

气相色谱法测定费托合成油中的含氧化合物

顾晟燊, 殷强锋, 顾嘉辉, 辛忠*
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:采用萃取法对费托合成油进行预处理,得到含氧化合物富集的萃取相,采用GC-MS对含氧化合物进行定性分析,采用GC-FID对其中的低碳正构醇进行定量分析。分析得到了86个含氧化合物的定性结果以及低碳正构醇的定量结果。结果表明,低碳正构醇在0.10~15.00 mL/L范围内具有良好的线性关系,相对标准偏差小于4%,方法回收率在80%~92%。分析结果为费托合成催化剂、动力学研究提供数据支持。

关键词:费托合成油;气相色谱;质谱;含氧化合物;低碳正构醇

中图分类号:O658;TQ529

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.049

Analysis of oxygenates in Fischer-tropsch synthesis oil by GC

GU Sheng-shen, YIN Qiang-feng, GU Jia-hui, XIN Zhong

(College of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Fischer-Tropsch synthesis oil is pretreated by extracting the oxygenates into the extraction phase. Qualitative analysis of the oxygenates and low carbon *n*-alcohols (C3-C10) is carried out by GC-MS and GC-FID, respectively. The qualitative results of 86 oxygenates and low carbon *n*-alcohols are obtained. Under the experimental conditions, the calibration curves of low carbon *n*-alcohol are linear in the range of 0.10 - 15.00 mL. The method recoveries are 80% - 92%, with the relative standard deviation lower than 4%. The analysis results can provide basic data for catalysts and kinetics studies in the process of Fischer-Tropsch synthesis.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis oil; gas chromatography (GC); mass spectrometry (MS); oxygenates; low carbon *n*-alcohols

费托合成(F-T synthesis)是指合成气(CO和H₂)在催化剂作用下转化成液态烃和其他化学产物的过程^[1-3]。尽管费托合成已经在部分地区实现工业化,但费托合成技术本身仍有很多问题未能得到解决^[4],如费托合成产物的组分分析。费托合成产物组成非常复杂,按照相态可分为油相产物、水相产物、蜡相产物以及气相产物。常用的分析手段有GC^[5-8]、GC-MS^[9-11]等。

目前国内对于费托合成产物的组分研究还处于初级阶段,而且研究方向主要集中于水相产物的组分分析,关于油相产物分析相关文献报道非常少。因此,笔者以油相产物为对象,采用萃取法对油相产物进行前处理,使含氧化合物在萃取相富集浓缩,再

用GC-MS对含氧化合物进行定性分析,GC-FID对低碳正构醇的含量进行测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 7890-5975 气相色谱-质谱联用仪;HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);Agilent7890A 气相色谱;60 mL 分液漏斗,海门天辰玻璃仪器有限公司生产;移液枪,美国Rainin公司生产。

试剂:铁基催化剂催化的低温费托合成油,上海宄矿能源科技研发有限公司生产;二甲基亚砜、正己烷,AR级,上海凌峰化学试剂有限公司生产;正丙

收稿日期:2015-12-28

基金项目:国家“863”项目(2011AA05A20401)

作者简介:顾晟燊(1989-),男,硕士,研究员,研究方向为费托产物分析,gushengshen@126.com;辛忠(1962-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为功能性高分子材料添加剂及生物柴油,通讯联系人,02164252972,xzh@ecust.edu.cn。

醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇,质量分数大于 99%,Sigma 公司生产。

1.2 标准品的配制

准确量取正构醇标准品,用正己烷定容,配制成如表 1 所示的 1~5 号混合标准样品。

表 1 混合标准样品的体积分数 mL/L

标准品	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
正丙醇	0.10	0.60	1.00	1.40	2.00
正丁醇	0.25	1.50	2.50	3.50	5.00
正戊醇	0.75	4.50	7.50	10.50	15.00
正己醇	0.75	4.50	7.50	10.50	15.00
正庚醇	0.75	4.50	7.50	10.50	15.00
正辛醇	0.75	4.50	7.50	10.50	15.00
正壬醇	0.50	3.00	5.00	7.00	10.00
正癸醇	0.50	3.00	5.00	7.00	10.00

1.3 样品前处理

常温下,以 DMSO 为萃取剂对费托合成油(或标准品)进行多次萃取。分别取 10 mL 费托合成油(或标准品)和 10 mL DMSO 加入分液漏斗中,充分震荡混合,静置分层。充分萃取后,萃取相(DMSO 层)从底部流出收集,萃余相(油层)留在分液漏斗里,再加入 10 mL DMSO。按上述方法萃取 3 次,最后将收集的 3 份萃取相(DMSO 层)合并在一起。

1.4 萃取剂脱除

在萃取相中加入相同体积的去离子水,充分震荡,分层,将下层液体弃去,上层液体回收,即得到脱除萃取剂(DMSO)的萃取相。

1.5 GC-MS 条件

色谱条件:进样口温度为 250℃,进样量为 1 μL ,分流比为 100:1;载气 He 的流速为 0.7 mL/min;升温程序:初始柱温 30℃,保持 5 min,先以 2℃/min 的速率升温至 150℃,再以 5℃/min 的速率升温至 250℃。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),离子源温度为 230℃,MS 四级杆温度为 150℃,发射电流为 150 μA ,电子能量为 70 eV,scan 模式采集,质量扫描范围 m/z 33~480。

1.6 GC-FID 条件

高纯氮气作载气,检测器为 FID,检测器温度为 300℃,冷柱头进样,进样量为 0.2 μL ,进样口温度为 250℃,柱箱升温程序:初始温度为 30℃,保持 5 min,先以 2℃/min 的速率升温至 150℃,再以

5℃/min 的速率升温至 250℃。

2 结果与讨论

2.1 回收率与重复性

取 2 份 3 号标准品各 10 mL,其中 1 份按照 1.3 中所述的方法进行样品萃取,并按照 1.4 所述的方法进行萃取剂脱除,最后用正己烷定容到 10 mL;另 1 份不做任何处理。在 1.6 所述条件下分别进行色谱分析,比较标准样品在预处理前后的色谱峰面积并计算方法回收率,结果如表 2 所示。相对于未进行预处理的样品,低碳正构醇的方法回收率在 80%~92% 之间。其中碳数在 4 以下的醇回收率较低,主要因为萃取剂脱除过程中进行了水洗,而低碳正构醇(特别是正丙醇)在水中的溶解度较大,导致正丙醇较低的回收率。

在相同操作条件与仪器条件下,对 3 号标准样品进行 6 次平行萃取、洗脱操作,重复性实验结果如表 2 所示。该方法对于醇类物质的相对标准偏差(RSD, $n=6$) 小于 4%。该预处理方法重复性理想。

表 2 标准样品回收率与重复性($n=6$)

组分	实际体积分数/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得的体积分数/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
正丙醇	1.00	0.81	81.2	3.73
正丁醇	2.50	2.18	87.2	3.16
正戊醇	7.50	6.67	88.9	2.78
正己醇	7.50	6.69	89.3	2.17
正庚醇	7.50	6.68	89.1	1.74
正辛醇	7.50	6.79	90.6	1.90
正壬醇	5.00	4.56	91.3	2.05
正癸醇	5.00	4.54	90.8	1.85

2.2 线性方程和定量限

对 1~5 号混合标准样品按 1.3 和 1.4 中所述的方法进行操作,并在 1.6 所述的条件下进行气相色谱分析,得到 5 组色谱图和相关峰面积信息。以正构醇的体积分数(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标,进行线性拟合。不同正构醇的线性方程和相关系数如表 3 所示。可见标准品在 0.10~15.00 mL/L 范围内有较好的线性关系,相关系数均大于 0.99,确保了分析的准确性。以 10 倍信噪比(S/N)确定方法的定量限(LOQ),8 个组分的定量限为 0.01~0.06 mL/L。

表3 标准样品的线性方程、线性范围、相关系数

组分	线性方程	线性范围	相关系数
正丙醇	$Y = 210.762X + 22.593$	0.10 ~ 2.00	0.995
正丁醇	$Y = 293.836X + 34.671$	0.25 ~ 5.00	0.997
正戊醇	$Y = 297.879X + 42.368$	0.75 ~ 15.00	0.997
正己醇	$Y = 299.672X + 38.941$	0.75 ~ 15.00	0.996
正庚醇	$Y = 301.834X + 47.351$	0.75 ~ 15.00	0.997
正辛醇	$Y = 304.265X + 50.185$	0.75 ~ 15.00	0.997
正壬醇	$Y = 305.374X + 70.166$	0.50 ~ 10.00	0.998
正癸醇	$Y = 306.527X + 80.461$	0.50 ~ 10.00	0.996

2.3 含氧化合物的分析

2.3.1 含氧化合物定性结果

费托合成油中以烷烃、烯烃为主要成分,含氧化合物只占小部分,直接进样分析会因为峰重叠和峰干扰而无法检测到。通过1.3和1.4中所述的方法进行处理,费托合成油中含氧化合物得到富集浓缩,排除了大量烷烃、烯烃的干扰,在1.5所述的条件下进行气质联用检测,得到总离子流色谱图如图1所示。

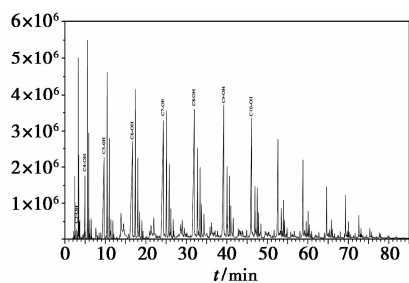


图1 费托合成油中含氧化合物 TIC 图

根据质谱数据,共计得到86种含氧化合物的定性结果,主要为醇、醛、酮、酯类物质,结果如表4所示。

表4 费托合成油中含氧化合物的定性结果

编号	保留时间/min	物质	匹配度/%
1	2.986	正丙醇	72
2	4.012	2-甲基-1-丙醇	86
3	4.496	丁醛	83
4	4.950	正丁醇	91
5	5.512	2-戊酮	81
6	6.023	2-戊醇	95
7	6.626	乙酸丙酯	83
8	7.627	3-甲基-1-丁醇	90
9	7.864	2-甲基-1-丁醇	78
10	8.457	3-甲基-2-戊酮	65

11	8.869	戊醛	78
12	9.669	正戊醇	90
13	11.236	2-己醇	90
14	12.087	乙酸丁酯	87
15	12.701	戊酸甲酯	80
16	12.850	甲酸戊酯	83
17	13.588	2-甲基-1-戊醇	91
18	15.790	己醛	74
19	16.713	正己醇	86
20	17.775	2-庚醇	88
21	18.136	庚醛	96
22	19.281	乙酸戊酯	78
23	20.224	己酸甲酯	85
24	20.941	3-甲基-1-己醇	85
25	21.261	4-甲基-1-己醇	88
26	21.947	4-甲基-1-己醇(s)	76
27	22.277	6-甲基-2-庚酮	81
28	22.679	2-甲基-庚醛	80
29	24.329	正庚醇	90
30	25.969	辛醛	91
31	26.433	丙酸戊酯	82
32	26.912	乙酸己酯	90
33	27.696	庚酸甲酯	89
34	27.985	己酸乙酯	81
35	28.588	3-甲基-1-庚醇	91
36	28.748	庚酸	68
37	28.985	4-甲基-1-庚醇	80
38	29.475	5-甲基-1-庚醇	76
39	29.924	4-壬酮	96
40	30.151	2-辛烯醛	86
41	31.945	正辛醇	86
42	33.018	丁酸丁酯	87
43	35.106	庚酸丙酯	75
44	35.854	6-甲基-1-辛醇	81
45	36.241	2-甲基-1-辛醇	77
46	37.071	4-癸酮	80
47	37.710	2-壬烯醛	91
48	39.221	正壬醇	91
49	40.180	2-癸酮	80
50	42.831	戊酸戊酯	77
51	43.125	4-甲基-1-庚醇	80
52	43.460	乙酸辛酯	91
53	43.883	壬酸甲酯	90
54	44.894	2-癸烯醛	68
55	46.100	正癸醇	86
56	46.472	2-十一醇	79

续表

编号	保留时间/min	物质	匹配度/%
57	47.126	2-十一酮	90
58	48.292	乙酸壬酯	86
59	49.473	癸酸甲酯	85
60	49.865	3-甲基-2-庚酮	72
61	51.649	2-十一烯醛	91
62	52.613	正十一醇	91
63	53.211	己酸己酯	89
64	53.680	2-十二酮	93
65	54.655	乙酸癸酯	80
66	56.192	十一烷酸甲酯	87
67	58.043	2-十二烯醛	91
68	58.791	正十二醇	91
69	59.177	己酸戊酯	80
70	59.868	2-十三酮	84
71	60.714	辛酸乙酯	86
72	62.715	乙酸十一烷酯	87
73	64.081	2-甲基-环戊醇	90
74	64.649	正十三醇	91
75	65.072	戊酸壬酯	82
76	66.459	十四醛	91
77	67.413	2-甲基-壬酮	78
78	69.006	2-甲基-环戊醇	87
79	69.279	正十四醇	94
80	71.657	乙酸十四烷酯	74
81	72.595	正十五醇	90
82	73.353	2-十六醇	83
83	75.313	正十六醇	95
84	77.659	正十七醇	95
85	79.773	正十八醇	90
86	81.733	正十九醇	86

2.3.2 低碳正构醇的定量结果

参照 1.3 和 1.4 中所述的方法处理费托合成油,并在 1.6 中所述的条件下进行分析,得到含氧化合物中低碳正构醇的色谱峰面积。利用表 3 中所建立的线性方程,对碳十以下的正构醇进行定量,结果如表 5 所示。

表 5 费托合成油中低碳正构醇的定量结果

组分	保留时间/min	体积浓度/(mL·L ⁻¹)
正丙醇	2.986	0.55
正丁醇	4.950	2.70

正戊醇	9.669	7.91
正己醇	16.713	9.26
正庚醇	24.329	10.05
正辛醇	31.945	9.38
正壬醇	39.221	6.82
正癸醇	46.100	5.35

3 结论

采用 DMSO 萃取剂对费托合成油进行萃取操作,脱除萃取相中的萃取剂后再进样分析,使含氧化合物得到有效分离,去除了其他组分的干扰,提高了分析灵敏度。同时,相对柱层析等其他前处理操作过程,萃取法方便快捷,操作简单,大大缩短了分析所要求的时间。

建立了费托合成油中含氧化合物的定性以及醇类物质的定量方法,分析得到了 86 种含氧化合物,以及其中 8 种低碳正构醇的体积分数。

参考文献

- [1] 任杰,张怀科,李永旺. F-T 合成油品加工技术的研究进展[J]. 燃料化学学报,2009,37(6):769-776.
- [2] 刘晓彤,李庆勋,刘克峰,等. 费托合成产品升级的发展现状[J]. 现代化工,2014,34(12):1-4.
- [3] 周立进,王磊,黄慧慧,等. 费托合成工艺研究进展[J]. 石油化工,2012,41(12):1429-1436.
- [4] 从文,林泉. 费托合成技术应用现状与进展[J]. 神华科技,2010,8(4):93-96.
- [5] 金珂,王亚敏. 气相色谱法测定 F-T 合成水中的含氧化合物[A]. 第八届全国石油化工色谱学术论文集[C]. 北京:出版者不详,2008,119-121.
- [6] 李长秀,王亚敏. 气相色谱法测定 FT 合成油汽油馏分的组成[A]. 第十七届全国色谱学术报告会及仪器展览会会议论文集[C]. 长沙:出版者不详,2009,103-104.
- [7] 盖青青,武鹏,石玉林,等. 气相色谱法测定费托合成水相产物中的低碳醇、醛、酮化合物[J]. 色谱,2015,33(1):90-95.
- [8] 蒋莹,吕蝶,李自运,等. 费-托合成反应产物的气相色谱法全分析[J]. 石油学报,2011,27(6):935-940.
- [9] 李金林,郭珊珊,赵丽丽. 费-托合成水相产物中含氧有机化合物的气相色谱分析[J]. 中南民族大学学报,2009,28(2):1-4.
- [10] 樊改仙,徐元源,李莹. 柱色谱分离、气相色谱-质谱法定性分析 F-T 合成油中的含氧化合物[J]. 色谱,2007,25(6):893-897.
- [11] 樊改仙,李莹,杨继礼. 柱色谱/气相色谱分析 Fischer-Tropsch 合成液相产物[J]. 分析化学,2007,35(8):1092-1098. ■