

分析测试

混合纳米级 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管 色谱柱的研制及应用

董飞, 秦金平, 陈名浪, 高 记
(南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:采用动态涂渍法制备高效 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ (porous layer open tubular) 毛细管色谱柱, 对比了微米级、纳米级和其混合氧化铝对低碳烃的保留性能。结果表明, 用混合纳米级与微米级氧化铝作固定相, 10% Na_2SO_4 水溶液去活所研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱具有较好的柱惰性、选择性和较高的柱容量; 其对 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低碳烃具有较高的分离能力, 能够基线分离所有组分, 有助于各组分的综合利用; 适用于高 C_4 含量液化气以及聚合级乙烯、丙烯的分析, 对工业上丁烯异构体的提取和利用以及聚合级烯烃的生产具有指导意义。

关键词:毛细管色谱柱; 低碳烃; 纳米级氧化铝

中图分类号: O657.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0159-04

Development and application of mixed nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ capillary columns

DONG Fei, QIN Jin-pin, CHEN Ming-lang, GAO Ji

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 21009, China)

Abstract: High performance porous layer open tubular (PLOT) columns with alumina are prepared by means of dynamic coating techniques. The retention capabilities of light hydrocarbons on micro-, nano- and micro/nano mixed alumina columns are compared. The results show that Al_2O_3 PLOT capillary columns which are prepared by using mixed-scale alumina as stationary phase and subsequently deactivated by 10% Na_2SO_4 solution, exhibit high selectivity, large capacity and good reproducibility. It also has unique activity in the analysis of light hydrocarbons $\text{C}_1 - \text{C}_5$, which is suitable for polymerization grade ethylene, propylene and liquefied petroleum gas with high content of C_4 .

Key words: capillary chromatography; light hydrocarbon; nanoscale alumina

气相色谱低碳烃的分离在 PLOT 柱实际应用中占有重要地位^[1-3]。而选择合适的吸附剂所制备的高效吸附型 PLOT 柱特别是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱, 对分离低碳烃具有良好的选择性和较高的分离能力。随着毛细管涂渍技术的发展和改进, 涂渍 PLOT 柱的均匀程度和柱效都有较大提高^[4]。但是, 受氧化铝粒度和悬浮液稳定性的限制, 氧化铝悬浮液在毛细管内壁上留下的氧化铝膜太薄了, 满足不了分析的需要, 往往要反复涂渍好几遍, 代价太高。在国外, De Zeeuw J 等^[5]利用过氧化铝毛细管柱分析低碳烃, 但是没有太多关于氧化铝毛细管色谱柱研制方法的报导; 在国内, 有许多色谱工作者都为此付出了努力^[6-7], 但是, 没有人尝试过使用纳米氧化铝作为固定相研制毛细管柱来分析低碳烃。笔者选用微米级 Al_2O_3 和纳米级 Al_2O_3 自制混合吸附剂, 采用动态涂渍法研制出高性能 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱, 并用其对不同的液化气试样进行分离分析, 取得较好的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-6890 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产), FID 检测器, N2010 型色谱工作站 (浙江大学); 0.53 mm 石英毛细管空柱 (河北省永年锐沅色谱器件有限公司生产); 球磨机 (中国一拖集团河南省中州矿山机械厂生产); 玛瑙碾钵 (江苏丹阳市界牌玛瑙工艺厂生产); 超声波清洗器 (昆山市超生仪器有限公司生产)。纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (南京埃普瑞纳米材料有限公司生产); 拟薄水铝石 (山东铝业股份有限公司生产); 乙醇 (分析纯); 硫酸钠 (分析纯); 液化气和聚合级乙烯、丙烯 (由中国石化扬子石油化工有限公司提供)。

1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱的制备

球磨机将拟薄水铝石充分研磨后于 600°C 焙烧 12 h, 冷却后取出, 用玛瑙碾钵研细 (粒度分布如图 1 所示), 定为微米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。取适量微米级

收稿日期: 2014-03-26

作者简介: 董飞 (1989-), 男, 硕士, 主要从事色谱柱的研制与应用研究工作, 15850526001@163.com; 秦金平 (1964-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为高效毛细管色谱柱的研制与应用, 通讯联系人, jpqin@njut.edu.cn。

γ - Al_2O_3 和等量的纳米级 γ - Al_2O_3 (平均粒径为 20 nm, 如图 2 所示) 以体积比为 1:1 的水和乙醇混合液作溶剂, 配制成 0.4 g/mL 的高浓度 Al_2O_3 悬浮液, 超声波处理 30 min 后待用。

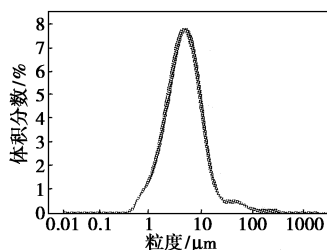


图 1 自制 Al_2O_3 粒度分布

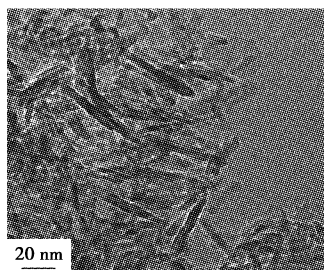


图 2 纳米级 Al_2O_3 透射电镜图

把 0.53 mm × 30 m 石英毛细管空柱用上述溶剂清洗干净, 放入图 3 所示装置中。严格控制涂渍压力, 使 Al_2O_3 悬浮液匀速的通过毛细管内壁, 用氮气吹干。

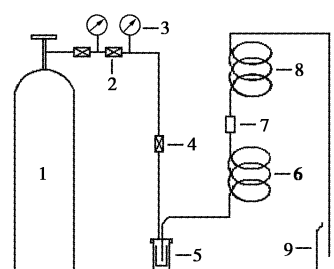
将涂渍后的毛细管柱装入色谱仪, 在 280℃, 氮气流量为 5 mL/min 条件下老化烘干 10 h, 再用 Na_2SO_4 水溶液 (分别考察了 2%、6%、10%、12% 的 Na_2SO_4 水溶液, 确定 10% 为最佳质量分数) 淋洗柱子进行去活处理, 最后氮气吹干, 在 170℃、通氮气条件下老化 10 h 后制得所需色谱柱。

(上接第 158 页)

加热, 循环热水再通入反应器夹套为反应物加热, 使反应温度慢慢升高; 当反应物温度达到反应温度时, 化学反应开始, 于是就有热量放出, 反应物的温度将逐渐升高, 控制器的输出逐渐减小, 蒸汽阀将逐渐关闭, 待控制器输出 < 60 kPa 以后, 蒸汽阀全关, 冷水阀则打开, 反应器夹套中流过的将不再是热水而是冷水, 反应所产生的热量就会不断被冷水移走, 从而达到维持反应温度不变的目的^[3]。

3 结语

间歇式反应器温度控制需要调节冷水和蒸汽 2



1—氮气钢瓶; 2—高压减压阀; 3—压力表; 4—安全阀; 5—高压涂渍瓶; 6—毛细管; 7—二通阀; 8—缓冲管; 9—回收瓶

图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 毛细管柱加压涂渍装置

1.3 低碳烃的毛细管色谱分析条件

色谱柱: 自制的 0.53 mm × 30 m $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 柱; 色谱条件: 汽化温度为 170℃, 检测温度为 170℃, 柱温为 60℃, 保持 5 min, 升温速度为 10℃/min, 终温为 140℃, 保持 20 min; FID 检测; 载气 (N_2) 柱前压 0.02 MPa, 分流比约 150:1, 尾吹 25 mL/min, 空气流量为 300 mL/min, 氢气流量为 30 mL/min; 灵敏度为 10^4 , 衰减为 0, 进样量为 2 μL 。如未明确说明, 下述色谱分析均在此条件下进行。

采用标样对照法定性, 校正面积归一法定量。

2 结果与讨论

2.1 Al_2O_3 的选择

固定液的涂渍是研制毛细管柱的核心步骤, 对于固体固定相来说, 其颗粒的大小直接影响涂渍过程的顺利程度以及涂渍后固定液表面的均匀程度。微米级 γ - Al_2O_3 在制柱过程中有较大可能会导致毛细管柱的堵塞, 提高制柱成本, 且分离能力效果较差; 纳米级 γ - Al_2O_3 制备的成品柱在使用过程中 Al_2O_3 颗粒易脱落, 影响色谱柱寿命及色谱分离基

种介质, 采用一般控制系统是难于实现的, 而采用分程控制方案, 由 2 台控制阀分别调节冷水和蒸汽, 并合理设置控制系统, 可达到生产工艺要求。显见, 在使用多种控制介质的生产过程中, 分程控制具有重要意义。

参考文献

- [1] 徐兵. 过程控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [2] 武平丽. 过程控制及自动化仪表[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [3] 宋小军. 优化丁二烯装置, 提高装置经济效益[J]. 化学工程师, 2006, 124(1): 51-54. ■

至污染或堵塞检测器。按照 1.2 的制柱方法,选用微米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备 1[#]、2[#]、3[#] 柱;选用纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备 4[#]、5[#]、6[#] 柱;选用等比例微米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制备 7[#]、8[#]、9[#] 柱。相同测试条件下 1[#] ~ 9[#] 柱对液化气各组分的分离情况如表 1 所示。

表 1 指定组分在各色谱柱上的保留时间和分离度

柱号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
甲烷保留时间/min	2.20	2.32	1.84	1.77	1.78	2.14	2.10	2.07	
正丁烷保留时间/min	4.37	4.40	3.90	3.86	3.83	4.24	4.17	4.21	
反-2-丁烯和1-丁烯分离度 <i>R</i>	1.37	1.41	1.56	1.50	1.45	1.87	2.04	1.76	

由表 1 可以看出,用微米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为固定液所制 3 根毛细管柱中 2[#] 柱在涂渍过程中因堵塞而失效,剩下 2 根毛细管柱对反-2-丁烯和 1-丁烯有分离效果,但其分离度没能达到 1.5(完全分离),不能有效分离丁烯异构体;用纳米级 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所制备 3 根柱中有 2 根能够有效分离低碳烃组分,但在之后的使用过程中由于其内固定相粘结不牢而不断脱落,分离效果也很快不能满足需求;而使用微米级和纳米级混合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所研制的 3 根毛细管柱不仅基线分离所有组分,而且峰形对称,柱效较高,使用寿命较长。

2.2 色谱柱选择性

气相色谱柱包括气固色谱柱和气液色谱柱,他们之间存在一个较大的区别。对于气液色谱柱,不同批次的产品其色谱性能只存在较小的差异,而同一批次的产品其色谱性能是一样的。对于气固色谱柱,不同批次的产品其吸附性能有较大的差别。即使是同一批次的产品,在制柱的涂渍、脱活及老化过程中,吸附剂涂渍的均匀程度及其表面吸附活性点分布的不同,都是导致气固色谱柱的色谱选择性及惰性有较大区别的原因。也就是说,每一根气固色谱柱的色谱性能都有别于其他的色谱柱^[8]。对比表 1 中柱 1、2、3 不同组分的保留时间可以看出,即使是同一批次的 3 根 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 毛细管色谱柱的色谱选择性有所不同,这是因为在制柱过程中的去活以及老化时氧化铝表面新的吸附活性点的形成有差别。

2.3 色谱柱分离性能

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 毛细管色谱柱是分析低碳烃的最佳选择,特别是可以基线分离 C_4 的同分异构体。由于氧化铝活性较强,因此需要进行去活处理降低

其活性,从而达到改善色谱峰拖尾现象和提高柱选择性的目的。经硫酸钠水溶液脱活并老化后,氧化铝活性下降,液化气组分出峰速度加快,柱选择性和各组分脱尾情况得到改善。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 烃类在自制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 毛细管色谱柱上的色谱图如图 4 所示。

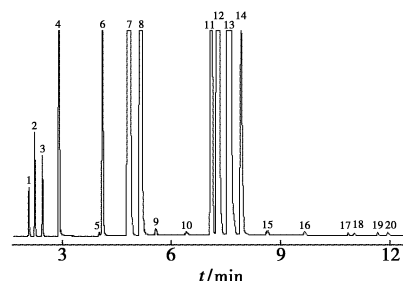


图 4 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 烃色谱图

从图 4 中可以看出,自制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ PLOT 石英毛细管色谱柱具有较强的分离能力, $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低碳烃中各同分异构体均可得到基线分离,对丁烯异构体的选择性较好,最难分离的 4 个丁烯异构体完全分离;该柱柱效较高,各峰的峰型对称尖锐,用 1-丁烯测定每米理论塔板数可达 3 000 以上。氧化铝分子间存在永久偶极距,这种作用力可以诱导不饱和烃产生极性,使烯烃、炔烃的出峰顺序不只是按照他们的碳数和沸点排列。各组分定性结果(所有谱图均按此表定性)如表 2 所示。

表 2 液化石油气各组分的保留时间

峰序号	组分	相对分子质量	沸点 (101.3 kPa)	保留时间/min
1	甲烷	16.04	-161.4	2.089
2	乙烷	30.07	-88.6	2.254
3	乙烯	28.05	-103.9	2.461
4	丙烷	44.10	-42.1	2.916
5	环丙烷	42.08	-33.0	4.026
6	丙烯	42.08	-47.0	4.109
7	异丁烷	58.12	-11.78	4.806
8	正丁烷	58.12	-0.50	5.150
9	丙二烯	39.06	-34.5	5.578
10	乙炔	26.04	-84.0	6.421
11	反丁烯	56.11	0.88	7.098
12	正丁烯	56.11	-6.26	7.265
13	异丁烯	56.11	-6.90	7.561
14	顺丁烯	56.11	3.74	7.922
15	异戊烷	72.15	27.8	8.638
16	正戊烷	72.15	36.2	9.650
17	1,2-丁二烯	54.09	10.08	10.862
18	1,3-丁二烯	54.09	-4.41	10.988
19	丙炔	39.06	-23.3	11.676
20	乙烯基乙炔	52.04	5	11.988

$\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低碳烃中最难分离的就是丁烯异构体,

他们不仅化学性质相似,而且由表2可知,正丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯沸点很接近,这给分离带来极大的困难。因此,丁烯异构体的分离能力成为评价 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 石英毛细管色谱柱分离能力的重要指标。

2.4 色谱柱应用

2.4.1 高 C_4 含量液化气

C_4 烃作为重要的石油化工原料,在能源和化工领域有着广泛地应用。他们不仅可以作为燃料用于非烷基化汽油、甲基叔丁基醚和直接燃烧,还可以用于化工生产各类橡胶、甲乙酮和烷基化油等化工产品。在 C_4 烃的生产和应用过程中,其各组分的定性定量分析是必不可少的。自制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管柱对高 C_4 含量液化气的色谱分析图如图5所示。

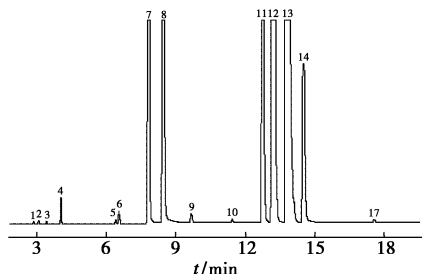


图5 高体积分数 C_4 液化气色谱图

上述液化气中 C_4 体积分数高达 99.33%, 特别是其内丁烯异构体占总含量的 84.34%, 是工业生产丁烯聚合物的上好原料。由图5可知,自制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管柱对该液化气有较好的分离能力,不仅可基线分离丁烯异构体,而且峰形对称,有较高的柱效。

2.4.2 聚合级烯烃

烯烃是生产各类化工产品的重要原料,广泛应用于有机合成和分子化学中。对聚合级烯烃的有效分析不仅是工业生产中对聚合级烯烃纯度要求 (>99%) 的必要条件,同时也对烯烃的应用具有指导意义。自制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管柱对聚合级乙烯、聚合级丙烯的色谱分析图分别如图6、图7所示。

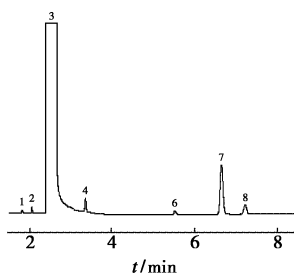


图6 聚合级乙烯色谱图

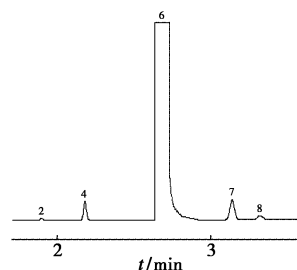


图7 聚合级丙烯色谱图

聚合级乙烯和聚合级丙烯质量分数均在 99.9% 以上,由图6、图7可知,自制 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱具有较高的柱容量。在主峰变宽的情况下,并没有对相邻组分的分离造成影响,所有组分都能正常出峰,并且有效分离。

3 结论

(1) 分别考察了微米级 Al_2O_3 、纳米级 Al_2O_3 和其混合 Al_2O_3 对低碳烃的保留性能。

(2) 所研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱对 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 低碳烃具有较强的分离能力,能够基线分离各组分,且具有较好的柱惰性、选择性。

(3) 研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 毛细管色谱柱适用于分析高体积分数 C_4 液化气以及聚合级乙烯、丙烯,具有较高的柱容量。

参考文献

- [1] Ji Z, Chang I L. A new look at light hydrocarbon separations on commercial alumina PLOT columns: Column selectivity and separation [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1996, 19 (1): 32-36.
- [2] Berezkin V G, De Zeeuw J. Capillary gas adsorption chromatography [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [3] 尹芳欣. 气相色谱法测定汽油中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烃类含量[J]. 石油化工高等学校学报, 1995, 8(4): 18-22.
- [4] 詹智玉. 岩石与天然气中 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ 烃类分析方法的研究[J]. 石油实验地质, 1990, 12(3): 326-332.
- [5] Blumer M. Preparation of porous layer open tubular columns by dynamic coating and rapid conditioning [J]. Analytical Chemistry, 1973, 45(6): 980-982.
- [6] 秦金平, 卜群, 徐艳莉, 等. 氧化铝毛细管色谱柱的研制及在液化石油气检测中的应用[J]. 化学世界, 2008, 49(3): 148-150, 157.
- [7] 刘俊彦, 李继文, 王川. 轻烃组分在 Al_2O_3 色谱柱的不可逆吸附研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(2): 84-89.
- [8] 赵国宏, 雷晓强, 王仲来, 等. 高性能 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S PLOT}$ 石英毛细管色谱柱的研制及其低碳烃分析[J]. 石油化工, 2002, 31(3): 210-213. ■