

气相色谱法测定煤制乙二醇羰化偶联工艺气和酯化再生工艺气成分

GC-213

摘要： 本文使用岛津气相色谱仪，三阀五柱分离技术，热导检测器（TCD）和氢火焰离子化检测器（FID）建立了一次进样测定草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇中偶联工艺气和酯化再生工艺气的亚硝酸甲酯、甲醇、氩气、氮气、一氧化氮、二氧化碳、一氧化碳和氧化亚氮组分的分析方法。多阀多柱和双检测器的配合使用确保了各组分的分离和检测；所以本方法具有重复性和灵敏度良好，分析时间短，操作简单等特点。

关键词： 气相色谱仪 亚硝酸甲酯 一氧化氮 氧化亚氮 草酸酯氧化偶联法

乙二醇 (Ethylene Glycol 简称 EG)，是一种重要的化工基础原料，能衍生出多种化工产品。主要用于聚酯、防冻剂、润滑剂、增塑剂、表面活性剂、炸药、涂料、油墨等行业。乙二醇的合成工艺主要有两种路径：1) 石油炼制中的乙烯或乙烷为原料合成乙二醇；2) 另一种是以煤或天然气为原料先转化成合成气 (CO, H₂)，再制乙二醇。

在“多煤，缺油，少气”的能源结构和“碳中和，碳减排”的影响下草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇成为乙二醇成产的重要工艺路线，据统计数据显示早在 2019 年用草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇方法合成的

乙二醇产量已经超过国内乙二醇总量的 40%。该工艺路线的核心合成步骤中的偶联合成气、酯化再生气、弛放气、塔顶不凝气等都需严格监测各组分含量。

本文使用岛津气相色谱仪，三阀五柱分离技术，热导检测器（TCD）和氢火焰离子化检测器（FID）建立了一次进样测定草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇中偶联工艺气和酯化再生工艺气的亚硝酸甲酯 (MN)、甲醇 (ME)、氩 (Ar)、氮 (N₂)、一氧化氮 (NO)、二氧化碳 (CO₂)、一氧化碳 (CO) 和氧化亚氮 (N₂O) 组分的分析方法，同时该方法也适合弛放气、塔顶不凝气等的分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2014

1.2 分析条件

载气：N₂ ≥ 99.999%；H₂ ≥ 99.999%

柱温：60°C

SPL：80°C

TCD：150°C 电流：80 mA

FID 温度：100°C

进样方式：自动阀，1.0 mL，1.0 mL

MC-1: SH-Rtx-WAX 60 m × 0.32 mm × 1.0 μm

MC-3: MS-5A 2.0 m × 1/8 in

AFC：恒压 N₂ 181 kPa 分流比：20

APC-1: H₂ 170 kPa

APC-2: H₂ 335 kPa

APC-3: H₂ 260 kPa

PC-1: Porapack-N 1.0 m × 1/8 in

MC-2: Porapack-Q 2.0 m × 1/8 in

MC-4: Porapack-Q 3.0 m × 1/8 in

1.3 仪器事件

仪器自动运行时间程序见表 1:

表 1 时间程序表

时间 (分钟)	设备	事件	设定值
0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1
0.01	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	1
0.80	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
1.20	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1
1.70	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0
9.00	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0

■ 标准样品

由四川中测标物科技有限公司提供的标准气体浓度如表 2。以此制作标准曲线。

表 2 标准气体浓度表 (L/L)

No.	中文名称	英文名称	浓度 %
1	亚硝酸甲酯	Methyl nitrite	9.86
2	甲醇	Methanol	0.19
3	氩气	Argon	10.08
4	氮气	Nitrogen	30.08
5	一氧化氮	Nitric oxide	9.56
6	一氧化碳	Carbon monoxide	20.33
7	二氧化碳	Carbon dioxide	10.0
8	一氧化二氮	Nitrous oxide	19.9

■ 结果与讨论

3.1 标准气体色谱图

按 1.2 和 1.3 的条件分析煤制乙二醇中偶联工艺和酯化再生工艺所需的标准气体，FID 通道色谱图见图 1，TCD 通道色谱图见图 2。

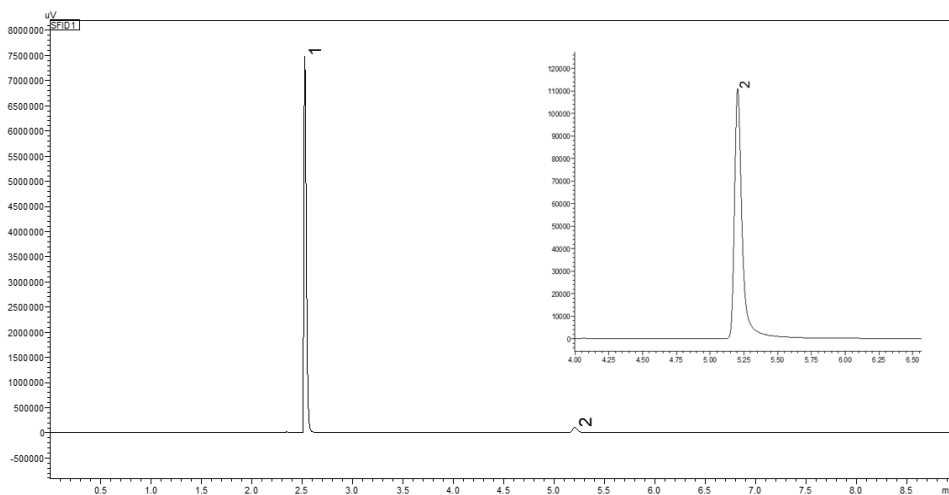


图 1 FID 亚硝酸甲酯、甲醇色谱图

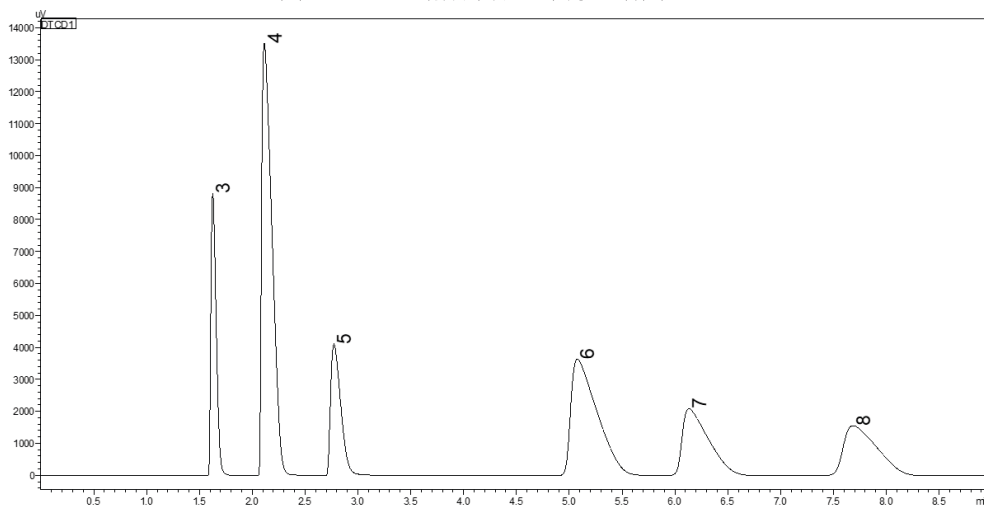


图 2 TCD 永久性气体色谱图

表3 组分名称、CAS号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS#	保留时间 (min)
1	亚硝酸甲酯	Methyl nitrite	624-91-9	2.525(FID)
2	甲醇	Methanol	67-51-1	5.203(FID)
3	氩气	Argon	7440-37-1	1.626(TCD)
4	氮气	nitrogen	7727-37-9	2.114(TCD)
5	一氧化氮	nitric oxide	10102-43-9	2.774(TCD)
6	一氧化碳	carbon monoxide	630-08-0	5.077(TCD)
7	二氧化碳	carbon dioxide	124-38-9	6.13 CD)
8	一氧化二氮	nitrous oxide	10024-97-2	7.687(TCD)

3.2 实验重复性

以此标样连续进样3次，考察仪器的重复性，实验测定结果见表4。

表4 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限

No.	中文名称	保留时间重复性 RSD%	峰面积 RSD%
1	亚硝酸甲酯	0.01	0.327
2	甲醇	0.01	0.230
3	氩气	0.01	0.030
4	氮气	0.01	0.031
5	一氧化氮	0.01	0.068
6	一氧化碳	0.01	0.037
7	二氧化碳	0.01	0.092
8	一氧化二氮	0.01	0.039

■ 结论

本文建立的草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇中偶联工艺气和酯化再生工艺气中亚硝酸甲酯、甲醇、氩气、氮气、一氧化氮、二氧化碳、一氧化碳和氧化亚氮等组分气相色谱仪分析方法，分析结果表明：各组分保留时间相对标准偏差小于0.01%，峰面积相对标准偏差小于0.5%，分析时间少于10分钟。该分析方法的分析结果能满足偶联反应和酯化再生反应的生产控制要求，对物料投放，工艺参数调整和工艺安全等提供了有力的支持。此外，该分析方法也能兼顾草酸酯氧化偶联法煤制乙二醇中驰放气、塔顶不凝气的分析。

岛津应用云

