固相萃取-气相色谱法测定合成气制烯烃产物中的含氧化合物

刘俊彦*, 田文卿, 李继文, 王 川, 顾松园

(上海石油化工研究院表征分析部, 上海 201208)

摘要:采用 C18 固相萃取技术对合成气制烯烃(SGTO)的产物进行预处理,将产物分离为含氧化合物与烃类,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)考察分离效果并鉴定产物中的含氧化合物,使用氢焰离子化检测(FID)定量实际样品中的含氧化合物,使用其正构 2-酮、正构醇的响应因子作为同碳数酮、醇的 FID 响应因子。优化 C18 小柱洗脱条件,使用标准样品比较预处理前后的方法回收率。醇类标准品回收率为 88%~98%,酮类标准品回收率为 64%~87%。在 197~4 785 mg/L 范围内,标准品具有较好的线性关系,相关系数均大于 0.99。定性并定量测定了 SGTO 产物中的 67 种含氧化合物,发现正构醇、正构 2-酮为 SGTO 产物中的主要含氧化合物,同时存在少量其他异构体。该方法操作简单、快速、样品需求量小,并能够在 10 min 内完成样品的预处理。分析结果为 SGTO 工艺催化剂、动力学深入研究提供了必要的基础数据。

关键词:固相萃取;气相色谱;质谱;氢焰离子化检测;含氧化合物;合成气制烯烃

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2014)11-1280-06

Determination of oxygenates in syngas-to-olefin products by solid phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

LIU Junyan*, TIAN Wenqing, LI Jiwen, WANG Chuan, GU Songyuan

(Characterization & Analysis Department, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract: The syngas-to-olefin (SGTO) products mainly consist of hydrocarbons along with small amounts of oxygenates as the byproducts. A C18 solid-phase extraction (SPE) column was used for oxygenates enrichment in SGTO products. As the hydrophobic compounds, the hydrocarbons had stronger interaction with a C18 SPE column than oxygenates. Under the optimized elution conditions, the oxygenates were first eluted from the C18 SPE column with 60% (v/v) methanol solution. The fraction of oxygenates was then analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for qualification and gas chromatography-hydrogen flame ionization detection (GC-FID) for quantification. The FID response factors of *n*-alkanol and *n*-ketone were used for alkanols and ketones quantitative calculation and the method recoveries were 88%–98% and 64%–87% respectively. In the range of 197–4 785 mg/L, good linear relationships of the FID responses with the corresponding mass concentrations of the standard samples were obtained with the linear regression coefficients greater than 0.99. Sixty-seven oxygenates were analyzed qualitatively and quantitatively. The results showed that the fraction of the oxygenates mainly consists of alkanols and ketones. The total content of the oxygenates in SGTO products was 6.2%. The enrichment method only requires a very small amount of sample and the total process can be completed within 10 min. The analysis results of SGTO product studies can provide the necessary basic data for SGTO catalysts and dynamics studies.

Key words: solid-phase extraction (SPE); gas chromatography (GC); mass spectrometry (MS); hydrogen flame ionization detection (FID); oxygenate; syngas-to-olefin

* 通讯联系人.Tel: (021) 68462197-6304, E-mail: liujy.sshy@ sinopec.com.

收稿日期:2014-06-28

合成气制烯烃 (syngas-to-olefin, SGTO) 是指以合成气 (CO+H₂) 为原料,制得 C₂~C₄ 烯烃及副产汽、柴油等馏分的反应^[1-3]。合成过程中主要副产物为含氧化合物,主要包括醛、酮、醇等,并且随着碳数增加,含氧化合物种类增多。含氧化合物的测定对于催化剂及动力学反应机理的研究有着不可忽视的作用。因此开发 SGTO 复杂烯烃产物体系中微量含氧化合物分析方法意义重大^[4,5]。

复杂烯烃产物体系的现有分析方法可分为两大类:一类是以单一毛细管柱分离分析组分;另一类是以多维色谱和阀切换的方式进行分离分析^[6-8]。大多数分析方法均未对烯烃样品作预处理,因此存在大峰覆盖小峰和拖尾重叠等问题,进而导致微量组分(如含氧化合物杂质等)分析结果不准确。Huff Jr 等^[6]给出了 C₁~C₃₀ 的烷烃、烯烃、异构烷烃和少数环烷烃的分析结果,对含氧化合物仅考虑了醛、直链醇和甲基酮。Snavelly 等^[7]报道了复杂烯烃产物体系中的伯醇分析结果。Dictor 等^[8]给出复杂烯烃产物体系中伯醇、醛和酮的分析结果。使用柱色谱分离技术可以对复杂烯烃产物进行预处理。柱色谱分离技术广泛应用于馏分油、重质油、煤液化油和岩石可溶有机物的分离和分析,主要使用极性不同的淋洗液洗脱产物,实现复杂体系中族组分分离。樊代仙等^[9]以两步柱色谱法对 Fischer-Tropsch 合成 (F-T synthesis) 液相产物冷阱油进行预处理,实现烷烃、烯烃及有机含氧化合物的族分离,并采用 GC-MS 对各族组分进行了分离鉴定。但柱色谱分离耗时较长,并且需要专业的柱色谱分离毛细管与较熟练的操作技能,同时需要的样品量也较大,因此对于常规样品预处理而言稍显复杂。

固相萃取技术 (SPE) 自 20 世纪 70 年代后期问世以来,由于其高效、可靠且简单实用而在许多领域得到了广泛应用^[10-15],是近年来发展迅速的样品前处理技术之一。一般针对目标化合物的性质,采用合适的萃取填料与洗脱条件进行样品预处理,以达到富集目标分析物与简化本底的作用。近几年来,SPE 技术也逐渐在石油化工产品的分析中得到广泛应用。徐延勤等^[16]采用 Ag-SiO₂ 固相萃取技术将含烯烃柴油分离为饱和烃组分和芳烃、烯烃混合组分,并采用气相色谱-质谱和核磁共振等手段考察其分离效果,采用气相色谱/场电离-飞行时间质谱 (GC/FI-TOF MS) 测定芳烃、烯烃混合组分的烯烃含量和碳数分布。罗凡等^[17]采用固相萃取-高效液相色谱法测定了茶油中的酚酸类物质,使用二醇基固相萃取小柱 (Diol-SPE) 建立了同时分离、检测茶

油中 23 种酚类物质的方法。

本文使用固相萃取技术对 SGTO 复杂烯烃产物进行了样品预处理,弥补了单根气相色谱柱分离的局限性。首先采用 C18 SPE 小柱进行预处理,优化了甲醇/水洗脱条件,实现了分离样品中含氧化合物与烃类组分的目的。再使用气相色谱-质谱 (GC-MS) 对微量的高碳数含氧化合物进行定性、定量分析。本方法提高了目标化合物分析的灵敏度并降低了本底杂质对分析结果的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890 气相色谱仪-5975 质谱检测器; HP-Innowax 毛细管色谱柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm); ProElut C18-U 小柱 (200 mg/3 mL, DIMKA 公司)。正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正壬醇、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮均购自 Sigma 公司,纯度均大于 99%。丙酮、乙醇、甲醇、正己烷为分析纯,Milli-Q 超纯水。

1.2 标准样品的配制

准确称取正构 2-酮、正构醇标准品,用正己烷定容,配制标准储备液。准确移取上述储备液,用正己烷定容,配成 1[#]~4[#] 标准溶液,质量浓度见表 1。

Table 1 Mass concentrations of the standard solutions				
Standard	1 [#] / (mg/L)	2 [#] / (mg/L)	3 [#] / (mg/L)	4 [#] / (mg/L)
1-Propanol	3783	1023	557	220
1-Butanol	4038	1091	594	235
1-Pentanol	4098	1107	603	238
1-Hexanol	4785	1293	704	278
1-Heptanol	4392	1187	646	255
1-Octanol	4117	1112	606	239
Acetone	3547	959	522	206
2-Pentanone	3675	993	541	214
2-Hexanone	3400	919	500	197
2-Heptanone	3931	1062	578	228
2-Octanone	3665	990	539	213
2-Nonanone	3518	951	518	204

1.3 样品预处理

依次使 10 mL 甲醇、10 mL H₂O 流经 C18 小柱,活化并平衡小柱,弃去流出液;加入 100 μL 标准溶液或 SGTO 样品,收集流出液;加入 2.5 mL 60% (v/v) 的甲醇水溶液,收集馏分,并与上样后的流出液合并,定容至 2.6 mL。整个操作流程中保持 C18 小柱湿润。

1.4 GC-MS 分析条件

载气 (He) 流量为 0.6 mL/min。柱温程序:初

始温度 50 ℃,保持 10 min;以升温速率 5 ℃/min 升至 220 ℃,保持 10 min。分流比为 10:1,进样体积为 1.0 μL。进样口气化温度为 250 ℃,质谱检测器离子源温度为 230 ℃,四极杆温度为 150 ℃,界面温度为 280 ℃,电离能量为 70 eV。用全扫描方式采集数据,扫描范围 m/z 20~550。

1.5 GC-FID 分析条件

载气(N_2)流量为 1 mL/min。柱温程序:初始温度 50 ℃,保持 10 min;以升温速率 5 ℃/min 升至 220 ℃,保持 10 min。分流比为 10:1,进样体积为 1.0 μL。进样口气化温度为 250 ℃,FID 检测器温度为 250 ℃, H_2 流量为 40 mL/min,空气流量为 450 mL/min,尾吹气(N_2)流量为 20 mL/min。

1.6 实际样品的测定

测定正构醇与正构 2-酮相对正己烷的 FID 校正因子,取 SGTO 反应装置的油相样品中的 0~200 ℃馏分进行样品预处理与含氧化合物分析。

2 结果与讨论

2.1 SPE 洗脱条件的优化

C18 小柱填料的基底为硅球,利用硅烷化反应在硅球表面上键合了十八烷烃链,并通过端基封端反应封闭了裸露的硅羟基。由于 C18 填料表面疏水性较强,因此对极性化合物保留较弱,可通过调整洗脱液条件区分极性与弱极性化合物。常用 C18 小柱洗脱液为不同浓度的甲醇水溶液,随着甲醇浓度提高,洗脱能力增强。

同类含氧化合物的极性随着碳数增加而减弱,其在 C18 小柱上的保留行为可能与部分弱极性化合物相近。SGTO 产物中弱极性化合物包括大量的烯烃产物与少量的芳烃副产物。因此有必要考察不同浓度甲醇水溶液的洗脱馏分组成,优化洗脱条件,避免弱极性烃类与含氧化合物在 C18 小柱上的共流出现象。而同碳数的同类含氧化合物,可以大致分为正构体与非正构体。由于分子间相互作用力的影响,正构含氧化合物的烷烃链与 C18 填料表面的烷烃链具有较强的相互作用,非正构含氧化合物与 C18 填料的相互作用力则相对较弱。如己醇可以大致分为正己醇与非正己醇两大类,正己醇在 C18 小柱上的保留是所有己醇的同分异构体中最强的。因此在研究洗脱馏分组成的实验中,以正构含氧化合物洗脱是否完全作标尺,表征某一碳数下的某一种类含氧化合物是否被完全洗脱。

活化 C18 小柱后上样 100 μL 1[#]标准溶液,依次使用含 0、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、

80%、90% 与 100% (v/v,下同)的甲醇水溶液洗脱,洗脱液的体积为 1.5 mL,收集馏分并使用气相色谱进行分析。以正构含氧化合物的峰面积为纵坐标,不同甲醇含量为横坐标作图(见图 1)。以正己醇为例,甲醇含量在 0~20% 范围内,正己醇的峰面积逐渐增大,并在 20% 时达最大值;随着洗脱液中甲醇含量的继续增加,正己醇峰面积逐渐减小,在 40% 甲醇水溶液中没有检出正己醇的明显信号,因此可以认为在该洗脱条件下,己醇(包括正己醇与其同分异构体)完全从 C18 小柱上流出。分析实际样品的结果表明,随着甲醇的含量大于 60% 并继续升高,少量芳烃开始从 C18 小柱上洗脱下来,70% 时烯烃主产物开始从 C18 小柱上洗脱下来,因此确定 60% 甲醇水溶液为最佳洗脱溶液。

图 1 洗脱液中甲醇体积分数对 (a) 正构醇和 (b) 正构 2-酮标准品信号强度的影响

Fig. 1 Effect of the volume percentage of methanol in elution solution on the signal intensities of (a) *n*-alkanols and (b) *n*-ketone standards

在相同的上样条件下,依次用 8 组 60% 甲醇水溶液洗脱,每组体积为 0.5 mL,依次收集馏分并使用气相色谱进行分析(见图 2)。可以看到,2 mL 60% 甲醇水溶液将大多数含氧化合物全部洗脱,在第 7 组洗脱液的馏分中检出少量 2-壬酮,但仅占 2-壬酮总量的 4.9%。同时,实际样品的分析结果表明,当 60% 甲醇水溶液的洗脱体积大于 2.5 mL 时,少量芳烃副产物开始从 C18 小柱上洗脱下来,此类芳烃副产物在色谱上的保留时间与部分目标含氧化合物相近,可能会影响分析结果,因此确定洗脱液为 2.5 mL 60% 甲醇水溶液。

图 2 洗脱液的体积对 (a) 正构醇和 (b) 正构 2-酮标准品信号强度的影响

Fig. 2 Effect of the volume of elution solution on the signal intensities of (a) *n*-alkanol and (b) *n*-ketone standards

Elution solution: 60% (v/v) methanol solution.

2.2 回收率与重复性

取两份 2[#]标准样品各 100 μL,一份进 C18 小柱预处理后收集馏分并使用 PE 管定容至 2.6 mL,一份使用 60% 甲醇水溶液稀释并使用 PE 管定容至 2.6 mL。在相同仪器条件下进行色谱分析,比较标准样品在预处理前后的色谱峰面积并计算回收率,结果见表 2。相对于未进行预处理的样品而言,醇类含氧化合物的方法回收率在 88%~98% 之间,酮类含氧化合物的方法回收率在 64%~87% 之间。酮类含氧化合物的回收率较低,可能由于其羰基与 C18 填料具有较强的分子间作用力,并且随着酮类含氧化合物的碳数逐渐增加,非极性增强,分子间作用力增大,导致回收率下降。醇类含氧化合物与 C18 填料的不可逆吸附现象不显著,方法的回收率较理想。

在相同操作条件与仪器工作条件下,对 2[#]标准样品平行进行 6 次预处理操作,重复性实验结果见表 2。该方法对于醇类含氧化合物的相对标准偏差 (RSD, *n*=6) 小于 3%,对于酮类含氧化合物的 RSD (*n*=6) 小于 3%。该预处理方法重复性理想。

2.3 线性范围和定量限

对 1[#]~4[#]标准样品进行预处理,将流出液定容至 2.6 mL,分析各标准品的信号强度。在相同预处

理条件下,分别以正构醇与正构 2-酮标准品的质量浓度 (*X*, mg/L) 为横坐标,峰面积 (*Y*) 为纵坐标绘制标准曲线,以 10 倍信噪比确定定量限 (LOQ),结果见表 3。标准品在 197~4 785 mg/L 内有较好的线性,醇类与酮类含氧化合物的线性相关系数均大于 0.99。可以认为在该线性范围内,酮类含氧化合物经过预处理后损失的量与其含量呈线性关系。

表 2 标准样品回收率与重复性 (<i>n</i> =6)				
Table 2 Repeatabilities and recoveries of the standard samples (<i>n</i> =6)				
Compound	Added/ (mg/L)	Found/ (mg/L)	Recovery/ %	RSD/ %
1-Propanol	1023	991	96.9	2.60
1-Butanol	1091	1036	95.0	1.57
1-Pentanol	1107	1078	97.5	1.37
1-Hexanol	1293	1194	92.4	1.60
1-Heptanol	1187	1148	96.7	2.81
1-Octanol	1112	1014	91.2	2.95
Acetone	959	831	86.7	0.99
2-Pentanone	993	751	75.6	0.55
2-Hexanone	919	775	84.3	1.04
2-Heptanone	1062	683	64.3	0.98
2-Octanone	990	636	64.2	1.88
2-Nonanone	951	607	63.8	2.90

表 3 标准样品的线性曲线、回归系数与定量限			
Table 3 Linear regression equations, regression coefficients (<i>r</i> ²) and LOQs of the standard samples			
Compound	Linear regression equation	<i>r</i> ²	LOQ (<i>S</i> / <i>N</i> =10)/ (mg/L)
1-Propanol	<i>Y</i> =0.1014 <i>X</i> -63.961	0.9971	82.9
1-Butanol	<i>Y</i> =0.1027 <i>X</i> -58.997	0.9969	102.1
1-Pentanol	<i>Y</i> =0.0926 <i>X</i> -51.628	0.9968	69.0
1-Hexanol	<i>Y</i> =0.0804 <i>X</i> -35.716	0.9959	50.4
1-Heptanol	<i>Y</i> =0.0696 <i>X</i> -28.059	0.9968	64.4
1-Octanol	<i>Y</i> =0.0504 <i>X</i> -26.183	0.9976	59.2
Acetone	<i>Y</i> =0.1361 <i>X</i> -65.691	0.9972	78.0
2-Pentanone	<i>Y</i> =0.1274 <i>X</i> -62.987	0.9959	69.2
2-Hexanone	<i>Y</i> =0.0898 <i>X</i> -56.132	0.9962	48.0
2-Heptanone	<i>Y</i> =0.0542 <i>X</i> -53.804	0.9959	43.4
2-Octanone	<i>Y</i> =0.0416 <i>X</i> -39.218	0.9957	51.2
2-Nonanone	<i>Y</i> =0.0297 <i>X</i> -28.872	0.9951	40.4

Y: peak area; *X*: mass concentration, mg/L.

2.4 实际样品的分析

SGTO 产物中以弱极性的烷烯烃为主要成分,包括芳烃与含氧化合物。使用 C18 小柱处理样品后,烷烯烃在小柱上有一定的保留,极性较强的含氧化合物则易与烷烯烃分离,避免了 GC-MS 直接分析样品造成的峰重叠与峰干扰现象。

使用 GC-MS 对实际样品进行定性分析,比较 SGTO 产物预处理前后的总离子流色谱图 (见图 3) 发现,由于 SGTO 产物组成复杂且烯烃含量较高,

无法通过 GC-MS 直接分析鉴定微量含氧化合物。样品经过 C18 小柱处理后,不存在烯烃等主要产物对含氧化合物的出峰干扰。共鉴定出 67 种含氧化合物,其中主要以正构的醇、酮为主。

GC-MS 也可以通过特征离子定量,但由于实际样品中含氧化合物种类繁多,因此使用 GC-MS 定量稍显繁琐。对于相同碳数的同类型含氧化合物而

言,其在 FID 上具有相似的响应因子,因此使用其正构 2-酮、正构醇的响应因子作为同碳数酮、醇的 FID 响应因子,对 67 种含氧化合物进行定量。使用相同的预处理步骤分别处理 100 μ L 标准品与 100 μ L 实际样品,分别将最终收集的流出液定容至 2.6 mL,在相同的 GC-FID 条件下对实际样品中的含氧化合物进行定量分析,结果见表 4。

图 3 (a) 未经和 (b) 经过 C18 柱预处理的 SGTO 产物的 GC-MS 总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion current chromatograms for the SGTO products (a) before and (b) after C18 column pretreatment

表 4 SGTO 产物中的含氧化合物分析结果

Table 4 Analysis results of the oxygenates in SGTO products

Retention time/ min	Compound	Formula	Mass concentration/ (mg/L)	Retention time/ min	Compound	Formula	Mass concentration/ (mg/L)
5.134	propanal	C ₃ H ₆ O	793	20.665	5-methyl-2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	340
5.348	2-methyl-propanal	C ₄ H ₈ O	366	21.360	1-cyclopentyl-ethanone	C ₇ H ₁₂ O	80
5.397	acetone	C ₃ H ₆ O	475	21.702	2-octanone	C ₈ H ₁₆ O	1758
6.244	butanal	C ₄ H ₈ O	291	21.854	2-ethyl-cyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	173
7.176	isopropyl alcohol	C ₃ H ₆ O	576	22.013	3-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	1217
7.374	ethyl alcohol	C ₂ H ₆ O	2026	22.165	cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	1533
8.883	2-pentanone	C ₅ H ₁₀ O	916	22.232	2-methyl-1-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	783
10.645	2-butanol	C ₄ H ₁₀ O	43	22.397	cyclopentanol	C ₅ H ₁₀ O	466
11.321	1-propanol	C ₃ H ₈ O	262	22.506	2-ethyl-1-butanol	C ₆ H ₁₄ O	257
13.065	acetic acid, butyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	147	22.555	2-methyl-cyclohexanone	C ₇ H ₁₂ O	383
13.455	2-hexanone	C ₆ H ₁₂ O	5408	22.701	4-methyl-1-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	410
13.552	hexanal	C ₆ H ₁₂ O	344	22.829	2-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	335
13.759	2-methyl-1-propanol	C ₄ H ₁₀ O	609	23.122	3-methyl-1-pentanol	C ₆ H ₁₄ O	477
15.637	2-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	1600	23.347	3-methyl-cyclohexanone	C ₇ H ₁₂ O	55
16.070	5-methyl-2-hexanone	C ₇ H ₁₄ O	1203	23.469	3-ethylcyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	172
16.502	3-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	191	23.585	3-methyl-cyclopentanol	C ₆ H ₁₂ O	328
16.996	1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	2790	23.677	7-octen-2-one	C ₈ H ₁₄ O	310
16.697	3-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	2592	23.945	1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	4195
17.801	2-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	3178	24.853	2-methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O	402
18.002	2,5-dimethyl-cyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	66	25.097	2-nonanone	C ₉ H ₁₈ O	811
18.191	cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	1778	25.273	2-ethyl-1-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	497
18.355	2-methyl-cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	756	25.590	cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	229
18.569	3-methyl-2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	2752	25.688	3-methyl-1-hexanol	C ₇ H ₁₆ O	360
18.770	4-methyl-2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	133	25.883	2-octanol	C ₈ H ₁₈ O	89
18.971	2-methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	564	26.243	4-methyl-1-hexanol	C ₇ H ₁₆ O	344
19.008	3-methyl-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O	1323	26.797	cyclopentanemethanol	C ₆ H ₁₂ O	284
19.257	3-methyl-cyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	233	26.956	1-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	2593
19.452	2-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	352	27.888	2-ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	247
19.946	6-methyl-2-heptanone	C ₈ H ₁₆ O	219	28.522	1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	405
20.422	6-Methyl-5-hepten-2-one	C ₆ H ₁₀ O	147	28.693	4-methyl-1-heptanol	C ₉ H ₂₀ O	194
20.568	1-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	4265	28.925	5-methyl-1-heptanol	C ₉ H ₂₀ O	92

3 结论

采用 C18 小柱将 SGTO 复杂产物分离为含氧化合物与烃类,从而降低了待测样品的复杂性,提高了含氧化合物分析的灵敏度。验证了复杂烯烃体系中微量含氧化合物杂质准确分析方法的可能性。

该预处理方法具有良好的线性,成功定量 SGTO 产物中 67 种含氧化合物。该预处理方法操作简单、快速、样品需求量小,使用常规耗材并在 10 min 内能够完成样品的预处理工作。分析结果对 SGTO 工艺催化剂、动力学深入研究提供了必要的基础数据。

由于反应原料与传统石油化工存在较大差异,因此传统化工分析方法不适用于新型煤化工的反应产物。本研究探索了固相萃取技术应用于煤化工反应产物分析的可能性,可以进一步拓展至特异性功能材料用于杂元素副产物的分析,为煤化工产品分析提供了一种新的技术手段与思路。

参考文献:

[1] Yang H J. Shandong Industrial Technology (杨海军. 山东工业技术), 2013(15): 122

[2] Hu X T, Li Z Y, Huang G X. Petrochemical Technology (胡徐腾, 李振宇, 黄格省. 石油化工), 2012, 41(8): 869

[3] Jiao Z K, Zhu L X, Sun J C, et al. Industrial Catalysis (焦祖凯, 朱连勋, 孙锦昌, 等. 工业催化), 2013, 21(7): 10

[4] Zhang L P, Xin Z. Applied Chemical Industry (张丽平, 辛

忠. 应用化工), 2009, 38(5): 731

[5] Dong L, Yang X P. Petrochemical Technology (董丽, 杨学萍. 石油化工), 2012, 41(10): 1201

[6] Huff Jr G A, Satterfield C N, Wolf M H. Ind Eng Chem Fundam, 1983, 22(2): 258

[7] Snaveley K, Subramaniam B. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 4413

[8] Dictor R A, Bell A T. Ind Eng Chem Fundam, 1984, 23: 252

[9] Fan G X, Xu Y Y, Li Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (樊改仙, 徐元源, 李莹, 等. 色谱), 2007, 25(6): 893

[10] Ma N, Chen L, Xiong F. Shanghai Environmental Sciences (马娜, 陈玲, 熊飞. 上海环境科学), 2002, 21(3): 181

[11] Wu M, Liu Z L, Tian S B, et al. Petroleum Processing and Petrochemicals (吴梅, 刘泽龙, 田松柏, 等. 石油炼制与化工), 2006, 37(7): 58

[12] Ye C P, Feng J, Li W Y, et al. Journal of Taiyuan University of Technology (叶翠平, 冯杰, 李文英, 等. 太原理工大学学报), 2010, 41(5): 661

[13] Zhou R, Sha X, Zhao G H, et al. Analytical Instrumentation (周蓉, 沙雪, 赵国辉, 等. 分析仪器), 2012(3): 95

[14] Zhao H X, Liu H P, Yan Z Y. Chinese Journal of Chromatography (赵海香, 刘海萍, 闫早婴. 色谱), 2014, 32(3): 294

[15] Jia Y Y, Tan J H, Xu C, et al. Chinese Journal of Chromatography (贾妍艳, 谭建华, 徐晨, 等. 色谱), 2014, 32(3): 263

[16] Xu Y Q, Zhu X Y, Liu Z L, et al. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section (徐延勤, 祝馨怡, 刘泽龙, 等. 石油学报: 石油加工), 2010, 26(3): 431

[17] Luo F, Fei X Q, Fang X Z, et al. Journal of Instrumental Analysis (罗凡, 费学谦, 方学智, 等. 分析测试学报), 2011, 30(6): 696