

# 轻质烃类中微量甲醇、甲基叔丁基醚等含氧化合物的测定

曹常军, 苏辉, 姚小红, 李磊

(中国石油天然气集团公司独山子石化公司乙烯厂中心化验室, 新疆 独山子 833600)

关键词: 气相色谱(GC); 轻质烃类(light hydrocarbons); 含氧化合物(oxide compound); 甲醇(methanol)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2006)04-0419-01 栏目类别: 技术与应用

在乙烯厂生产中微量含氧化合物的测定非常重要, 含氧化合物的存在可引起催化剂中毒, 致使生产不能长周期运行。对乙烯、丁烯-1中含氧化合物的测定已有报道<sup>[1]</sup>, 但随着仪器和数据处理设备的更新有些缺陷就显现出来。近年来, 毛细管色谱柱在含氧化合物的测定上也得到应用<sup>[2-4]</sup>, 但所使用的极性柱对甲醇、甲基叔丁基醚(MTBE)等含氧化合物分析时常有C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>和C<sub>5</sub>等烃类的干扰, 在分析实际样品时会有合峰出现, 无法得到准确结果。本文采用超强极性的LOWOX色谱柱, 可以排除轻质烃类的干扰, 降低检出限。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国PE公司PE-9000气相色谱仪(六通阀进样系统、毛细管分流/不分流进样口、氢火焰离子化检测器(FID))、耐压密封微量进样器。聚合级乙烯、聚合级丙烯、丁烯-1、液化气、甲醇、甲基叔丁基醚。

### 1.2 色谱条件

荷兰Chrompack公司10 m × 0.53 mm i. d. LOWOX色谱柱; 载气为氦气; 进样口温度200 °C; 检测器温度200 °C; 柱温: 100 °C保持5 min, 以15 °C/min的速率升至200 °C。进样量0.5 mL; 分流比: 10:1。

### 1.3 样品处理

样品采样要求用内壁钝化的钢瓶, 进样前通过60~80 °C气化设备气化, 丁烯-1可用耐压密封微量进样器进样。

### 1.4 标样的配制

实验中采用的标样应在临用前配制(配制方法参照SH/T 1547-93), 因为金属对甲醇有吸附作用, 含量会逐渐减少。实际分析中也可采用外购标样。

### 1.5 定量方法

采用单点校正外标法作为定量方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进样方式的选择

将六通阀和耐压密封微量进样器两种进样方式对比, 发现用六通阀进样前样品先通过-60~80 °C的毛细管气化设备可消除样品的气化不均匀现象, 经过简单的控制, 回收率与耐压密封微量进样器进样时基本一致。我们对六通阀进样系统进行改造, 更换为钝化处理的管线和阀, 可很好地消除甲醇在不锈钢上吸附的问题。如没有条件也可用大量的样品气对管线和阀进行饱和后再进样, 也可达到同样的效果。经验表明, 乙烯和丙烯样品不能使用耐压密封微量进样器进样(因为密封效果不好, 误差大), 只能使用六通阀进样。

### 2.2 色谱图

图1是配制的丁烯-1样品(含甲醇和MTBE)和丁烯-1

实际样品的色谱图。乙烯、丙烯、液化气和丁二烯的谱图与此图相近, 含氧化合物的出峰时间远远落后于烃类。C<sub>2</sub>到C<sub>5</sub>的组分为一合峰, 进样后几十秒就出峰。

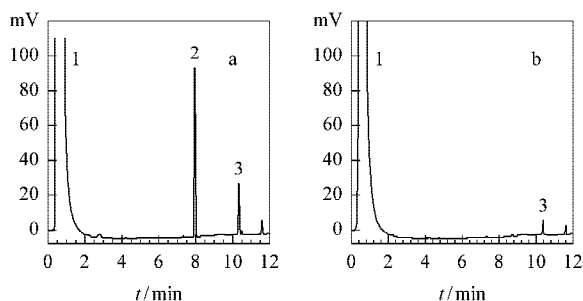


图1 (a)含甲醇和MTBE的丁烯-1样品和  
(b)丁烯-1实际样品的色谱图  
1. 丁烯-1; 2. MTBE; 3. 甲醇。

### 2.3 最小检测浓度

以色谱峰高是基线噪声的两倍作为标准确定检测限, 甲醇及其他含氧化合物的最小检测浓度都低于1.0 mL/m<sup>3</sup>, 可以满足聚合级原料的检测要求。

### 2.4 线性范围

将具有系列体积浓度的丁烯-1中甲醇和MTBE标样平行测定3次, 其峰面积 $y$ ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ )与体积浓度 $x$ ( $\text{mL}/\text{m}^3$ )呈良好线性。甲醇和MTBE的线性回归方程为 $y = 23\,768.1x + 4\,644.9$  ( $r = 0.9996$ )和 $y = 43\,774.7x + 2\,078.9$  ( $r = 0.9998$ )。

### 2.5 重复性测定

因本厂的乙烯、丙烯、液化气、丁烯和丁二烯中现未发现甲醇等含氧化合物的存在, 故在丁烯-1样品中自行加入甲醇标样(含量依次为6.5, 12.9, 19.0, 55.1 mL/m<sup>3</sup>)进行重复测定6次, 相应的相对标准偏差依次为5.0%, 2.1%, 2.1%, 0.96%。该法具有很好的重复性, 可以满足中控分析和高精度实验室分析的要求。

### 2.6 实际应用

本法首先用于丁烯-1中的甲醇和甲基叔丁基醚的测定, 后推广到乙烯、丙烯中甲醇及含氧化合物的测定, 几次成功地检测出丁烯-1中甲醇(见图1-b)和MTBE超标的情况, 及时地指导了生产。

### 参考文献:

- [1] 袁敏, 郑本亨. 华南师范大学学报: 自然科学版, 1997(3): 71
- [2] 李继文, 冯钰安. 石油化工, 2004, 33(1): 65
- [3] 陈小萍. 广州化工, 2004, 32(2): 37
- [4] SH/T 1547-2004