

CO + H₂合成产物中混合醇的色谱分析

徐 杰 韩启坤 李 凡 王文祥*

(郑州大学化学系)

在CO₂+H₂催化合成的液相产物中, 不仅含有烃和水, 还有混合醇及其它含氧化合物(1)。产物分布复杂, 对其中的混合醇分析比较困难。文献(2)报道了在柱 porapak P 上对正构醇分析的情况。本文选用 GDX-103 柱, 峰高法内标工作曲线, 对合成产物中低碳混合醇含量进行了测定。结果表明, 此方法可以使低碳醇很好分离, 数据处理简便, 具有一定的可靠性。

实 验 部 分

(一) 仪器 SP-2305 E 型气相色谱仪; 不锈钢螺旋柱; φ4mm×3000mm, 填充 GDX-103 固定相。

(二) 色谱条件 测产物中醇含量时, 氢焰检测器, 载气N₂ 25ml/min, H₂ 25ml/min, 空气400ml/min, 柱温160℃, 检测室130℃, 汽化室160℃, 纸速300mm/h, 衰减16, 极化电压 220V, 进样4μl。

测产物中水含量时, H₂为载气 28ml/min, 热导池温度120℃, 柱温150℃, 汽化室 150℃, 衰减 4, 纸速300mm/h, 进样0.4μl。

(三) 定性分析 用已知物直接对照法进行(3), 各组分的保留时间(t_R)和相对保留值(r_{1,s})如表 1 所示(取三次平均值)。

组 分	甲醇	乙醇	异丙醇	正丙醇	丁醇	异丁醇	正丁醇	异戊醇	正戊醇
保留时间 t _R (s)	140	240	340	518	687	842	1190	1863	2210
相对保留值 r _{1,s}	0.53	1	1.42	2.16	2.36	3.51	4.98	7.76	9.21

(四) 定量分析 1. 内标工作曲线: 贮备溶液是配制甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、正戊醇的水溶液, 诸醇在此

溶液中的浓度分别为0.030、0.026、0.008、0.012、0.008、0.010、0.002、0.004ml/ml。

内标溶液: 配制浓度为 0.10ml/ml 的丁酮水溶液。

醇内标工作曲线的制作: 准确量取贮备液 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0ml, 各加入内标溶液0.5ml, 用水稀

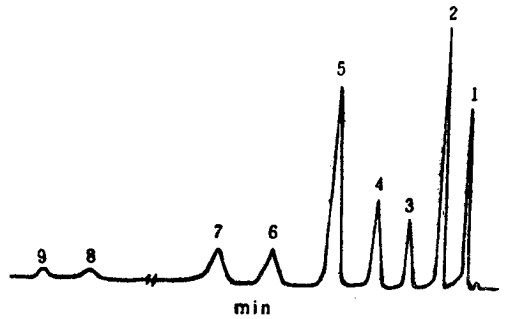


图 1 混合组分的色谱图

峰号: 1. 甲醇, 2. 乙醇, 3. 异丙醇, 4. 正丙醇, 5. 丁酮(内标), 6. 异丁醇, 7. 正丁醇, 8. 异戊醇, 9. 正戊醇。

释至5ml, 进行色谱分析。所得色谱图如图 1 所示, 由图上峰高值求出相应峰高比h_i/h_s, 由配液可知其相应体积比V_i/V_s。将V_i/V_s对h_i/h_s作图, 便得到相应组分的内标工作曲线(4), 表 2 列出了各标样中组分的实验结果。线性关系用相关系数表示(五组数据回归)。

含水量内标工作曲线及溶液配制: 以异丙醇为溶剂, 配制甲醇、乙醇和水含量为 0.02、0.02、0.50ml/ml 的溶液, 取此溶液0.5、1.0、1.5、2.0ml, 各加入浓度为 0.20ml/ml 的丁酮溶液 1.0ml, 用异丙醇释至 5ml, 进行热导分析, 所得色谱图如图 2 所示。数据处理结果列于表 3。

2 产品中醇和水含量测定: 测醇含量时, 取合成产品1.0ml, 加入内标液 0.5ml, 用水释至 5ml,

* 参加实验工作的还有: 郭宪吉, 宋世霞, 刘征。

表 2

诸醇标准工作曲线数据处理结果

组 分	甲 醇	乙 醇	异 丙 醇	正 丙 醇	异 丁 醇	正 丁 醇	异 戊 醇	正 戊 醇
截 距 I	0.037	0.027	-0.014	0.013	0.012	0.019	-0.013	0.005
斜 率 S	1.058	0.614	1.053	0.534	1.638	1.376	2.162	3.198
γ	0.9476	0.9976	0.9992	0.9992	0.9990	0.9986	0.9616	0.9767

表 3 含水量测定内标工作曲线数据

组 分	项 目	编 号				线 性 关 系		
		1	2	3	4	截距I	斜率S	r
乙 醇	hi/hs	0.122	0.211	0.316	0.525	0.018	0.364	0.9777
	vi/vs	0.05	0.10	0.15	0.20			
水	hi/hs	2.48	4.52	5.99	7.78	-0.598	0.717	0.9982
	vi/vs	1.25	2.50	3.75	5.00			

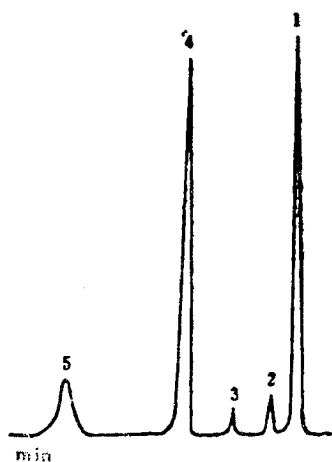


图 2 TCD 测标样的色谱图

峰号: 1. 水, 2. 甲醇, 3. 乙醇, 4. 异丙醇(溶剂), 5. 丁酮(内标)。

由峰高比求出相应体积比 V_i/V_s , V_i 、 V_s 分别表示标准工作曲线的配样中醇组分(i)和内标物丁酮(s)的体积。利用下式计算诸醇含量:

$$V_i\% = \frac{\text{配液中内标物体积}}{\text{配液中产物体积}} \times V_i/V_s \times 100\%$$

测含水量时, 取产品 1ml, 加入内标溶液 1ml, 用异丙醇稀释至 5ml, 热导检测器, 其它处理方法同上。

实 验 结 果

在上述实验条件下, 合成产品中醇含量的分析结果见表 4。

表 4

水 相 产 品 中 醇 含 量 测 定 值

样 品	实验次数 和 偏 差	醇 体 积 含 量 %							
		甲 醇	乙 醇	异 丙 醇	正 丙 醇	异 丁 醇	正 丁 醇	异 彪 醇	正 戊 醇
A	1	1.65	3.25	0.60	1.45	0.62	0.98	0	0
	2	0.85	3.25	0.60	1.45	0.58	0.92	0	0
	平均值	1.25	3.25	0.60	1.45	0.60	0.95	0	0
	偏差 %	32.0	0	0	0	3.3	3.2	0	0
B	1	0.24	2.23	0.69	2.01	0.50	0.84	0.24	0.54
	2	0.20	2.17	0.69	2.00	0.50	0.79	0.32	0.44
	平均值	0.22	2.20	0.69	2.00	0.50	0.82	0.28	0.49
	偏差 %	9.1	1.4	0	0.20	0	3.0	14.3	10.2

(下转 253 页)