

甲醇制取烯烃产物气相色谱分析系统原理介绍

譙应召

(山东化工研究院, 山东 济南 250014)

摘要: 使用气相色谱仪配置三检测器四切换阀系统, 测定甲醇制取烯烃反应过程中的各种气体组分含量。

关键词: 气相色谱; 气体分析

1 背景介绍

乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本化工原料, 随着我国国民经济的发展, 特别是现代化学工业的发展对低碳烯烃的需求日渐攀升, 供需矛盾也将日益突出。甲醇制乙烯、丙烯的 MTO 工艺和甲醇制丙烯的 MTP 工艺是重要的化工技术。该技术以煤或天然气合成的甲醇为原料, 生产低碳烯烃, 是发展非石油资源生产乙烯、丙烯等产品的核心技术。

甲醇制取烯烃的反应过程中各工段的产物组成较为复杂, 包括甲醇、二甲醚、小分子烷烃烯炔类、以及少量二氧化碳和永久气体等组分, 使用简单的单根气相色谱柱难以实现分离。如果采用多次进样的方法, 无疑分析效率会显著降低。那么设计可单次进样, 可在线连接的专用气相色谱分析系统会极大提高分析效率。

2 系统结构原理

本例采用 Shimadzu 的气相色谱仪 GC-2014, 设计甲醇制取烯烃过程气体分析系统, 系统结构原理如图 1 所示, 系统中含有三检测器——两个 FID 检测器、一个 TCD 检测器——四支自动阀, 具有并行的三路分析通道。

通道 1 采用十通阀进样反吹并辅助以六通阀切换色谱柱的方法, 用以测定样品中的少量氢气、氧气、氮气、一氧化碳、二氧化碳等组分含量。

通道 2 采用六通阀直接进样、PLOT Q 毛细管柱分离的方法, 用以测定样品中甲醇和二甲醚等组分的含量。

通道 3 采用十通阀进样反吹、氧化铝毛细管柱分离的方法, 用以测定样品中的丙烯、乙烯以及其他烃类化合物含量。

本系统可以实现一次进样完成样品所有组分的分离测定, 并且可以实现在线或者离线方式的采样。

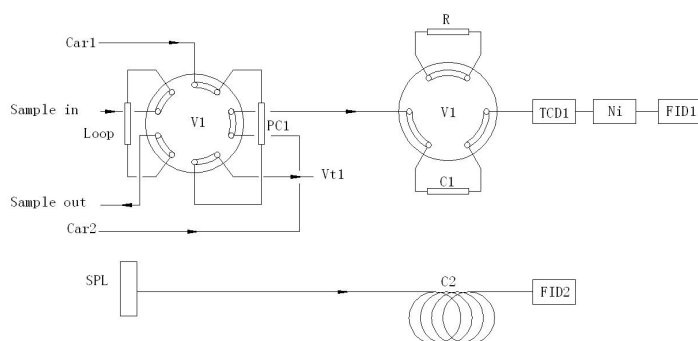


图 1 甲醇制取烯烃产物分析系统原理图

3 工作流程讲解

本分析系统的工作过程简述：

通道 1 的工作过程：

1 取样

如图 1 所示，此时将样品通入定量环（样品流经 sample in - loop - sample out）。

2 进样

系统启动数据采集的瞬间，十通阀 V1 旋转 36 度，此时样品被载气携带进入预分离色谱柱 PC1 中（样品流经 car1 - loop - PC1 - C1 - C2 - TCD1）。

样品在 PC1 中被预分离，其中较轻的组分（氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳）作为合峰流入 C2 色谱柱。

3 反吹

当样品中的二氧化碳之前的组分全部流入色谱柱 C1 之后，十通阀 V1 旋转 36 度，此时预分离色谱柱 PC1 中的载气流速反方向流动，保留时间较长的重组分被反吹流出 PC1 柱（样品流经 car1 - PC1 - Vent1）。

4 色谱柱选择

样品在 C1 色谱柱中被分成两部分，一部分为氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳的合峰，另一部分为二氧化碳和其他烃类。

当合峰完全流入色谱柱 C2 中时，V2 阀旋转 60 度，合峰中的氮气、一氧化碳、甲烷等组分被封闭在色谱柱 C2 中。C1 色谱柱中的二氧化碳流出色谱柱，由于色谱柱保留时间配合的关系，氢气和氧气也会流出进入 TCD 检测器。此时观察到的 TCD 出峰顺序为氢气、氧气、二氧化碳。

5 复位

当乙炔完全流出色谱柱 C1 之后，V2 阀旋转 60 度，恢复到系统的初始状态，C2 中封闭的组分，再次流出并在 TCD1 上出峰，其顺序为氧气、氮气、甲烷、一氧化碳。

通道 2 的工作过程：

1 取样

如图 1 所示，此时将样品通入定量环（样品流经 sample in - loop -sample out）。

2 进样

系统启动数据采集的瞬间，六通阀 V3 旋转 60 度，此时样品被载气携带进入色谱柱 C3 中（样品流经 car3 - C3 - FID1）。

色谱柱 C3 为 PLOT Q 毛细管柱，可以将样品中的甲醇和二甲醚分离开，此通道的管路、阀和定量环需要特殊处理，予以保温和进行惰性化处理。

通道 3 的工作过程：

1 取样

如图 1 所示，此时将样品通入定量环（样品流经 sample in - loop -sample out）。

2 进样

系统启动数据采集的瞬间，十通阀 V4 旋转 36 度，此时样品被载气携带进入预分离色谱柱 PC2 中（样品流经 car3 - loop -PC3 - C3 - TCD2）。

样品在预分离色谱柱 PC2（采用了强极性色谱柱）中分离为较轻组分（烃类物质永久气体）和较重组分（极性较强组分包括甲醇和二甲醚）。

其中保留较弱的烃类组分流入色谱柱 C4（氧化铝毛细管柱），并在 FID2 检测器上被检测到。

3 反吹

当色谱柱 PC2 中的较轻组分完全流入色谱柱 C4 中，十通阀 V4 再次旋转 36 度，此时色谱柱 PC2 内部的载气反向流动，将保留时间较强的组分反吹流出系统。

最终总系统复位，准备下次进样。

系统的典型谱图如图 3 所示：

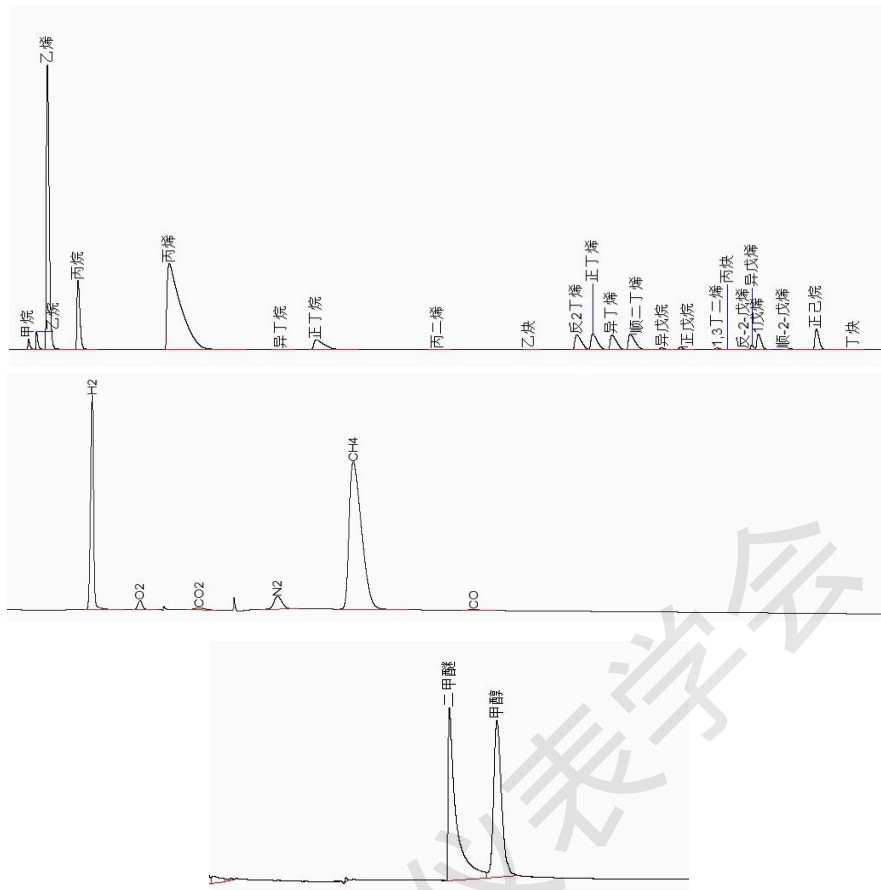


图2 系统典型谱图