

液化气中微量含氧化合物的测定

杨正兴 王晓莉 鲁卫平 杨传安 邢江博

(中国石油独山子石化公司乙烯厂, 独山子 833600)

摘要:采用中心切割技术,将二甲醚从烃类中切割出来,用一台色谱仪同时对液化气中微量甲醇、甲基叔丁基醚和二甲醚进行测定,结果表明测定精度能够满足分析要求,准确度较高,测定方法操作简便,分析速度快。

关键词:气相色谱;液化气;含氧化合物;中心切割

DOI:10.3969/j.issn.1001-232x.2013.06.007

Detection of trace oxygen compound in liquefied gas. Yang Zhengxing, Wang Xiaoli, Lu Weiping, Yang Chuanan, Xing Jiangbo (Ethylene Plant of Dushanzi Petrochemical Company, PetroChina, Dushanzi 833600, China)

Abstract: Using center cutting technology cut out dimethyl ether from hydrocarbon, trace methanol, methyl tert-butyl ether and dimethyl ether in liquefied gas can measure with a chromatograph. Results show that the measurement accuracy can meet the requirement of the analysis with high accuracy and quick speed.

Key words: gas chromatography, liquefied gas, oxygen compound, heart cutting

1 前言

乙烯厂生产乙烯和丙烯的传统工艺路线为石脑油蒸汽裂解,为了降低成本提高效益,以液化气(轻烃)代替石脑油的新工艺已经越来越多的应用到生产中。液化气中含有微量的甲醇、甲基叔丁基醚和二甲醚等含氧化合物,含氧化合物的存在对后续生产的平稳运行产生影响。检测液化气(轻烃)中含氧化合物的分析显得尤为重要。

实验中采用 Agilent 公司新推出的微板流控中心切割技术,将二甲醚从烃类中切割出来,在一台色谱仪上就能同时对液化气中的微量甲醇、甲基叔丁基醚和二甲醚进行准确测定。

2 实验部分

2.1 分析仪器

气相色谱仪,型号为 Agilent7890;双 FID 检测器、Deans switch 中心切割配置双柱系统;美国安捷伦公司生产。

2.2 试剂

氮气和氢气,纯度均大于 99.99%,由北京氮普

北分气体有限公司生产。

空气:来自本厂,经硅胶及 5A 分子筛干燥,净化。

液体标样:大连大特气体有限公司生产,以丁烯-1 为底,各氧化物含量为甲醇 40 mL/m³,甲基叔丁基醚 10 mL/m³,二甲醚 200 mL/m³。

2.3 实验条件

色谱柱:CP-Lowax 毛细管柱(15m×0.32 mm×10 μm),Plot-Q 毛细管柱(30 m×0.53 mm×40 μm);载气为氮气;进样口温度 200℃;检测器温度 250℃;柱温 100℃,保持 5min,以 10℃/min 的速率升至 220℃,再保持 15min。进样量 2.0 μL,分流比 1:1。

2.4 定量分析

在 2.3 规定的实验条件下,对液化气样品和液体标样进行测定,用外标法计算各含氧化合物的含量,考察其重复性和准确性。

3 结果与讨论

3.1 实验步骤

在液化气各含氧化合物中,二甲醚由于本身极性较弱,在色谱柱上难于和丙烷、丙烯等烃类分离,当丙烷和丙烯含量较大时由于主峰很宽,拖尾严重,微量的二甲醚容易被掩盖掉或形成合峰,难于进行准确测定。本实验是在 CP-Lowax 毛细管柱

测定甲醇和甲基叔丁基醚的基础上,再与一根 Plot-Q 毛细管柱相连接,通过设置电磁阀的切换时间,采用中心切割将二甲醚切割到 Plot-Q 毛细管柱上进行测定。要确定电磁切换阀的开关时间可以在电磁阀处于 OFF 状态时,对标样进行分析,由此可以确定二甲醚的出峰时间即电磁切换阀的开关时间。按照 2.3 实验条件进行标样及样品的测试后,所得分析谱图见图 1 和图 2:

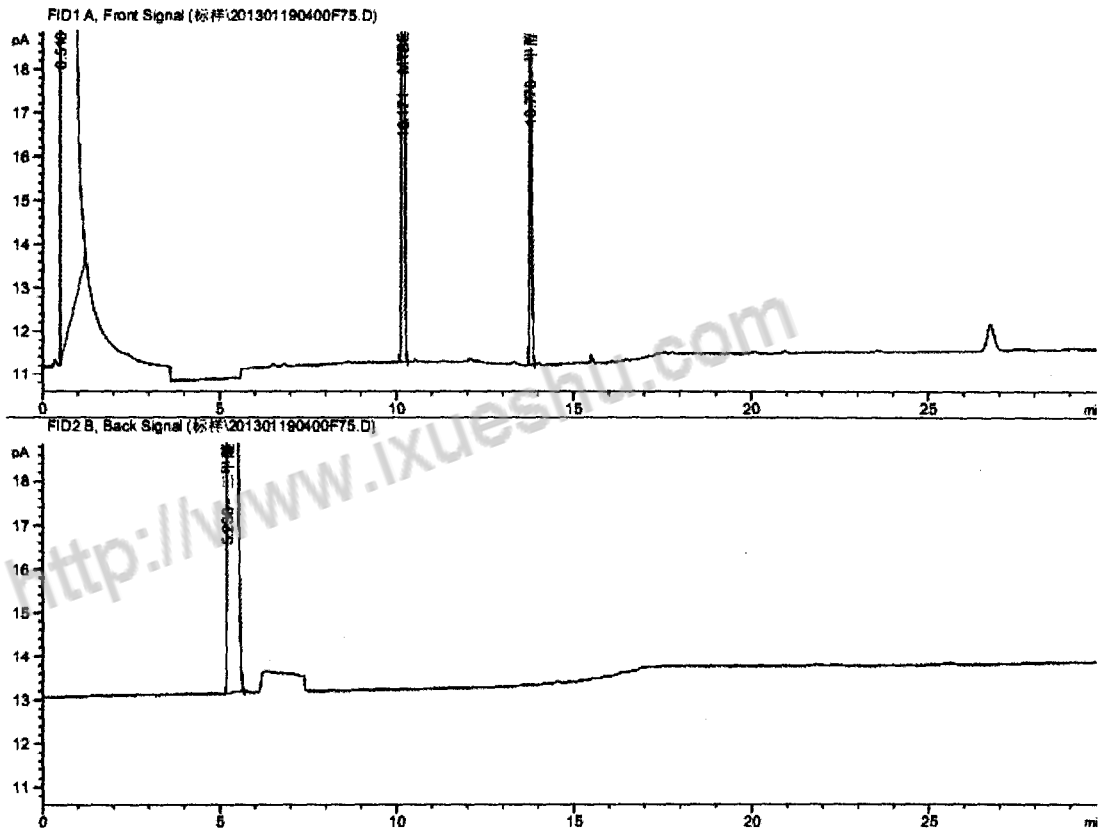


图 1 标样分离色谱图

从标样及样品图可以看出,色谱峰型尖锐,组份之间分离很好,并且响应值很高,满足方法分离要求。

3.2 最小检测浓度

在 2.3 实验条件下对液体标样进行逐级稀释后试验,样品中二甲醚的最小检测浓度可以达到 0.001%,甲醇和二甲基叔丁基醚可以达到

0.0005%。因此在满足原料检测要求的前提下,将本方法的最小检测浓度定为 0.001%。

3.3 精密度考察

在 2.3 实验条件下对液化气样品进行 7 次重复测定,以外标法定量,计算其相对标准偏差,得到分析结果如表 1。

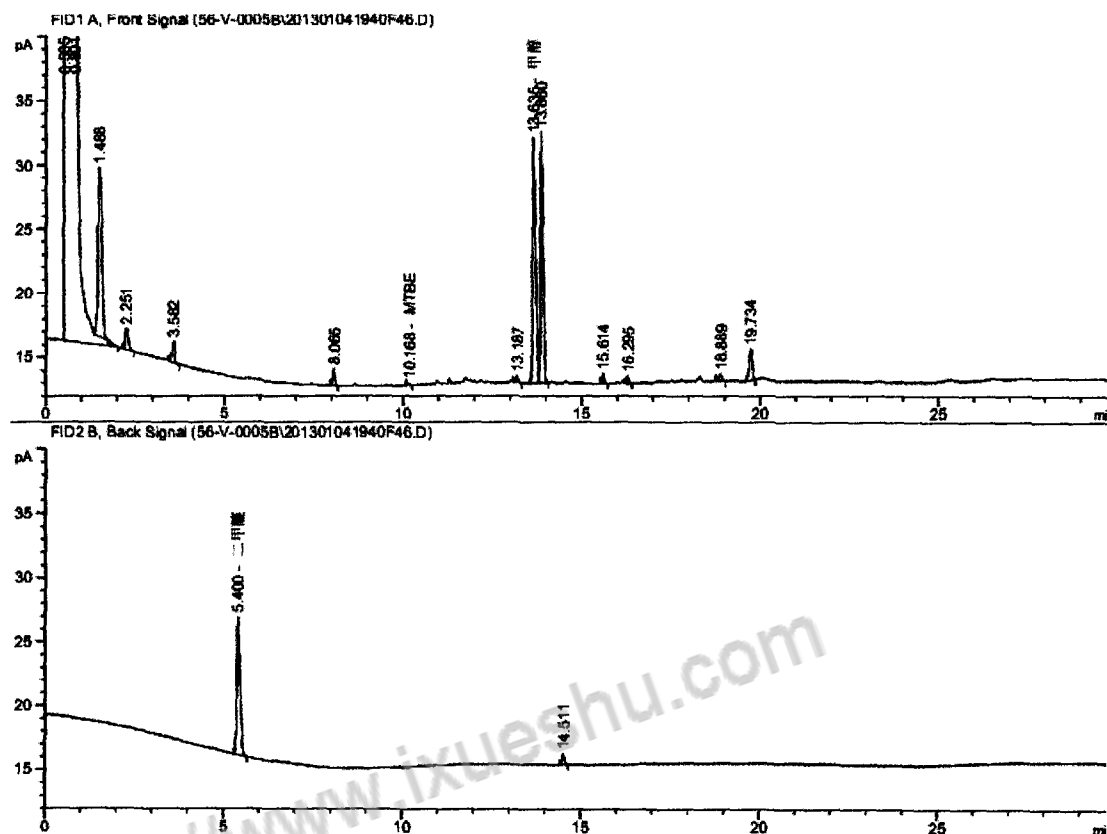


图2 样品分离色谱图

表1 液化气平行测定结果

(mL/m³)

组分	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD (%)
甲醇	211.6	201.1	199.6	205.7	206.3	197.8	202.5	203.5	2.3
MTBE	11.3	10.6	10.5	10.9	11.1	10.5	11.2	10.9	3.1
二甲醚	15.7	14.7	15.5	15.8	14.6	15.2	15.1	15.2	3.1

表1测定结果显示,样品中各组分的相对标准偏差不超过4%,说明该方法具有很好的重复性,完全能满足液化气进厂原料的检测要求。

3.4 准确度考察

在2.3实验条件下对液体标样进行6次重复测定,得到分析结果如表2。采用Z检验判断方法的

准确度,即 $|Z| = \left| \frac{\bar{X} - X_{标}}{S(X)} \right|$ 。在95%置信水平条件下 $Z_{0.05} = 1.96$,当测定结果 $|Z| < 1.96$ 时,说明分析结果与标样值之间无显著性差异,符合定量分析的要求。

表2 液体标样平行测定结果

(mL/m³)

组分	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	Z
甲醇	37.8	39.8	37.6	37.7	38.5	39.1	38.4	0.90	0.44
MTBE	10.3	9.9	9.1	10.5	9.6	10.1	9.9	0.51	0.39
二甲醚	200.6	222.6	204.3	207.6	213.5	202.9	208.6	8.20	0.37

由表2看出,液体标样中甲醇、MTBE和二甲醚测定结果的 $|Z|$ 值均小于1.96,满足定量分析的要求,测定结果准确可靠。

4 结论

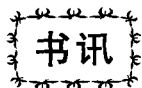
采用中心切割,将二甲醚从烃类中切割出来,在一台色谱仪上就能同时对液化石油气中的微量甲醇、甲基叔丁基醚和二甲醚进行测定,最小检测浓度为0.001%。测定结果相对标准偏差2.3%—3.1%,各组分的 $|Z|$ 值均 <1.96 ,表明,测定精度能够满足分析要求,测定结果准确可靠。同时测定方法操作简便,分析速度快,为液化气原料进厂分

析提供了快速、准确的分析数据。

参考文献

- [1] 工业用乙烯、丙烯中微量含氧化合物的测定 气相色谱法·实验报告[R].上海:上海石油化工研究院.2012.4.
- [2] 曹常军,苏辉,姚小红,等.轻质烃类中微量甲醇、甲基叔丁基醚等含氧化合物的测定[J],色谱.2006(4):419.
- [3] 刘珍主编.化验员读本[M].北京:化学工业出版社.1998.7.
- [4] GB/T12701-1990.工业用乙烯-丙烯中微量甲醇的测定.气相色谱法[S].

收稿日期:2013-06-08



在线分析系统工程技术

书号:978-7-122-18199-2

定价:199元

出版时间:2014年1月

内容简介:

《在线分析系统工程技术》日前在化学工业出版社隆重出版,本书由中国仪器仪表学会理事、南京市自动化及仪表协会副理事长高喜奎博士担任主编,分析仪器学会在线分析仪器专业委员会委员朱卫东教授和南京工业大学程明霄教授担任副主编,在线分析行业的权威专家金钦汉教授、胡满江教授、范忠琪教授主审,中国科学院陆婉珍院士作序。

本书全面介绍了在线分析系统的基本知识,系统构成与设计制造、管理,以及系统工程应用技术。概论篇介绍了系统的专业知识,包括系统分类、组成、主要性能特性及其应用发展。系统构成重点介绍了组成在线分析系统的在线气体分析仪及水质分析技术、样品取样处理技术、数据采集处理传输技术等。设计制造与管理着重介绍了系统工程设计、集成制造和系统项目管理与运行维护管理技术。系统工程应用详细介绍了在线分析系统在石油化工、化工、冶金、电力、建材等流程工业和环境监测等领域的工程应用技术及典型案例。

图书特色:

- 内容新颖——集中国内在线分析行业众多专家的智慧和经验,首次从在线分析系统角度全面介绍,是国内最新的在线分析系统工程技术专业著作。
- 系统全面——全面介绍在线分析系统的工程技术基础、在线分析仪器、样品取样处理、数据采集处理、系统集成与工程技术等,内容覆盖面广。
- 技术先进——详细介绍在线分析系统在石化、冶金、建材、电力等流程工业及环保检测领域的典型应用及技术解决方案,所介绍产品为国内外最新技术产品。
- 实用性强——针对国内在线分析行业的技术需求,紧密联系在线分析的工程应用实际,可读性强,特别适合在线分析行业的从业人员参考使用。

读者对象:本书可供在线分析技术领域内,从事在线分析监测及应用的科技人员阅读;特别适合从事在线分析应用的设计院所、直接用户、环境监测的专业技术人员,以及从事在线分析系统设计、制造、运行的专业技术人员参考使用。也可作为高等院校现代仪器分析课程的参考教材。

论文降重、修改、代写请扫码



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 微量砷的氢化—火焰原子吸收测定的改进](#)
- [2. 评灰化管在微量碘测定中的重复使用](#)
- [3. 顶空气相色谱法测定醇醚产品中微量环氧乙烷](#)
- [4. 用单扫示波极谱法测定微量氟哌啶醇](#)
- [5. 铁\(Ⅲ\)-硫氰酸钾-乙基紫三元络合物光度法测定水中微量铁](#)
- [6. 链霉素分光光度法测定微量铁的研究](#)
- [7. 酸化—吹气容量法测定甲醇中微量CO₂方法的研究](#)
- [8. 应用TPPS₄荧光法测定微量氰化物](#)
- [9. 微量锆分析测定的研究进展](#)
- [10. 酱油中微量铵盐测定方法的改进](#)