

岛津 GC-2014 测定在线催化反应的原料与反应物

GC-132

摘要：本文主要介绍在 GC-2014 进样口实现 MTO 催化反应，并收集反应的气体，通过阀进样实现组分的分析。本装置的进样口衬管装有反应的催化剂，AFC 进样口载气提供稳定的气体环境，自动进样器提供液体反应原料。每次自动进样时，原料和催化剂在衬管处接触，反应的气体可以收集，可以进色谱，可以放空，根据实验的需求来选择。

关键词：脉冲反应 进样口 催化剂

我国的能源结构是多煤少油，以煤为原料的合成化工是应用的重点方向，甲醇制烯烃（MTO）是其中的热点。它是 C1 化工新工艺，是指以煤或天然气合成的甲醇为原料，借助类似催化裂化装置的流化床反应形式，生产低碳烯烃的化工技术。

本方案在岛津公司气相色谱产品 GC-2014 实现了创新式应用，进样口做为微型反应器，反应气体环境由

AFC 提供稳定的气源，催化剂在衬管处，当进样器进样时提供反应原料，进样口温度根据反应需要的温度来设定，由于此实验反应接触时间比较短，小于 0.1 秒，所以本次实验选择收集模式，从 CC-2 处进样，这样能保持最好平行性。此套系统可以根据具体实验来选择不同的阀切换时间，进样口稳定，流量等条件，来模拟不同的实验方案，由此来确定催化剂的选择性。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2014

1.2 GC 分析条件

色谱柱：Rt-Q-BOND(30 m×0.32 mm×10 μm)

柱温程序：60°C (5min)_2°C /min_80°C

(5 min)2°C /min_220°C (10 min)

AFC 控制方式：氮气，恒流（150 mL/min）

载气流量：6 mL/min（氮气）

自动进样器进样量：1 μL

催化剂装载量：60 mg

进样方式：气体六通阀，自动进样器

SPL 温度：350°C 直接进样（不分流）

FID 温度：300°C

氢气流量：40 mL/min

空气流量：400 mL/min

尾吹流量：25 mL/min

1.3 阀路图

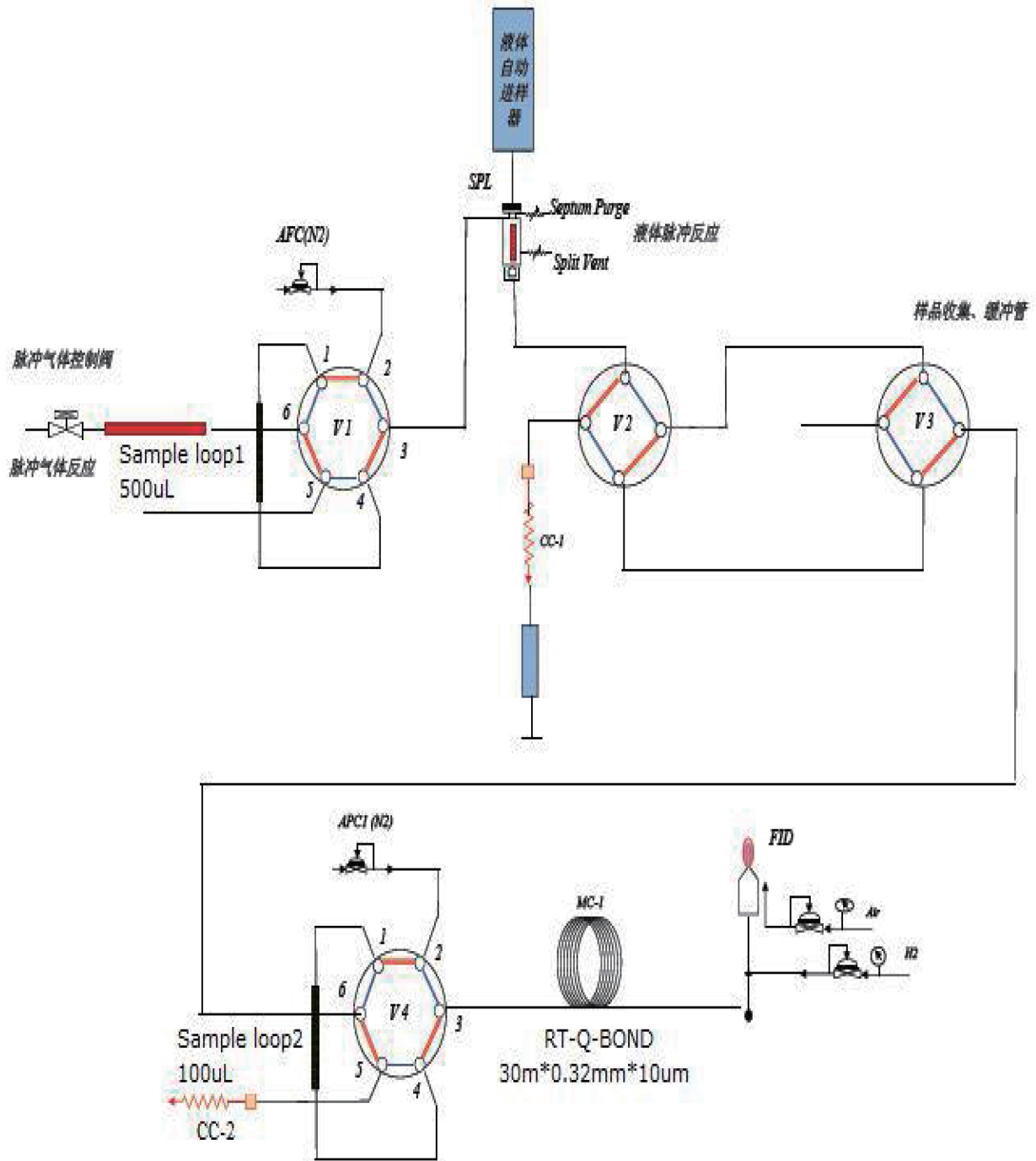


图1

1.4 标准气体选择

根据本次实验的原料和反应物的组分进行外标，标气是北京北氧联合气体有限公司提供。

测试结果

2.1 阀程序

时间程序 (收集)

时间	设备	设备	值
0 分钟	继电器	继电器 2(0:关/1:开)	1
1 分钟	继电器	继电器 2(0:关/1:开)	0

时间程序 (进样)

时间	设备	设备	值
0.01 分钟	继电器	继电器 4(0:关/1:开)	1
0.5 分钟	继电器	继电器 4(0:关/1:开)	0

2.2 典型谱图

收集的反应气体通过阀4进样,至Q柱进入FID进行检测,其中甲烷,乙烯,丙烯,丁烯,戊烯,己烷,苯为反应物,甲醇,二甲醚为未反应的原料,相关色谱图请参见如下图2。

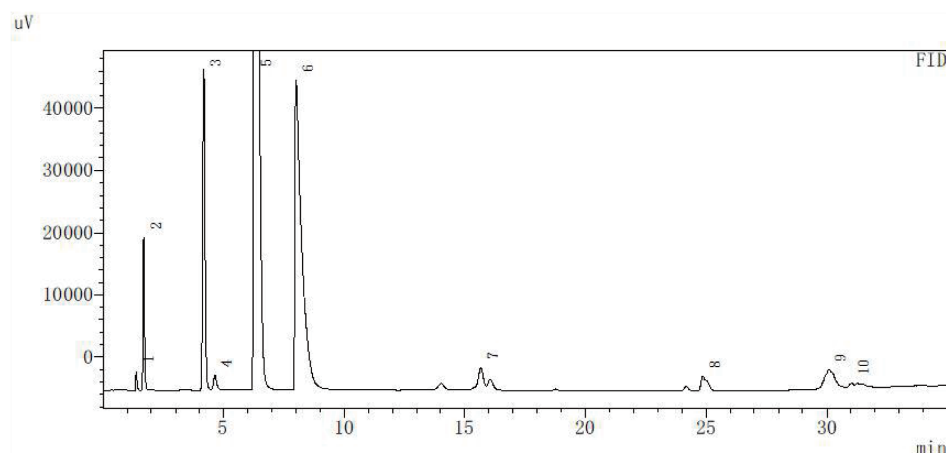


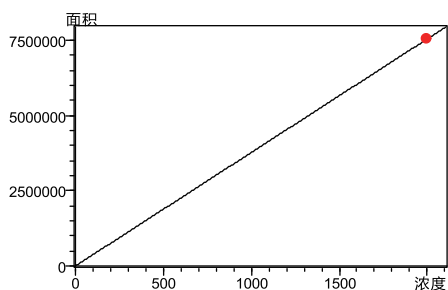
图2 收集的反应气体的典型色谱图

表1 反应物与原料组分

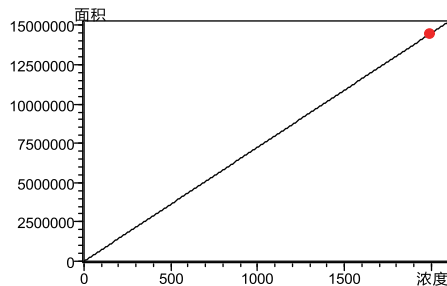
No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	甲烷	methane	74-82-8	1.376
2	乙烯	Ethylene	74-85-1	1.685
3	丙烯	propylene	115-07-1	4.175
4	丙烷	Propane	74-98-6	4.454
5	甲醇	methanol	67-56-1	6.265
6	二甲醚	methoxymethane	115-10-6	7.987
7	丁烯 (同分异构总和)	butylene		15.662
8	戊烯 (同分异构总和)	pentene		24.871
9	正己烷	n-Hexane	110-54-3	31.031
10	苯	Benzene	71-43-2	31.501

2.3 数据处理

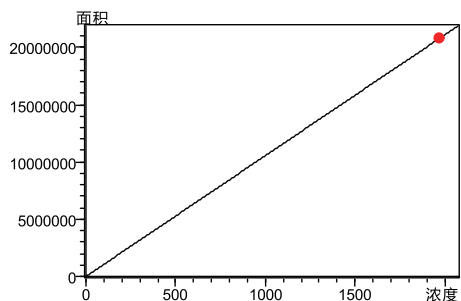
此实验主要是观察反应趋势和转化率的实验，反应物与产物的总量是 100%，每个组分单点外标后再归一化处理，同时计算产物的转化率，四次实验的转化率稳定在 15-20% 之间，证明此系统实验的有效性。



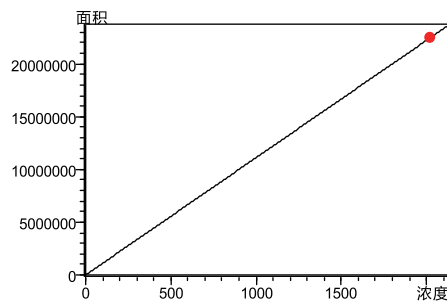
甲烷



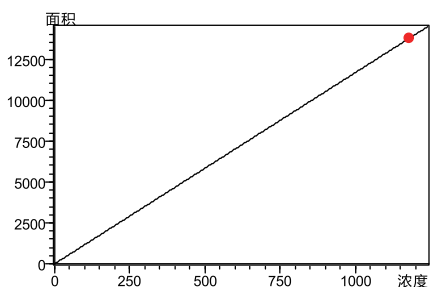
乙烯



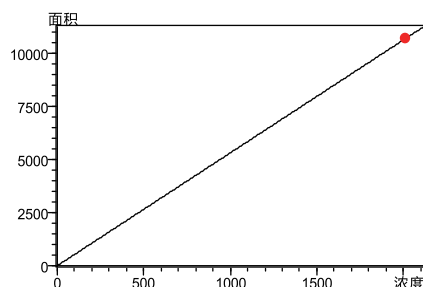
丙烯



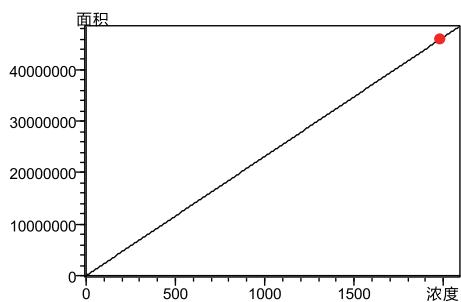
丙烷



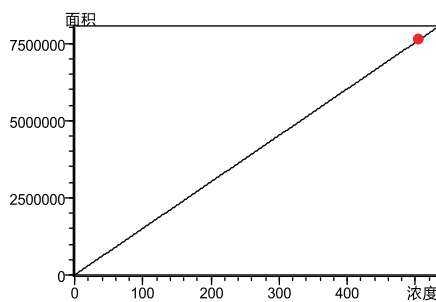
甲醇



二甲醚



丁烯



戊烯

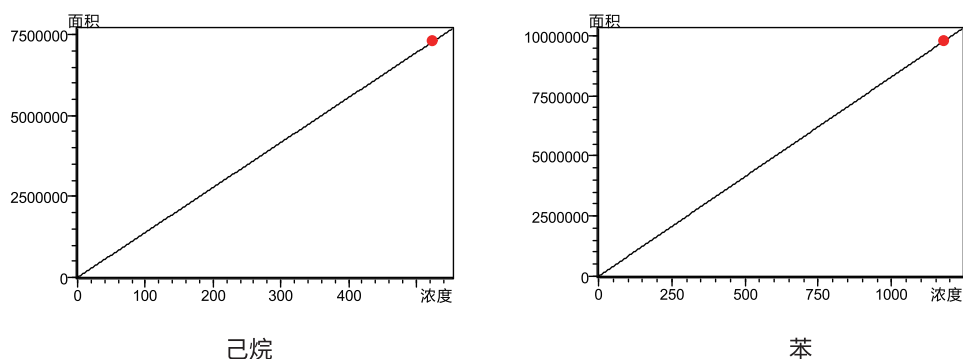


图3 反应物与原料的标准曲线

表2 反应物的转化率

Conver	15.154%	18.695%	16.061%	16.061%
甲烷	0.159%	0.235%	0.222%	0.222%
乙烯	0.828%	1.466%	1.504%	1.504%
丙烷	0.280%	0.400%	0.379%	0.379%
丙烯	5.272%	7.306%	6.314%	6.314%
丁烯	2.317%	2.815%	2.386%	2.386%
戊烯	0.947%	1.640%	1.333%	1.333%
己烷	4.620%	4.172%	3.111%	3.111%
苯	0.731%	0.660%	0.812%	0.812%

结论

由于本次催化反应小于 0.1 秒，这就要求在收集模式时时间保持一致，通过实验，1 分钟为佳。本次实验的理论转化率在 15%-20% 左右，实验结果均在此范围内，证明了实验的有效性。同时由于 AFC 处提供的流量在 150 mL/min，只能选择流量模式，同时为了保持阀的平衡，就要去除阻尼来达到平衡。此实验为气相色谱的应用提供了创新性应用，更好的与实验结合。