

第 2 号

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

气相色谱法分析丙烯中微量杂质

郑禄彬 李浩春



一九八〇年十月

气相色谱法分析丙烯中微量杂质

郑禄彬 李浩春

一、前言

丙烯是石油化学工业的一项重要原料,近年来在研究与生产高纯度丙烯的工作中,已经提出了不少可用于工业规模的新方法^(1,2)。

不论采取那一种除去丙烯中丙二烯与丙炔的方法,都需要有分析精制前后所含杂质的分析方法。以往 Scharfe⁽³⁾ 曾提出使用气相色谱法来分析选择加氢精制的丙烯,但未公布采用的固定液,仅叙述系由极性与非极性的固定液组成的混合固定液;此外文献上报导过 Bua 等⁽⁴⁾ 曾分析过微量丙二烯,但不能同时分析炔烃;Heuschkel⁽⁵⁾ 采取先用硅酮油柱把杂质分离及收集起来,再用二乙替甲胺柱分析的办法;田子澄男等⁽⁶⁾ 则使用串联的丁二酸二异丙酯柱与磷酸三甲苯酯柱,所得的结果比较好,但分离还不够理想。

为了满足我国研究与生产高纯度丙烯工作的需要,我们也采用了气相色谱法来分析其中的杂质含量。

二、分析装置与方法

我们分别安装了可供分析丙烯中微量一氧化碳(10ppm)、常量丙烷(2—10%)、小量丙二烯与丙炔(1%)、微量丙二烯与丙炔(10ppm)、快速分析微量丙二烯等分析装置。

分析一氧化碳的装置:采用长1米内盛活性炭的色谱柱,被分离的CO通过内径5毫米、长10厘米、内盛“105N”催化剂的反应管,转化成为CH₄,用氢火焰离子化鉴定器测定转化后的CH₄。实验以氢气作为载气,空气为助燃气。

分析丙烷的装置:采用长3米的色谱柱,氢气为载气,以钨丝热传导池作为鉴定器。

分析小量丙二烯与丙炔的装置:采用长2.3—5米的色谱柱,用氢气作为载气,空气为助燃气,以氢火焰离子化鉴定器作为鉴定器,使用灵敏度较低的放大器。

分析微量丙二烯与丙炔的装置:采用长10米的色谱柱,氢气为载气,空气为助燃气,氢火焰离子化鉴定器为鉴定器。使用灵敏度较高的放大器。

快速分析微量丙二烯的装置:采用3.5米的色谱柱,氮气为载气,氢气为燃气,空气为助燃气,以氢火焰离子化鉴定器作为鉴定器。

除有特殊说明外,以上使用的色谱柱内径均为5毫米,担体为保温砖0201型,粒度为40—60目,固定液的含量为40%,自动记录的电子电位计(满刻度10毫伏)为记录器。载气、燃气、助燃气均经过硅胶与盛有活性炭的于冰冷阱纯化。进样用金属的六通进样阀。进样量约1毫升。

三、配气装置与方法

在定量分析时，必须有标准的气样，我们根据不同需要与情况，采取了下述三种配气方法。配气时使用的丙烯，系经过喷淋液相选择加氢法除去其中丙二烯与丙炔后，再用低温分馏柱纯化而得；丙二烯、丙炔等仅用低温分馏柱纯化而得，纯度都在99%以上。

（一）高真空静态法

其方法是在已知温度下，将底气与某杂质分别盛入已知体积的容器中，测量压力后，得知各自的体积，然后予以混合。配气的装置如图1所示。

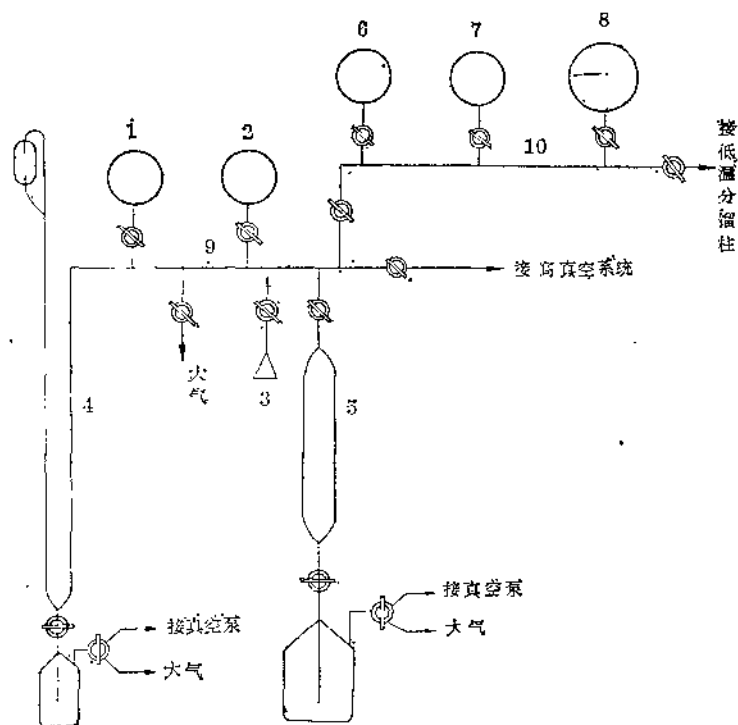


图1 高真空静态法配气装置

1—配气瓶1（1立升）；2—配气瓶2（1立升）；3—配气瓶3（28毫升）；
4—闭口水银压力计；5—水银升降搅拌器；6—纯丙二烯容器；7—纯丙炔容
器；8—纯丙烯容器；9—配气支管；10—储气支管

注：配气瓶的体积（包括其活塞孔的体积）测准至四位有效数字

例如配制含有微量丙二烯的丙烯标准气时，先将配气瓶1、2、3、水银升降搅拌器、配气支管与储气支管均抽空至 10^{-2} 毫米汞柱，关闭配气瓶3与水银升降搅拌器5的活塞，将纯丙烯盛入配气瓶1与2中，读出此时温度与瓶内压力（系用测高仪量得汞柱的高度。瓶内压力小于大气压。），算出在标准状况时瓶内所盛丙烯的体积。关闭配气瓶1与2的活塞，再将支管抽至真空。此时先在配气瓶1中配制含有1%丙二烯的气样，为此将丙二烯盛入配气瓶3中，并将过多的丙二烯放到水银升降搅拌器内；读出此时温度与压力，计算出配气瓶3中的

丙二烯在标准状况下的体积。关闭配气瓶 3 的活塞，将支管 9 与水银升降搅拌器 5 抽至真空，于是先后将配气瓶 1 与 3 的活塞打开，用液氮将混合气体冷凝到配气瓶 3 内，然后气化，并升降水银升降搅拌器内的水银，搅拌气化后的混合气体约 15 次，遂配得含 1% 丙二烯的丙烯标准气。然后把配气瓶 2 的丙烯配制成含微量丙二烯的气体。为此关闭配气瓶 1 的活塞，将配气瓶 3 与水银升降搅拌器抽至真空，从配气瓶 1 取含有 1% 丙二烯的丙烯标准混合气盛入到配气瓶 3 中，同以前操作相似，得知配气瓶 3 中标准混合气的体积。将支管 9 与水银升降搅拌器再抽至真空，先后打开配气瓶 2 与 3 的活塞，同以上操作，用液氮冷凝，气化后用水银升降搅拌器搅拌，于是配得所需的含微量丙二烯的标准气样。

多次用上述装置与方法配得的标准气样用于校正分析设备时，以峰高来定量，都能得到一条可通过原点的直线。例如图 2 是微量丙二烯定量分析的校正曲线(A: 用放大器第 4 档，B: 用放大器第五档)。

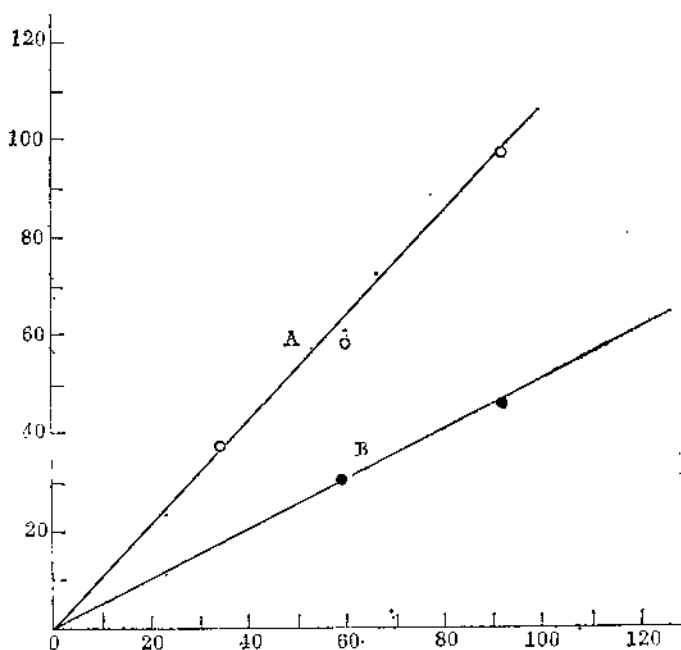


图 2 分析丙烯中微量丙二烯的校正曲线

色谱柱: $\phi 5$ 毫米 $\times 10$ 米
 固定相: 丁二酸二乙酯: 担体=40:100wt/wt
 担体: 6201保温砖40—60目
 柱温: 0°C 助燃气: 空气 (500毫升/分)
 载气: H_2 (35毫升/分) 鉴定器: 氢火焰离子化鉴定器

(二) 真空流动法

其方法是把底气通入已知容积被抽空的配气瓶中，直至常压，同时将杂质注入其中而成。配气的装置如图 3 所示。

例如配制含有微量丙二烯或/及丙炔的丙烯气体样品时，先将容积 12.33 升的配气瓶抽至真空，然后通入电解氢，再用泵抽至真空，如此操作 3—4 次，以便完全除去可能残留在配气

瓶中的杂质。通底气（丙烯）入配气瓶中，同时用容积 1 毫升的注射器从进样口将一定量的丙二烯或/及丙炔加入到丙烯气流中，使被带到配气瓶中，并被丙烯气流所搅拌，至水银压力

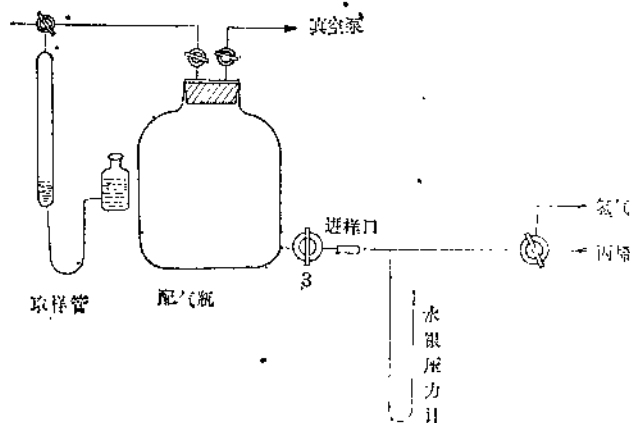


图 3 真空流动法配气装置

计指示出等于大气压时，立刻关闭配气瓶的活塞 3，停止再通入丙烯，放置30分钟后即得所配的气样。

我们曾分别以氢气和丙烯为底气，以丙二烯和丙炔为杂质用此法进行配气，来比较不同底气的影响，并与用高真空法所得的结果亦进行了比较，结果如表 1。可知不同底气对结果有影响，看来此法有一系统误差存在；但对含量小于 20ppm 丙二烯的气样来说影响甚微，对丙炔则稍大些。此方法优点是简易，并能配制含不凝气的样品。

表 1 不同配气方法及不同底气的比较

杂 质	丙 二 烯			丙 炔		
	丙 烯		氢 气	丙 烯		氢 气
底 气						
杂质含量 (ppm)	高真空静 态法峰高 (mm)	真空流动 法峰高 (mm)	真空流动 法峰高 (mm)	高真空静 态法峰高 (mm)	真空流动 法峰高 (mm)	真空流动 法峰高 (mm)
57	54		53	32		24
81	86	69	72	46	27	35

注：采用的色谱操作条件同图 2

（三）气体量管法

气体量管法既可配制常量样品，也可配制含不凝气的微量样品。其方法是取一定量的底气与杂质在气体量管中预以混合，取小量此混合气再用底气稀释。装置如图 4。

例如配制含微量一氧化碳的氢气时，先取数拾毫升一氧化碳，用氢气稀释至 250 毫升，摇动混合均匀后，只取50毫升此混合气，再用氢气稀释，如此数次，就可得所需的气样。

四、实验结果与讨论

(一) 分析氢气或丙烯中微量的一氧化碳

活性炭能分离不凝气及低沸点烃类。先将活性炭柱保持在 25°C ，使 CO 与丙烯及可能含有的其他不凝气分离开，溜出的 CO 经过“105N”催化剂转化成 CH_4 后进入氢火焰离子化鉴定器，待测定 CO 之后，将活性炭柱升温，把丙烯吹出，从活性炭柱吹出的丙烯不经过催化剂。

使用的活性炭系抚顺出产(30—40目)，催化剂系我所自制。催化剂应在 450°C 用氢气还原3小时，然后保持在 350°C 可将 CO 完全转化。分析时氢气的流速为50毫升/分，空气的流速为700毫升/分。作为载气的氢气，除前述纯化方法外，还用盛有5A型分子筛的液氮冷阱纯化。

定量分析时，先配制含微量 CO 的氢气作出校正曲线，以峰高进行定量，然后将样品进行分析。 CO 的保留时间为75秒。可鉴定出含量至少至2ppm的 CO 。

(二) 分析丙烯中的丙烷

我们曾先后采用过气固色谱柱与气液色谱柱。前者以自制的 Al_2O_3 加2% Apiezon L为固定相， Al_2O_3 在 700°C 灼烧四小时；后者以含30%丁二酸二乙酯的保温砖为固定相。配制时均用无水乙醚作溶剂。操作条件及分析结果如图5所示(注：图中1、2、3、4、5分别代表不同化合物，详见文末图注。下同)。

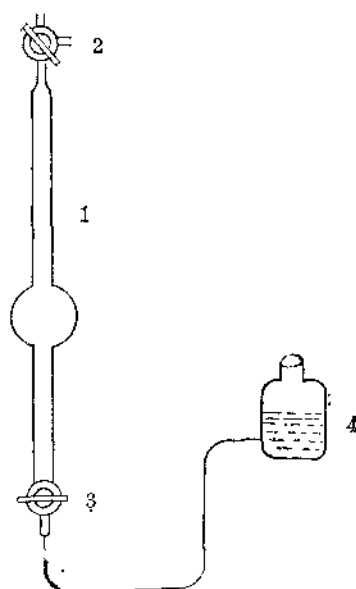


图4 气体量管法配气装置
1—有刻度的气体量管，2—三通玻璃活塞，3—二通玻璃活塞，4—水准瓶

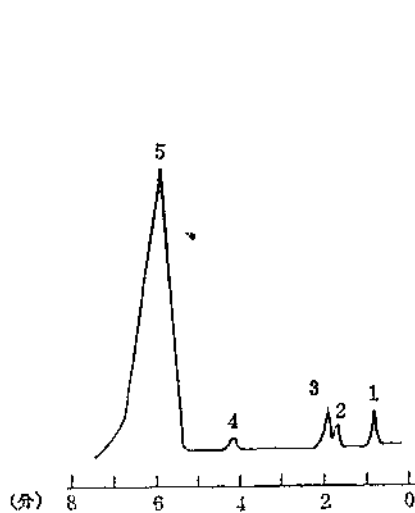


图5a 分析丙烯中的丙烷

气固色谱柱的结果

色谱柱： $\phi 4$ 毫米 $\times 3$ 米 固定相： $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$ Apiezon L
担体： Al_2O_3 (60—80目) 柱温： 20°C 鉴定器：
热传导池 载气： H_2 (55毫升/分)

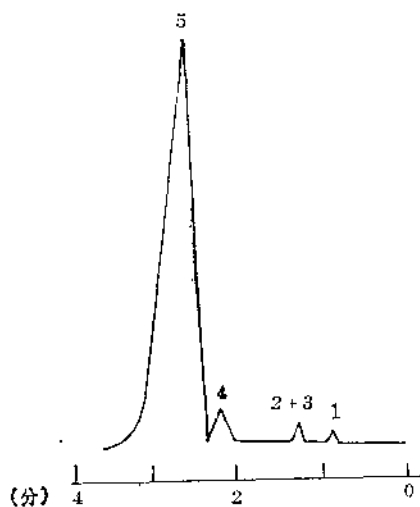


图5b 分析丙烯中的丙烷

气液色谱柱的结果

色谱柱： $\phi 4$ 毫米 $\times 3$ 米 固定相：丁二酸二乙酯：担体
=30:100 担体：6201保温砖 柱温： 0°C
鉴定器：热传导池 载气： H_2 (69毫升/分)

定量分析采用计算峰面积内部归一化法。当丙烷含量小于6%时,用标准气样作出的校正曲线均呈线性关系,并且通过原点。

(三) 分析丙烯中小量丙二烯与丙炔

采用前述涂有2% Apiezon L 的 Al_2O_3 或含40%丁二酸二乙酯的保温砖为固定相,均可用于分析原料气中所含的小量丙二烯与丙炔,操作条件及其溜出曲线如图6所示。由图可见,用后者作固定相时较好,可以很快地同时分析丙二烯与丙炔的含量。定量分析是采用峰高法。

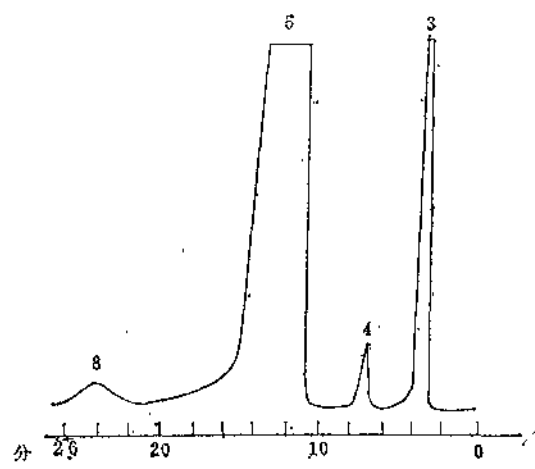


图 6a 分析丙烯中小量丙二烯与丙炔
气固色谱柱的结果

柱温: 30°C 载气: II_2 (80毫升/分) 助燃气:
空气 (800毫升/分) 鉴定器: 氢火焰离子化鉴
定器 记录器: 满刻度50毫伏 其余同图5a

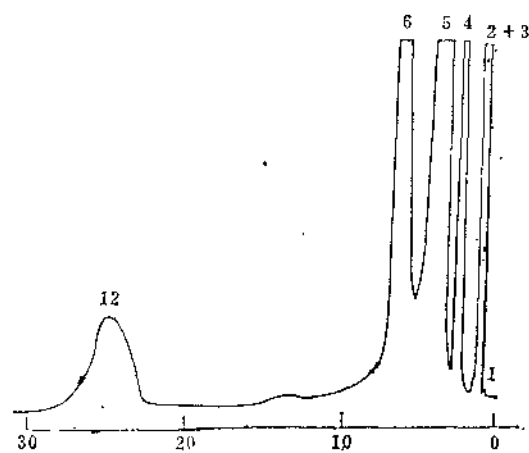


图 6b 分析丙烯中小量丙二烯与丙炔
气固色谱柱的结果

色谱柱: $\phi 4$ 毫米 $\times 2.3$ 米 其余同图6a

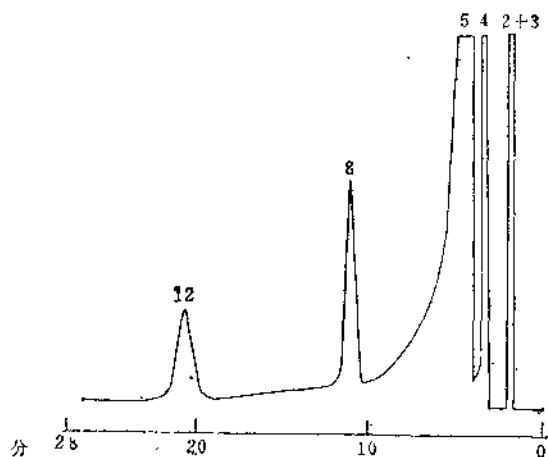


图 6c 分析丙烯中小量丙二烯与丙炔
气液色谱柱的结果

色谱柱: $\phi 5$ 毫米 $\times 5$ 米 固定相: 丁二酸二乙酯: 担体=40:100
担体: 6201保温砖(40—60目) 柱温: 0°C 载气 II_2 (55
毫升/分) 助燃气: 空气 (800毫升/分) 鉴定器: 氢火焰离子
化鉴定器 记录器: 满刻度50毫伏

附带指出, 如果气体中含有 C_4-C_5 烃时, 需要增加柱长, 才可把各组分分开及进行定量。用长 5 米的丁二酸二乙酯柱所得的结果如图 7。

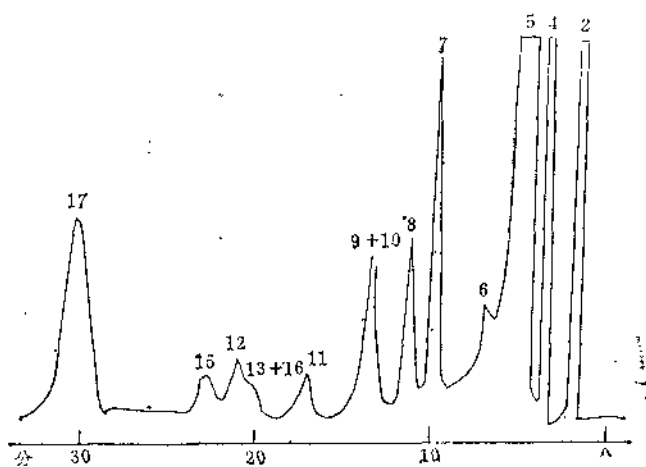


图 7 分析丙烯中小量 C_3-C_5 烃
条件同图 6c

(四) 分析丙烯中微量丙二烯与丙炔

选择固定液的结果表明, 以稍有些极性的二元酸酯为佳。从分离方面来看, 丁二酸二异丙酯不如丁二酸二乙酯好, 丁二酸酯与丁烯二酸酯无甚差异; 故用丁二酸二乙酯作为固定液, 含量为担体的 40% (担体系 40-80 目)。当柱长为 10 米及柱温为零度时, 采用前述高灵敏度的放大器, 完全可以满足要求, 最小鉴别量为 2ppm。这时氢气为载气, 流速为 35 毫升/分; 空气为助燃气, 流速为 500 毫升/分。由于使用了高灵敏度的放大器, 为了消除固定液挥发而影响色谱溜出曲线的稳定, 应在色谱柱尾端加长 12 厘米的含 40% 聚乙二醇 400 的 Al_2O_3 短柱, 此柱可用半年之久。图 8 是以丁二酸二乙酯为固定液的结果。定量分析采用峰高法。图 9 是用此固定液分析石油二次裂解气的结果。

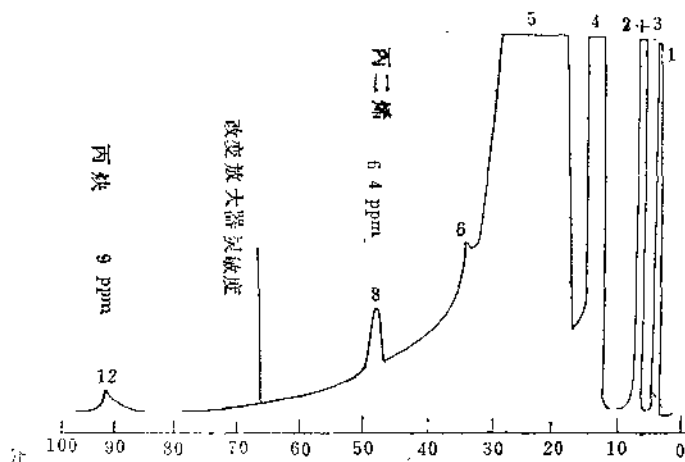


图 8 分析丙烯中微量丙二烯与丙炔
条件同图 2

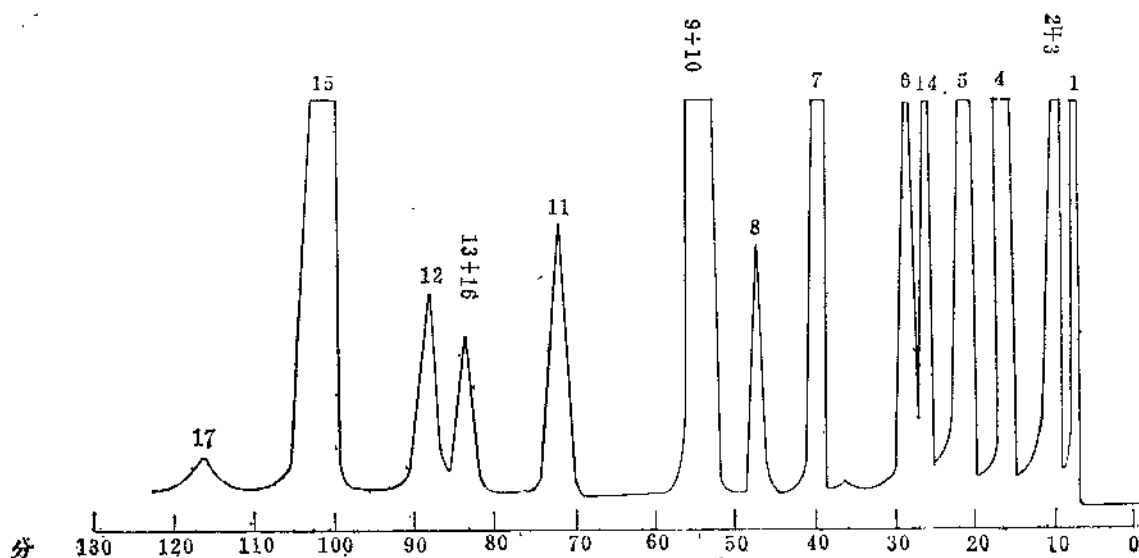


图9 分析石油二次裂解气
条件同图2

(五) 快速分析丙烯中微量丙二烯

用选择加氢法除去丙烯中的丙二烯与丙炔时，由于丙炔较丙二烯更易于加氢，因此当产品中含有微量丙二烯时，丙炔的含量常常就会少至鉴定不出来了，在这种情况下，只需分析丙二烯的含量。于是可以采用以硝酸银饱和的乙二醇作固定液，此固定液可以将丙二烯在丙炔之前溜出，从而既可以快速地得知分析结果。还可以用较不灵敏的放大器获得微量分析的结果。

我们配制此固定相的手续是，将17克硝酸银溶于20毫升乙二醇中（用低于 50°C 的热水加热），然后加到68克60—80目的保温砖上。用此固定相，当柱长为3.5米，柱温为 0°C ，使用氮气为载气，流速为35毫升/分，以及氢气为燃气，流速为90毫升/分，空气为助燃气，流速为500毫升/分时，分析结果如图10所示。这时气样中虽含有小量 C_4 烃亦无妨。定量分析用峰高法。

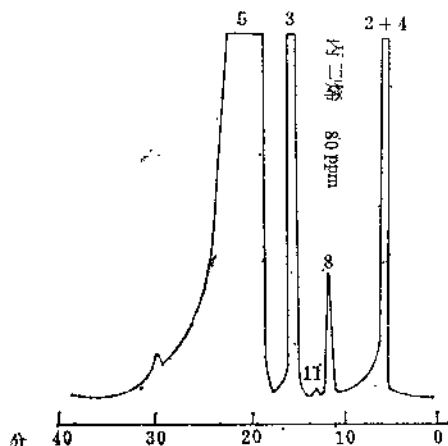


图10 快速分析丙烯中微量丙二烯

色谱柱: $\phi 5$ 毫米 $\times 3.5$ 米
固定相: 硝酸银饱和的乙二醇溶液
担体: 6201保温砖
柱温: 0°C
载气: N_2 (35毫升/分)
燃气: H_2 (90毫升/分)
助燃气: 空气 (500毫升/分)
鉴定器: 氢火焰离子化鉴定器

五、结 论

1. 提出了可以配制含有小量及微量烃类杂质的丙烯标准气样的装置与操作方法。高真空静态法是其中比较好的方法。

2. 采用丁二酸二乙酯作固定液, 分析丙烯中丙二烯与丙炔的含量, 可得到甚好的结果, 最小鉴知量为2ppm。

3. 只分析丙烯中丙二烯的含量, 且气样中无炔烃存在时, 可选择硝酸银饱和的乙二醇作固定液, 以便快速取得结果。

图注:

- ① CH_4 ② C_2H_6 ③ C_2H_4 ④ C_2H_2 ⑤ C_3H_8 ⑥ $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ⑦ $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ⑧ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ⑨ C_4H_8-1 ⑩ $i\text{-C}_4\text{H}_8$ ⑪ $tr\text{-C}_4\text{H}_8-2$ ⑫ $Cis\text{-C}_4\text{H}_8-2$
⑬ $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ ⑭ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
⑮ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ⑯ $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$

我所第五室与第六室的同志们为我们解决缺乏放大器的困难, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Krönig, W., *Erdöl und Kohle*, 15, 176 (1962).
- [2] Reich, M., *ibid.*, 16, 1004 (1963).
- [3] Scharfo, G., *ibid.*, 12, 723 (1959).
- [4] Bai, E., Manaresi, P. & Motta, L., *Anal. Chem.*, 31, 1910 (1959).
- [5] Heuschkel, V. G., Wolny, J. und Skoczowski, S., *Erdöl und Kohle*, 13, 98 (1960).
- [6] 田子澄男, 近藤修, 石油学会志, 6, 803 (1963).