

胡耀池,章文贵,詹妮娜,等. 乙醇脱水产物的气相色谱分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(10):286-289.

乙醇脱水产物的气相色谱分析

胡耀池, 章文贵, 詹妮娜, 胡 焱, 黄 和

(南京工业大学生物与制药工程学院,江苏南京 210009)

摘要:利用色谱分离技术及碳平衡原理构建了准确可靠的乙醇脱水制乙烯的分析方法,并对 HZSM-5 分子催化剂的活性进行了评估。结果表明,在乙醇质量浓度为 50%,质量空速为 2.0 h^{-1} ,温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的反应条件下,催化剂的活性比较理想,乙醇的转化率和乙烯的选择性分别达到 99.60% 和 98.10%。进一步升高反应温度,乙烯的选择性明显下降。

关键词:乙醇;脱水;乙烯;分析方法

中图分类号: O657.7⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2014)10-0286-03

石油作为一种不可再生资源,其下游产品的可持续发展一直受到人们的格外关注。生物能源和生物材料的提出^[1],立即引起了众多研究者的高度重视^[2-4],特别是以生物乙醇为原料,制备生物乙烯^[5-7]和生物丙烯^[8]等碳氢化合物的研究最为前沿,其中生物乙烯的产业化还受到了国家发展改革委员会和科技部的重点扶持。生物乙醇脱水制备生物乙烯的反应简单,但产物比较复杂,终产物除了乙烯外还有水、乙醚、乙醚、乙烷、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯和其他碳氢化合物等^[9]。因此要建立一种简单、准确和可靠的分析方法难度较大。目前,国内外均采用气相色谱法分析^[10-11],但至今仍未见评价方法的详细报道。针对该反应体系,作者发现产物液样中存在大量的水、少量未反应完全的乙醇、乙醚和乙醚;产物气样中除烃类物质外还有乙醚和乙醚等含氧化合物,因此,如何实现产物的气液关联将是该体系分析方法建立的关键所在。本试验利用气相色谱法分析产物组分,选用 FFAP 毛细管柱和 FID 检测器分析液体产物;选用 AT. Pora-Q 毛细管柱和 TCD 检测器分析气体产物,并根据乙醇脱水和脱氢反应方程式以及碳平衡原理,建立了一种简单、准确和可靠的分析方法,为该反应体系的催化剂研究及工艺改进提供科学的分析手段。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

气相色谱仪(6890N,Agilent 公司);粉末压片机(769-YP 24B,天津市科器高新技术公司);马弗炉(SX2-4-10,上海博迅实业有限公司医疗设备厂);恒流泵(BT1-300E,上海琪特分析仪器有限公司);固定床反应器(不锈钢反应管,自制);电子天平(BS124S 型,北京赛多利斯仪器系统有

限公司);智能程序控制柜(960MCT1J2000B,厦门安东电子有限公司)。

无水乙醇(分析纯,无锡市亚盛化工有限公司);无水乙醚(分析纯,上海中试化工总公司);乙醚(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司);正丙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙烯(纯品,南京特种气体厂有限公司);分子筛 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=100]$,上海复旭分子筛有限公司]。

1.2 色谱分离条件

FID 检测器与 FFAP(30 m \times 0.32 mm,0.25 μm)毛细管柱相连接,其分离条件为:进样口温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,柱箱起始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,氮气为载气,流速 $1.00\text{ mL}/\text{min}$,分流,分流比为 120:1,检测器温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

TCD 检测器与 AT. Pora-Q(30 m \times 0.53 mm,10 μm)毛细管柱相连接,其分离条件为:进样口温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,柱箱起始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,最后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,氢气为载气,流速 $5.0\text{ mL}/\text{min}$,检测器温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 分子筛样品预处理和标准溶液的配制

将 HZSM-5 分子筛粉末压片后,敲碎和过筛成 20~30 目,然后在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧 4 h,用作反应催化剂。

准确称取适量无水乙醇,并用去离子水配制各种质量分数的标准混合液,分别是 1.00%、3.00%、5.00%、7.00%、9.00%、11.00%,然后以 5:1(V/V)比例与正丙醇混合,用作制备标准曲线。

1.4 催化剂活性评价

用恒流泵将乙醇水溶液打进直径为 3 mm 的不锈钢管内进行汽化,乙醇气体在连续流动固定床不锈钢反应器(直径为 12 mm)内进行催化剂性能测试,催化剂装填量为 6.00 g。产物将采用气相色谱检测,并根据以下分析方法计算乙醇的转化率和乙烯的选择性,其反应测试装置如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的建立

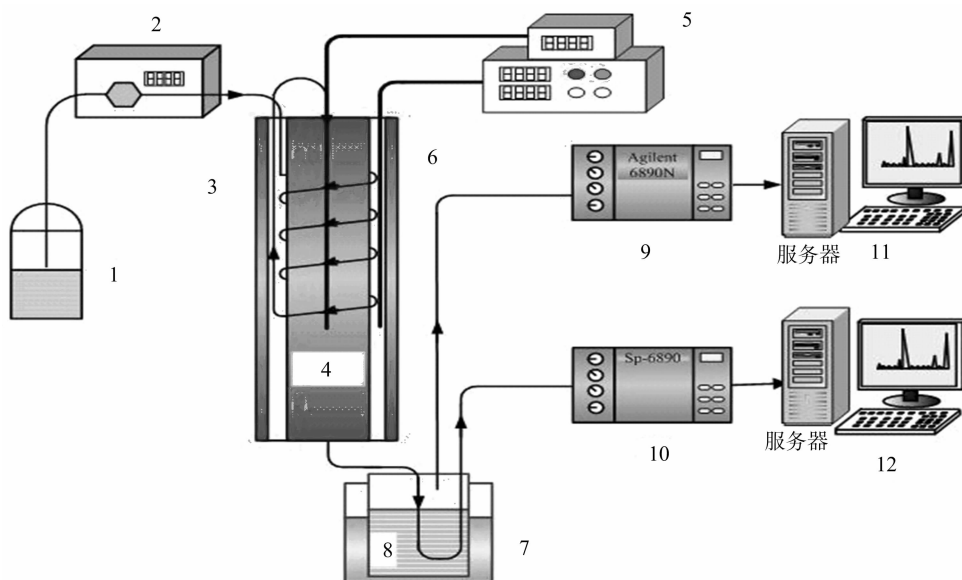
以乙醇质量浓度与标准品峰面积/内标峰面积(Eth/Pro)作

收稿日期:2013-12-26

基金项目:国家杰出青年科学基金(编号:21225626);国家自然科学基金(编号:21406112);国家“863”计划(编号:2012AA022300、2014AA021206)。

作者简介:胡耀池(1979—),男,广东顺德人,博士,讲师,主要从事生物化工领域的相关研究工作。Tel:(025) 86990120;E-mail:huyaochi@njtech.edu.cn。

通信作者:黄 和,博士,教授,主要从事生物化工等领域的研究。E-mail:Biotech@njtech.edu.cn。



1—乙醇溶液; 2—泵; 3—加热炉; 4、5—热电偶和控温仪; 6—反应器; 7—冷凝器; 8—液体产物;
9、10—气相色谱仪; 11、12—数据采集器

图1 催化剂测试装置图

标准曲线。回归方程为: $y = 21.1216x - 0.0053$ ($r = 0.99996$)。式中: y 为乙醇质量浓度; x 为乙醇/正丙醇。乙醇质量浓度范围在 0 ~ 11.00%, 直线通过原点, 线性关系良好, 其标准曲线图如图 2 所示。

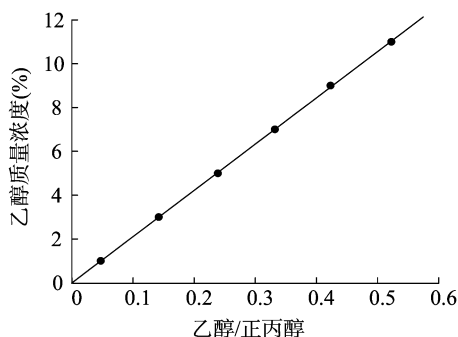


图2 标准曲线

2.2 精密度测试

对同一试样(产物液样)平行测定 5 次, 分析结果及 RSD 见表 1。由表 1 可以看出, RSD 小于 1%, 证明此法完全可分析液样中乙醇的含量。

表 1 同一样品的精密度测试

名称	质量浓度 (%)					RSD (%)
	I	II	III	IV	V	
乙醇	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.45

注: 催化剂反应条件为乙醇质量浓度 50%, 质量空速 2.0 h^{-1} , 反应温度 260°C 。

2.3 准确度测试

将一定量的标准试样加入已知试样中, 测得乙醇质量分数的回收率见表 2。从表 2 可见, 3 份回收率都比较理想, 说明本方法准确可靠。

2.4 分析方法的建立

根据反应机理, 在低温反应条件下, 乙醇在固体酸表面上

表 2 乙醇回收率试验测定结果

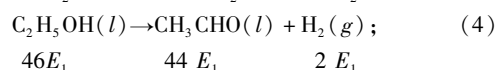
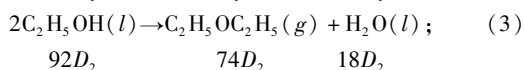
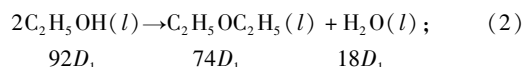
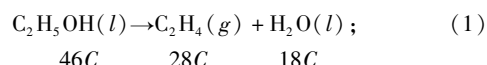
序号	试样测定值 (%)	加标量 (%)	计算值 (%)	实测值 (%)	回收率 (%)
1	0.99	1.50	2.49	2.46	98.80
2	0.99	4.50	5.49	5.51	100.36
3	0.99	7.50	8.49	8.51	100.23

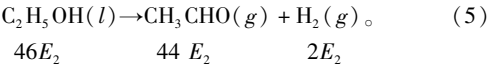
只会发生脱水及脱氢反应, 并形成相应的产物, 如乙烯、乙醚及乙醛等。但文献报道, 产物中还有其他碳氢化合物的形成, 这是由于乙醇在脱水反应过程中所形成的乙烯在催化剂表面发生二次副反应, 从而导致更多产物的形成。为了方便分析方法的建立, 本研究将产物分为 2 大类, 一类为含氧化合物(乙醚或者乙醛), 记为 $(O)_p$; 另一类为碳氢化合物, 记为 CH 。

根据反应方程式及碳平衡原理建立如下分析方法:

假设参与反应的乙醇溶液为 $A \text{ g}$; 原料乙醇的质量分数为 B ; 反应产物中, 乙烯的生成量为 $C \text{ mol}$; 乙醚的生成量为 $D = (D_1 + D_2) \text{ mol}$, 其中 D_1 为液态产物乙醚的生成量(被冷凝部分), D_2 为气态产物乙醚的生成量; 乙醛的生成量为 $E = (E_1 + E_2) \text{ mol}$, 其中 E_1 为液态产物乙醛的生成量(被冷凝部分), E_2 为气态产物乙醛的生成量; 产物液样中乙醇的质量分数为 $Y\%$; 产物液样中乙醚与乙醇的质量之比为 F ; 产物液样中乙醛与乙醇的质量之比为 G ; 产物气样中, 乙醚与乙烯的摩尔比为 H ; 产物气样中, 乙醛与乙烯的摩尔比为 I 。

根据反应方程式:





令乙醚的收率为 L , 那么

$$L = \frac{D_1 + D_2}{AB \div 46} \times 100\%。$$

经过计算得出 L 值, 那么

$$L = 92 \times \left\{ \frac{\frac{1}{46} \div (1 + 2H + I) \times H + 1 - \frac{B}{46} \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)}{\frac{100}{Y} + \frac{2G}{44} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)} \div B \times \left[\frac{F}{74} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times H \right] \right\} \times 100\%。$$

令乙醛的收率为 M , 那么

$$M = \frac{E_1 + E_2}{AB \div 46} \times 100\%。$$

经过计算得出 M 值

$$M = 46 \times \left\{ \frac{\frac{1}{46} \div (1 + 2H + I) \times I + 1 - \frac{B}{46} \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)}{\frac{100}{Y} + \frac{2G}{44} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)} \div B \times \left[\frac{G}{44} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times I \right] \right\} \times 100\%。$$

令碳氢化合物 (CH) 的收率为 N , 那么

$$N = K - L - M。$$

令乙烯的收率为 P , 为求解乙烯的收率, 可利用面积归一化定量法先算出乙烯在碳氢化合物组分中的百分含量, 即 $X_i = \frac{A}{\sum A_i} \times 100\%$, 该百分含量可由 GC 数据处理输出。

$$\therefore P = N \times X_i。$$

2.5 催化剂性能评价

为了确保反应后产物液体的乙醇质量分数在线性范围内, 一旦发现浓度超过 11.00%, 可使用去离子水稀释液样数倍后, 再通过评价方程式计算反应结果。

在质量空速为 2.0 h^{-1} 、乙醇质量浓度为 50% 的反应条件下, 考察 HZSM-5 分子筛在不同温度下的催化性能, 结果见表 3。由表 3 可见, 随着反应温度的升高, 乙醇的转化率不断提高, 当反应温度达到 280°C 时, 乙醇的转化率达到 99.60%。继续升高反应温度, 乙烯的选择性明显下降, 这说明温度过高, 虽然能得到较高的乙醇转化率, 但是会导致更多的乙烯分子在催化剂表面发生二次副反应, 产生更多的副产物, 进而降低乙烯的选择性。

表 3 反应温度对催化性能的影响

反应温度 ($^\circ\text{C}$)	乙醇的转 化率 (%)	产物的选择性 (%)			
		乙醚	乙醛	乙烯	$\geq \text{C}3$
240	87.40	16.10	0	83.90	0
260	97.70	0.90	0	99.10	0
280	99.60	0.10	0	98.10	1.80
300	100	0	0	76.50	23.50

3 结论

本研究建立的分析方法具有操作方便、灵敏度高、准确度高等优点, 适于乙醇脱水制乙烯反应产物的分析。

建立计算方程组:

$$\frac{AB - 46 \times (C + 2D_1 + 2D_2 + E_1 + E_2)}{A - 28C - 74D_2 - 2E_1 - 44E_2 - 2E_2} \times 100\% = Y\% ; (1)$$

$$\frac{74ED_1}{AB - 46 \times (C + 2D_1 + 2D_2 + E_1 + E_2)} = F ; (2)$$

$$\frac{44E_1}{AB - 46 \times (C + 2D_1 + 2D_2 + E_1 + E_2)} = G ; (3)$$

$$\frac{D_2}{C} = H ; (4)$$

$$\frac{E_2}{C} = 1。 (5)$$

备注说明: 根据有效碳数规律计算乙醚、乙醛及乙醇等有机化合物的相对质量校正因子 (分析化学手册“第五分册”)^[12], 结果如下:

$$f_{m(\text{乙醚})} = 1.726 ; f_{m(\text{乙醛})} = 3.078 ; f_{m(\text{乙醇})} = 2.299。$$

$$\therefore F = \frac{f_{m(\text{乙醚})} A_{(\text{乙醚})}}{f_{m(\text{乙醇})} A_{(\text{乙醇})}} = \frac{1.726 \times A_{(\text{乙醚})}}{2.299 \times A_{(\text{乙醇})}} ;$$

$$G = \frac{f_{m(\text{乙醛})} A_{(\text{乙醛})}}{f_{m(\text{乙醇})} A_{(\text{乙醇})}} = \frac{1.726 \times A_{(\text{乙醛})}}{2.299 \times A_{(\text{乙醇})}}。$$

其中: $A_{(\text{乙醚})}$ 、 $A_{(\text{乙醛})}$ 和 $A_{(\text{乙醇})}$ 分别为乙醚、乙醛及乙醇的色谱检测峰面积。

此外, 在校正因子统计表^[12] (TCD) 里发现:

$$f_{M(\text{乙烯})} = 2.08 ; f_{M(\text{乙醚})} = 0.91 ; f_{M(\text{乙醛})} = 1.54。$$

$$\therefore H = \frac{f_{M(\text{乙醚})} A_{(\text{乙醚})}}{f_{M(\text{乙烯})} A_{(\text{乙烯})}} = \frac{0.91 \times A_{(\text{乙醚})}}{2.08 \times A_{(\text{乙烯})}} ;$$

$$I = \frac{f_{M(\text{乙醛})} A_{(\text{乙醛})}}{f_{M(\text{乙烯})} A_{(\text{乙烯})}} = \frac{1.54 \times A_{(\text{乙醛})}}{2.08 \times A_{(\text{乙烯})}}。$$

令 $J = AB - 46 \times (C + 2D_1 + 2D_2 + E_1 + E_2)。$ (6)

$$\therefore D_1 = \frac{JF}{74} ; (7)$$

$$E_1 = \frac{JG}{44} ; (8)$$

$$D_2 = CH ; (9)$$

$$E_2 = CI。 (10)$$

解方程组得出:

$$C = \left(\frac{AB - J}{46} - \frac{2JF}{74} - \frac{JG}{44} \right) \div (1 + 2H + I)。$$

结合 $J = (A - 28C - 74D_2 - 2E_1 - 46E_2) \times Y\% ,$

$$\therefore J = \frac{A - \frac{AB}{46} \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)}{\frac{100}{Y} + \frac{2G}{44} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)}。$$

Y 由方程 $Y = 21.1216X - 0.0053$ 计算得到, 式中 X 为乙醇峰面积/正丙醇 (内标) 峰面积。

令乙醇的转化率为 K , 那么

$$K = \frac{46 \times (C + 2D_1 + 2D_2 + E_1 + E_2)}{AB} \times 100\%。$$

经过计算得出 K 值

$$\therefore K = \left[1 - \frac{1 - \frac{B}{46} \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)}{\frac{100}{Y} + \frac{2G}{44} - \left(\frac{1}{46} + \frac{F}{37} + \frac{G}{44} \right) \div (1 + 2H + I) \times (28 + 74H + 46I)} \right] \div B \times 100。$$

陆辉山, 张 林. 水果糖酸度品质实时检测装置的设计[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 289–291.

水果糖酸度品质实时检测装置的设计

陆辉山¹, 张 林^{1,2}

(1. 中北大学机械与动力工程学院, 山西太原 030051; 2. 南洛学院电子信息与电气工程学院, 陕西商洛 726000)

摘要: 采用近红外光谱分析技术对水果糖酸度检测装置进行研究, 主要设计了水果传输模块、光照模块、光谱采集模块和数据分析处理模块, 再以福建早桔作为试验样本对系统进行验证。结果表明, 采用近红外漫反射光谱分析技术实现对水果糖酸度的实时检测是可行的, 且采用多元散色校正(MSC)的光谱预处理方法对水果漫反射光谱进行预处理后建立的模型最优, 模型具有良好的预测精度和预测稳定性。

关键词: 水果; 糖酸度; 实时检测装置; 近红外; 漫反射; 多元散色校正; 精度; 稳定性

中图分类号: TP274+.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002–1302(2014)10–0289–03

水果因含有人体所需的多种矿物质、维生素等营养成分而被人们作为不可或缺的日常食品, 随着生活水平的提高, 人们对食用水果的甜度好口感也有了更高的要求。传统的检测技术不但费时费力, 而且还会对水果造成伤害。近年来, 近红外光谱检测技术的快速发展使得采用近红外光谱分析技术实现对水果糖浓度的快速、无损检测成为可能。近红外光谱检测技术具有快速简便、无损、准确等特点, 已在农业和食品行业中得到广泛应用^[1]。国内外研究人员利用近红外(NIR)分析技术对水果内部品质指标检测已取得了重大成绩, Kawano 选用 680~1 235 nm 光谱范围近红外光谱, 采用透射的方法对柑橘的糖浓度进行了检测分析^[2]; Slaughter 采用近红外

光谱分析技术对油桃内可溶性固形物含量、糖度和叶绿素 A 含量等指标进行了定量研究^[3]; McGlone 研究了不同的近红外检测系统对高速运动的苹果内部糖浓度检测的影响^[4]。在国内, 近红外光谱分析技术在农副产品中的研究虽然起步比较晚, 但也已取得了相当多的成就。孙通等采用近红外光谱结合可见光对南丰蜜桔的可溶性固形物含量的影响进行了研究^[5]; 刘燕德等利用近红外漫反射技术对苹果糖浓度的影响进行了定量研究^[6]; 董小玲等采用近红外漫反射技术结合小波压缩技术对马铃薯淀粉含量的影响进行了深入研究^[7]; 高海龙等利用近红外漫反射光谱实现了对鲜枣品种的鉴别和对劣枣的剔除工作^[8]。前人通过大量的试验证明, 采用近红外漫反射技术间接实现对水果糖浓度和酸度的检测是可行的, 在这方面积累了大量的经验, 然而大多数研究仅仅停留在试验层次, 还没有一套完整的水果糖酸度实时检测的设计方案。因此, 本试验在前人理论研究的基础上探索性地设计了一个水果糖酸度实时检测装置。

收稿日期: 2013–12–26

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 41201294); 山西省自然科学基金(编号: 2009021019–3, 2013011026–2)。

作者简介: 陆辉山(1975—), 男, 山西应县人, 博士, 副教授, 主要从事无损检测技术与装置研究。E-mail: 759013520@qq.com。

参考文献:

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials [J]. Science, 2006, 311 (5760): 484–489.
- [2] Román – Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass – derived carbohydrates [J]. Nature, 2007, 447 (7147): 982–985.
- [3] Clark J H. Green chemistry for the second generation biorefinery – sustainable chemical manufacturing based on biomass [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007, 82 (7): 603–609.
- [4] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5 – hydroxymethylfurfural [J]. Science, 2007, 316 (5831): 1597–1600.
- [5] Bi J D, Guo X W, Liu M, et al. High effective dehydration of bio – ethanol into ethylene over nanoscale HZSM – 5 zeolite catalysts [J]. Catalysis Today, 2010, 149 (1/2): 143–147.
- [6] Varisli D, Dogu T, Dogu G. Novel mesoporous nanocomposite WO_x – silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether from ethanol [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48 (21): 9394–9401.
- [7] Ramesh K, Jie C, Han Y F, et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphorus modified HZSM – 5 catalysts in selective ethanol dehydration [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, 49 (9): 4080–4090.
- [8] Inoue K, Inaba M, Takahara I, et al. Conversion of ethanol to propylene by HZSM – 5 with Si/Al₂ ratio of 280 [J]. Catalysis Letters, 2010, 136 (1/2): 14–19.
- [9] Talukdar A K, Bhattacharyya K G, Sivasanker S. HZSM – 5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons [J]. Applied Catalysis A, 1997, 148 (2): 357–371.
- [10] 潘 锋, 吴玉龙, 张建安, 等. Zn 与 Mn 复合改性 HZSM – 5 催化低浓度乙醇脱水制乙烯 [J]. 过程工程学报, 2007, 7 (3): 490–495.
- [11] Inaba M, Murata K, Saito M, et al. Production of olefins from ethanol by Fe – supported zeolite catalysts [J]. Green Chemistry, 2007, 9 (6): 638–646.
- [12] 李浩春. 分析化学手册: 第五分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 692–705.