进行分析, 但也未对分析过程进行系统地描述。

目前甲醇制芳烃反应烃类产物的分析方法中, 产物冷却分离后的油、水、气三相色谱分析法存在对二甲苯等重点组分无法有效分离和分析以及耗时长的缺点, 而全在线气相色谱分析方法尽管操作简单, 但三相产物需严格的保温以防止芳烃等组液化, 导致该方法具有能耗大, 分析时间长以及对设备要求高等缺陷。针对以上情况, 笔者采用 FID 检测器及 4 种不同的色谱柱, 通过对气相色谱分析条件及进样方式的优化, 对甲醇制芳烃油相、水相、气相组分进行定性、定量分析, 系统地阐明了 MTA 产物的分析方法, 同时验证了该方法的精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:反应系统采用常压固定床反应装置,同时配备微量进样泵、质量流量计、管线保温装置及冷却循环装置;色谱仪采用配有 FID 检测器的 GC9560 气相色谱仪 2 台。

试剂:H-ZSM-5 分子筛和去离子水,自制;甲醇(AR)、正庚烷(LC)、异丙醇(AR)、苯(LC)、甲苯(LC)、邻二甲苯(LC)、对二甲苯(LC)、间二甲苯(LC)、1,2,4-三甲苯(LC)、1,3,5-三甲苯(LC)、乙基苯(AR)、正戊烷(LC)、正己烷(LC)、乙二醇(AR),国药集团生产;氢气(99.999%)、空气(99.9%)、氮气(99.999%)。

1.2 实验方法

甲醇制芳烃反应的产物可分为油、水、气三相。产物经冷凝罐冷却后,轻烃及永久性气体作为气相直接进入气相色谱在线分析;液相由冷阱在一定的时间间隔内收集后,用分液漏斗分离为油相和水相产物,在添加已知量的内标物后进入色谱进行离线分析。

1.2.1 油相组分色谱分析仪器和条件

油相组分采用配有 FID 检测器和进口安捷伦 DB-WAX($\Phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$)毛细管柱的 GC-9560 气相色谱进行分析。其色谱条件如表 1 所示。色谱柱采用程序升温:初始温度为 40°C ,维持 2.5 min,升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,终止温度为 100°C ,维持 13.5 min。油相的内标物为正庚烷,使用 $1\ \mu\text{L}$ 的微量进样针,进样量为 $0.2\ \mu\text{L}$ 。在选定的色谱操作条件下,样品经气化通过色谱柱,用 FID 检测器进行检测,得到油相中各物质的气相色谱图,以校正后的面积归一化法计算油相中各物质的质量分数。

表 1 油相产物的色谱分析条件

项目	说明
载气 N_2 流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	30
辅助气体	
Air 流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	300
H_2 流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	30
FID 检测器温度/ $^\circ\text{C}$	250
进样器温度/ $^\circ\text{C}$	250

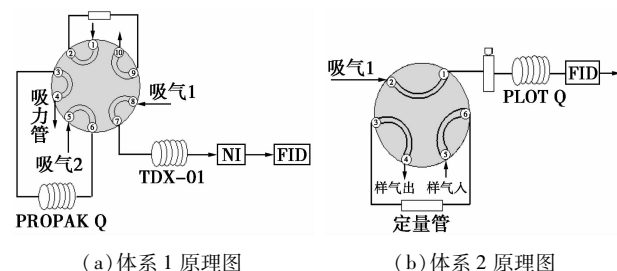
1.2.2 水相组分色谱分析仪器和条件

水相组分采用配有 FID 检测器和进口安捷伦 HP-PLOT-Q 柱($\Phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$)的 GC-9560 气相色谱进行分析。其色谱条件与油相产物的色谱条

件相同。色谱柱采用程序升温:初始温度为 100°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,终止温度为 220°C ,维持 3 min。水相的内标物为异丙醇,使用 $1\ \mu\text{L}$ 的微量进样针,进样量为 $0.3\ \mu\text{L}$ 。在选定的色谱操作条件下,样品经气化通过色谱柱,用 FID 检测器进行检测,得到水相中各物质的气相色谱图,以校正后的面积归一化法计算水相中各物质的质量分数。

1.2.3 气相组分色谱分析仪器和条件

气相组分色谱分析仪由 1 台色谱上 2 个并联独立的进样分析体系构成。体系 1:由十通阀、Propak Q 预柱、TDX-01 柱、阻尼阀,转化炉和 FID 检测器组成,主要用于微量永久气体 CO 和 CO_2 的分析;体系 2:由六通阀、PLOTQ 柱和 FID 检测器组成,用于烃类气相样品分析。具体气路原理如图 1 所示。



(a) 体系 1 原理图

(b) 体系 2 原理图

图 1 气相组分色谱分析气路原理图

进样分析时,样品经体系 1 的定量管和 Propak Q 预柱后,待 C2 以前的组分流出后切阀,反吹出 C2 及其以上组分,使得仅 CH_4 、 CO 、 CO_2 3 种组分进入体系 1 的 TDX-01 填充柱中,分离并经镍转化炉甲烷化后进入氢火焰检测器中充分燃烧。采用镍转化炉和氢火焰检测器相对于使用 TCD 检测器具有更高的检测灵敏度,从而可用于分析痕量 CO 和 CO_2 ; 同一样品流经体系 2 的 HP-PLOT-Q 毛细管柱分离后进入氢火焰检测器中分析,可得到 C1 ~ C4 的气相组分的质量分数。体系 1 和体系 2 与水相分析色谱条件相同,采用甲烷峰作为 2 个体系的定量关联依据。

2 结果与讨论

2.1 油相组分定性和定量分析

在探索油相色谱操作条件时,以色谱条件满足将产物中各主要组分分离、峰形完整以及用时尽可能少为标准,通过对比标准样品峰的保留时间和峰形来对产物中各组分进行定性分析。为减少色谱条件、进样量等对色谱分析结果的影响,确保得到油相中各产物的准确质量分数,选取了 MTA 油相反应产物中质量分数极低或没有的正庚烷作为内标物,用

内标法来标定产物中的各物质的质量分数^[3,7]。油相标准样品的气相色谱图与 MTA 油相产物的气相色谱图的对比图分别如图 2 和图 3 所示。由图 3 可以看出,油相产物主要为芳烃组分,这些产物在优选的色谱条件下被有效分离,且峰型对称性好,此外难分离的对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和乙基苯被成功分开,没有拖尾现象,可在 16 min 内分析完成。

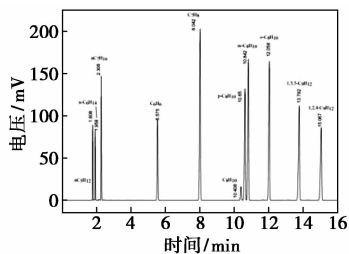


图 2 油相标准样品的气相色谱图

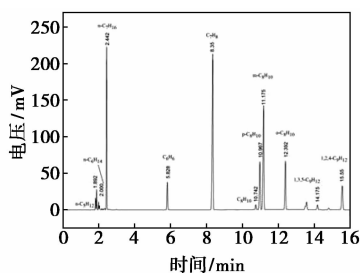


图 3 MTA 反应油相产物的气相色谱图

选用的油相标准样品有甲醇、正戊烷、正己烷、正庚烷、苯、甲苯、乙基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯共 12 种。由于物质较多,有些物质挥发性较强,为减小配样时间对挥发性的影响而带来误差,将 12 种物质分为 3 组进行标定,分组情况如表 2 所示。

表 2 油相标样分组

序号	物质
1	甲苯、乙基苯、正庚烷
2	正戊烷、正己烷、间二甲苯、邻二甲苯、正庚烷
3	甲醇、苯、对二甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3,5-三甲苯、正庚烷

将每组标准样品配成 3 种不同浓度的混合标准样品,每种样品进样 3 次,计算得到 3 组 A_i/A_s 与 M_i/M_s ,将其进行线性拟合,最后得到各组分相对于正庚烷的校正因子 $G_{i/s}$ (结果如表 3 所示):

$$G_{i/s} = (A_i M_i) / (A_s M_s) = (M_i / M_s) / (A_i / A_s)$$

式中: A_i 、 A_s 分别为标准样品各组分(i)和内标物(s) 在气相色谱图上对应的峰面积; M_i 、 M_s 分别为标准样品各组分(i)和内标物(s)的质量,g。

表 3 MTA 油相各组分质量校正因子

组分	质量校正因子($G_{i/s}$)	组分	质量校正因子($G_{i/s}$)
甲醇	2.5784	对二甲苯	0.8826
正戊烷	0.9302	间二甲苯	0.9599
正己烷	1.0068	邻二甲苯	0.9913
苯	0.8078	均三甲苯	0.9005
甲苯	0.9114	1,2,4-三甲苯	0.9665
乙基苯	0.9265		

2.2 水相组分定性和定量分析

水相组分采用与油相组分相同分析方法。选取 MTA 水相反应产物中不存在的异丙醇作为内标物,用内标法来标定产物中的各物质。水相标准样品的气相色谱图与 MTA 水相产物的气相色谱图分别如图 4 和图 5 所示。从图 5 中可以看出,水相中主要组分是甲醇,没有检测到其他物质。

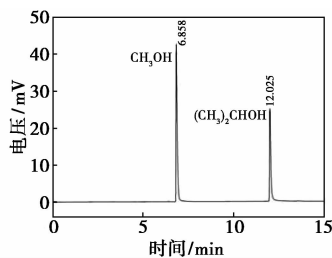


图 4 水相标准样品的气相色谱图

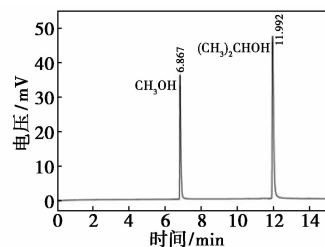


图 5 MTA 反应水相产物的气相色谱图

将异丙醇、甲醇、水配制成 5 种不同浓度的混合标准样品,每种样品进样 3 次,计算得到 3 组 A_i/A_s 与 M_i/M_s ,将其进行线性拟合,最后得到甲醇相对于异丙醇的校正因子 $G_{i/s}$ 为 1.4934。二甲醚相对于异丙醇的校正因子同气相产物共同分析。

2.3 气相组分定性与定量分析

在探索气相色谱操作条件时,用标准气体进行标定,对比出峰保留时间对气相组分的色谱峰进行定性。气相烃类气体标准样品的色谱图与 MTA 烃类气体气相产物的色谱图分别如图 6 和图 7 所示。使用的标准气体为北京北分天普仪器技术有限公司的产品,各物质的体积分数为:甲烷 5.60%,乙烯 5.25%,乙烷 2.35%,丙烯 5.49%,丙烷 33.95%,C4 混合标气 32.66%,其余成分为平衡气氮气。烃类气体的各组分在 FID 上的质量校正因子约等于

1^[8],在此统一按1来计算。

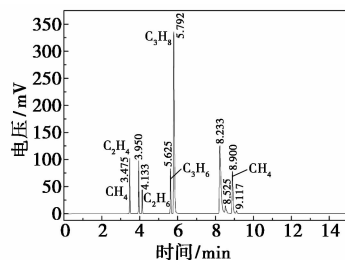


图6 气相烃类气体标准样品的气相色谱图

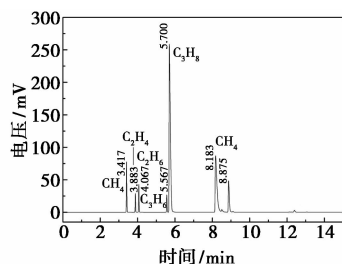


图7 MTA反应烃类气体的气相色谱图

出峰顺序为:CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、C₄,保留时间在8~10 min之间的统一按照C₄计算,可在15 min内完成分析。从图7中可以看出,MTA气相产物的每个组分峰都分开,无明显峰拖尾现象。

永久性气体标准样品的色谱图与MTA永久性气体气相产物的色谱图分别如图8和图9所示。使用的标准气体为北京北分天普仪器技术有限公司的产品,各物质的体积分数为:甲烷7.59%,一氧化碳16.01%,二氧化碳19.98%,其余成分为平衡气氮气。可以看出,出峰顺序为:CO、CH₄、CO₂。

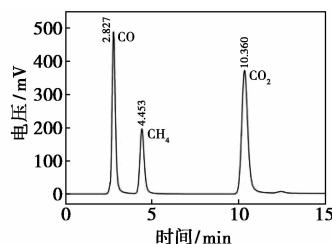


图8 气相永久性气体标准样品的气相色谱图

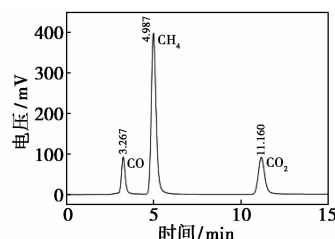


图9 MTA反应气相永久性气体的气相色谱图

2.4 分析方法准确度和精密度

称量已知量的各液体组分并摇均,静置24 h后,用分液漏斗分离,分离后分别在油相和水相中加入正庚烷和异丙醇。将上述两相样品分别进样5次,重复操作,计算相对标准偏差和回收率,结果如表4所示。

表4 分析方法的精密度和回收率

组分名称	m(样品1)/g	m(样品2)/g	m(样品3)/g	m(样品4)/g	m(样品5)/g	m(平均值)/g	相对标准偏差/%	实际值/g	回收率/%
油相									
甲苯	12.0807	12.1071	12.1491	12.1135	12.1237	12.1148	0.18	12.3982	97.69
乙基苯	9.7157	9.9239	9.9004	9.8258	9.8334	9.8398	0.74	10.5392	93.43
正戊烷	4.3121	4.1488	4.0881	4.1478	4.1387	4.1671	1.82	4.5872	91.19
正己烷	6.865	6.6003	6.4373	6.6038	6.3594	6.5731	2.64	6.8653	96.63
正庚烷	6.22	6.3183	6.0742	6.3391	6.1045	6.2112	1.73	6.3391	97.87
间二甲苯	13.6298	13.9154	13.8863	13.6822	13.7391	13.7706	0.82	13.8811	99.49
邻二甲苯	12.6476	12.8815	12.9425	12.6612	12.6101	12.7486	1.07	13.3485	96.07
苯	10.777	10.385	10.4816	10.5833	10.4311	10.5316	1.32	10.9999	95.89
对二甲苯	16.4834	16.7644	16.7647	16.6596	16.6542	16.6652	0.62	17.3211	96.25
1,3,5-三甲苯	1.9592	2.042	2.0131	1.9399	1.9287	1.9766	2.21	2.1863	91.70
124三甲苯	4.7596	4.9134	4.8986	4.7682	4.7531	4.8186	1.49	4.9926	97.29
水相									
甲醇	1.4294	1.5186	1.5125	1.4964	1.5365	1.4987	2.46	—	—
异丙醇	1.0001	0.9999	1.0001	0.9998	1.0001	1.0001	0.01	—	—

从表4中可以看出,油相和水相中的每种组分的相对标准偏差均在3%以下,最大为2.64%,最小为0.01%。说明此方法的精度很高,满足气相色谱

的定量分析要求。油相中各组分的回收率最小为91.19%,最大为99.49%,均在100%以下,主要由(下转第203页)

表1 4种元素测定的仪器工作条件

元素	波长/ nm	狭缝 宽度/ nm	灯电流/ mA	空气 流量/ (L·min ⁻¹)	乙炔 流量/ (L·min ⁻¹)	燃烧器 高度/ mm
Zn	213.9	0.7	8.0	15.0	2.0	7.0
Mg	285.2	0.7	8.0	15.0	2.0	7.0
Ca	422.7	0.7	10.0	15.0	1.8	7.0
Fe	248.3	0.2	12.0	15.0	2.2	9.0

1.3 实验过程

1.3.1 样品的预处理

称取一定量的毛华菊进行粉碎,烘干,过筛(80目),然后准确称取一定量的毛华菊粉末并置于聚四氟乙烯消解罐中,用微量移液器分别移取8 mL硝酸和2 mL 30%过氧化氢加入消解罐中,同时做空白,封盖,置于微波消解仪中待消解。消解过程如表2所示。

表2 微波消解过程

步骤	升温时间/ min	设定压力/ MPa	设定温度/ ℃	保温时间/ min
第1步	0~5	2.4	120	1
第2步	6~9	2.4	150	3
第3步	12~18	2.4	200	15

消解程序完成后逐渐冷却到80℃,取出消解罐,慢慢放出消解罐中的气体,冷却至室温后转移至锥形瓶中,放在电炉上蒸至近干,冷却后转移至100 mL容量瓶中,并用0.5%硝酸洗涤锥形瓶,然

(上接第201页)

挥发、分离损失造成。

3 结论

利用2个FID检测器以及4种不同色谱柱的气相色谱仪建立了甲醇制芳烃反应的气、水、油三相反应产品的定性和定量分析方法。该方法成功将油相中难分离的邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯和乙基苯分开。此外,该方法操作简单,用时短,精密度、准确度高,可用于MTA催化剂和工业开发等过程。

参考文献

- [1] 邹璇,吴巍,朱宁,等. 甲醇制芳烃研究进展[J]. 石油学报(石油加工),2013,29(3):539-547.
- [2] 张一成,王洪学,章序文,等. 甲醇制芳烃反应的催化研究进展

后用0.5%硝酸定容,摇匀待测,同时配制消解空白液。

1.3.2 干扰离子的消除

在进行Ca的质量分数测定时,通常基体中共存的Al、Si、P等元素会对Ca的测定产生化学干扰。可在待测样品中加入掩蔽剂,以减少Al等元素对Ca质量分数测定的干扰,本实验中主要加入镧离子来消除化学干扰^[11-12],当Ca的吸收度达到最大时,视为加入的氯化镧的量为最优。

分别移取一定量Ca的样品溶液于100 mL容量瓶中,加入氯化镧溶液,用0.5%硝酸溶液定容,摇匀后测定其吸光度值,结果如表3所示。由表3可以发现,加入氯化镧的体积为0.50 mL处所对应的吸光度最大。故在配制Ca溶液时,加入0.50 mL的氯化镧溶液消除干扰。

表3 氯化镧溶液对样品溶液吸光度值的影响

V(LaCl ₃)/mL	0.00	0.50	1.00	1.50
Ca的吸光度	0.0395	0.5240	0.4753	0.4814
V(LaCl ₃)/mL	2.00	2.50	3.00	
Ca的吸光度	0.4971	0.4985	0.4998	

2 结果与讨论

2.1 各元素线性范围、线性回归方程、相关系数

4种元素的线性回归方程及相关系数如表4所示。

由表4可以看出,各元素相关系数范围在0.992 2~0.999 8之间,呈良好的线性关系。

[J]. 化工进展,2016,35(3):801-806.

- [3] 孙爱明,倪友明,余韵,等. 甲醇转化制芳烃气水油三相体系中各类产物的色谱分析[J]. 应用化工,2010,39(9):1408-1412.
- [4] Róbert Barthos, Tamás Bánsági, Tímea Süli Zakar, et al. Aromatization of methanol and methylation of benzene over Mo₂C/ZSM-5 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247: 368-378.
- [5] Marco Conte, Jose A Lopez-Sanchez, Qian He, et al. Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction[J]. Catalysis Science & Technology Catal Sci Technol, 2012, 2: 105-112.
- [6] Jingui Zhang, Weizhong Qian, Chuiyan Kong, et al. Increasing para-Xylene selectivity in making aromatics from methanol with a surface-modified Zn/P/ZSM-5 catalyst[J]. American Chemical Society, 2015, 5: 2982-2988.
- [7] 孙爱明. 甲醇催化转化制芳烃反应研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [8] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 155-157. ■