

色谱/离子阱质谱检测器分析 分子筛催化剂中的可溶性焦炭

朱泽森

(华东化工学院石油加工研究所, 上海)

[摘要]本文采用氢氟酸破坏分子筛催化剂骨架结构的方法和毛细管气相色谱/离子阱质谱检测器(GC/ITDMS)分析技术,对失活分子筛催化剂中的可溶性焦炭进行了分析测定。实验共鉴定出 31 个有机化合物,主要为稠环芳烃类化合物。证实了可溶性焦炭是反应器内结焦过程中形成焦炭的前身物。

关键词: 色谱/离子阱质谱 失活分子筛催化剂 可溶性焦炭

一、前 言

在石油化工工业的有机催化反应过程中,催化剂上结焦是造成催化剂失活、生产寿命降低,从而影响正常工艺生产的主要原因之一。研究分子筛催化剂上焦炭的组成及其形成机理,以寻求防止结焦的针对性措施,一直是多相催化失活研究中引人注目的课题^[1]。我们应用毛细管气相色谱/离子阱质谱检测器分析技术^[2],对结焦分子筛催化剂中的可溶性焦炭进行了分析测定。研究对象为华东化工学院和南京炼油厂共同研究开发的 Pd/HM 型正构烷烃异构化丝光沸石分子筛催化剂^[3],主要用于生产高辛烷值汽油的前馏分。本文报道了失活分子筛催化剂上焦炭的处理和分析方法以及鉴定出的可溶性焦炭的组成。

二、实 验 部 分

1. 仪器和试剂

Finnigan MAT 质谱公司 ITD805A 型色谱/离子阱质谱检测器。

SE-54 石英弹性毛细管柱,30 米×0.25 毫米。

INCOS 数据处理系统。

1992 年 4 月 2 日收

所用试剂均为分析纯,苯溶剂用前经蒸馏纯化。

2. 结焦催化剂样品的处理

在工业生产装置中采用催速失活的方法使催化剂生焦,然后在反应器床层中取出结焦催化剂样品。将所取催化剂样品放于塑料烧杯中,在室温下缓缓注入 40% 的氢氟酸溶液浸泡,静置数小时,使催化剂中分子筛的 Si-Al-O 骨架结构被破坏⁽⁴⁾。用去离子水冲洗干净至 pH 值为 7,然后放于烘箱中在 100℃ 下烘干,即得到分子筛催化剂上的焦炭。以苯为溶剂把焦炭在索氏抽提器中进行 8~10 小时抽提,将所得溶液浓缩,即得催化剂中的可溶性焦炭,用于 GC-ITDMS 分析。剩下的样品是不溶性焦炭,可用其它现代化学和物理分析方法进行分析和表征。

3. GC/ITD 分析条件

色谱条件:

初始柱温 100℃,保持 1 分钟,以 4℃/分的升温速率升至 270℃ 恒温;汽化室温度 280℃,不分流进样 1μl,分流比为 15。

离子阱质谱条件:

灯丝发射电流 50μA;质量扫描范围 40~400amu;全扫描方式,扫描速度 4 微扫描/秒;倍增器电压 2100V;传输线温度 250℃,载气为氮气。

离子阱检测器以全氟三丁胺为校正气体,采用 AGC 软件自动调节设置获得最佳灵敏度 and 分辨率匹配值以及校正气体的质谱标准。

定性分析采用对照 NBS 标准谱库用计算机对每个色谱峰进行质谱自动检索,再与标准样品进行色-质分析所得保留时间和质谱图相对照,并结合谱图解析最后确定各组分的化学结构。

三、结果和讨论

可溶性焦炭 GC/ITDMS 分析的重建离子流色谱图见图 1。从色谱分离结果看,所采用的色谱分离条件是合适的,能够满足分离要求。从图 1 可以鉴定出 31 个化合物,表 1 列出了定性分析的结果及每个化合物的分子式和分子量,表中“*”表示用标准样品进行对照定性鉴定。对同一化合物的异构体,仅靠质谱是较难区分的,文中未给出各个异构体的具体位置结构。图 2 是样品中二甲基菲(峰号 19)、甲基茈(峰号 23)、甲基苯并(a)蒽(峰号 30)的质谱图和谱库检索对照图,由图可见对芳烃类化合物其质谱图特征明显,计算机检索结果较好。图 3 列举了两组较难分的异构体,二甲基萘(m/z=156)、二甲基茈(m/z=194)的特征离子质量色谱图,对比其总离子流色谱图中的相应峰高,灵敏度得到了很大的提高,易于辨别。

从可溶性焦炭的定性结果来看,都是二至四环的稠环芳烃类化合物。所得结果说明了稠环芳烃类化合物为催化剂结焦过程中形成焦炭的前身物,最大分子为四环,没有发现分子体积更大的稠环芳烃。这可能是受分子筛孔道大小的限制,文献报道认为分子筛催化剂焦炭的形成是一个择形过程⁽⁵⁾,见示意图 4。根据焦炭前身物可溶性焦炭的化合物类型,可以推测焦炭的形成机理,这对寻找对应措施,减少焦炭生成,延长工业催化剂生产寿命

有很大的实际意义。

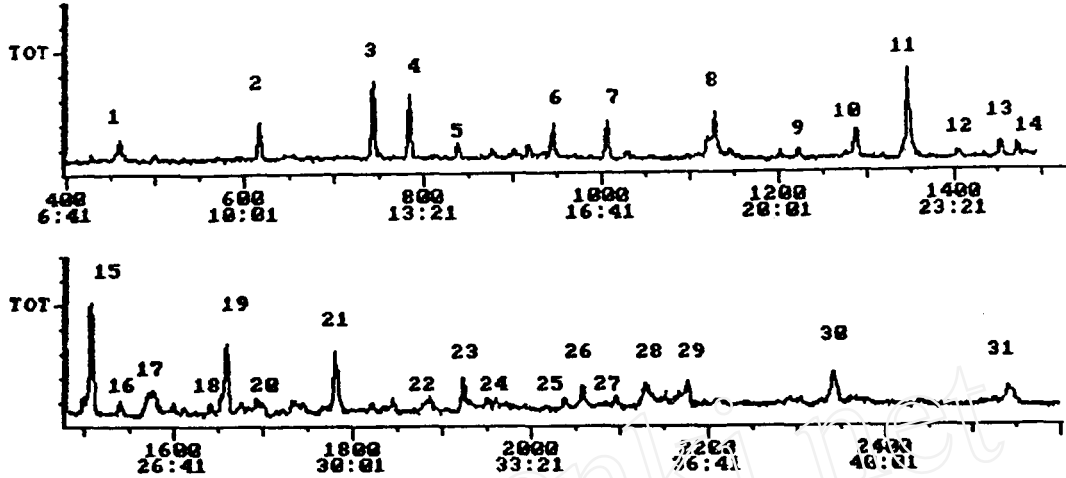


图1 可溶性焦炭样品 GC/ITD 分析的总离子流图

表1 可溶性焦炭样品的定性分析结果

序号	分子式	分子量	化合物名称	序号	分子式	分子量	化合物名称
1	C ₁₀ H ₈	128	萘*	17	C ₁₀ H ₁₆	208	三甲基茚
2	C ₁₁ H ₁₀	142	甲基萘	18	C ₁₀ H ₁₄	206	二甲基菲
3	C ₁₂ H ₁₀	154	联苯*	19	C ₁₀ H ₁₄	206	二甲基菲
4	C ₁₂ H ₁₂	156	二甲基萘	20	C ₁₀ H ₁₄	206	二甲基菲
5	C ₁₂ H ₁₂	156	二甲基萘	21	C ₁₀ H ₁₀	202	苊*
6	C ₁₂ H ₁₂	156	二甲基萘	22	C ₁₇ H ₁₆	220	三甲基菲
7	C ₁₃ H ₁₄	170	三甲基萘	23	C ₁₇ H ₁₂	216	甲基苊
8	C ₁₃ H ₁₄	170	三甲基萘	24	C ₁₇ H ₁₂	216	甲基苊
9	C ₁₄ H ₁₆	184	二甲基乙基萘	25	C ₁₈ H ₁₄	230	二甲基苊
10	C ₁₄ H ₁₂	180	甲基茚	26	C ₁₈ H ₁₄	230	二甲基苊
11	C ₁₄ H ₁₀	178	菲*	27	C ₁₈ H ₁₄	230	二甲基苊
12	C ₁₃ H ₁₄	194	二甲基茚	28	C ₁₈ H ₁₂	228	苯并(a)蒽*
13	C ₁₃ H ₁₄	194	二甲基茚	29	C ₁₈ H ₁₂	228	蒎*
14	C ₁₃ H ₁₂	194	二甲基茚	30	C ₁₉ H ₁₄	242	甲基苯并(a)蒽
15	C ₁₃ H ₁₂	192	甲基菲	31	C ₂₀ H ₁₆	256	二甲基苯并(a)蒽
16	C ₁₃ H ₁₂	192	甲基菲				

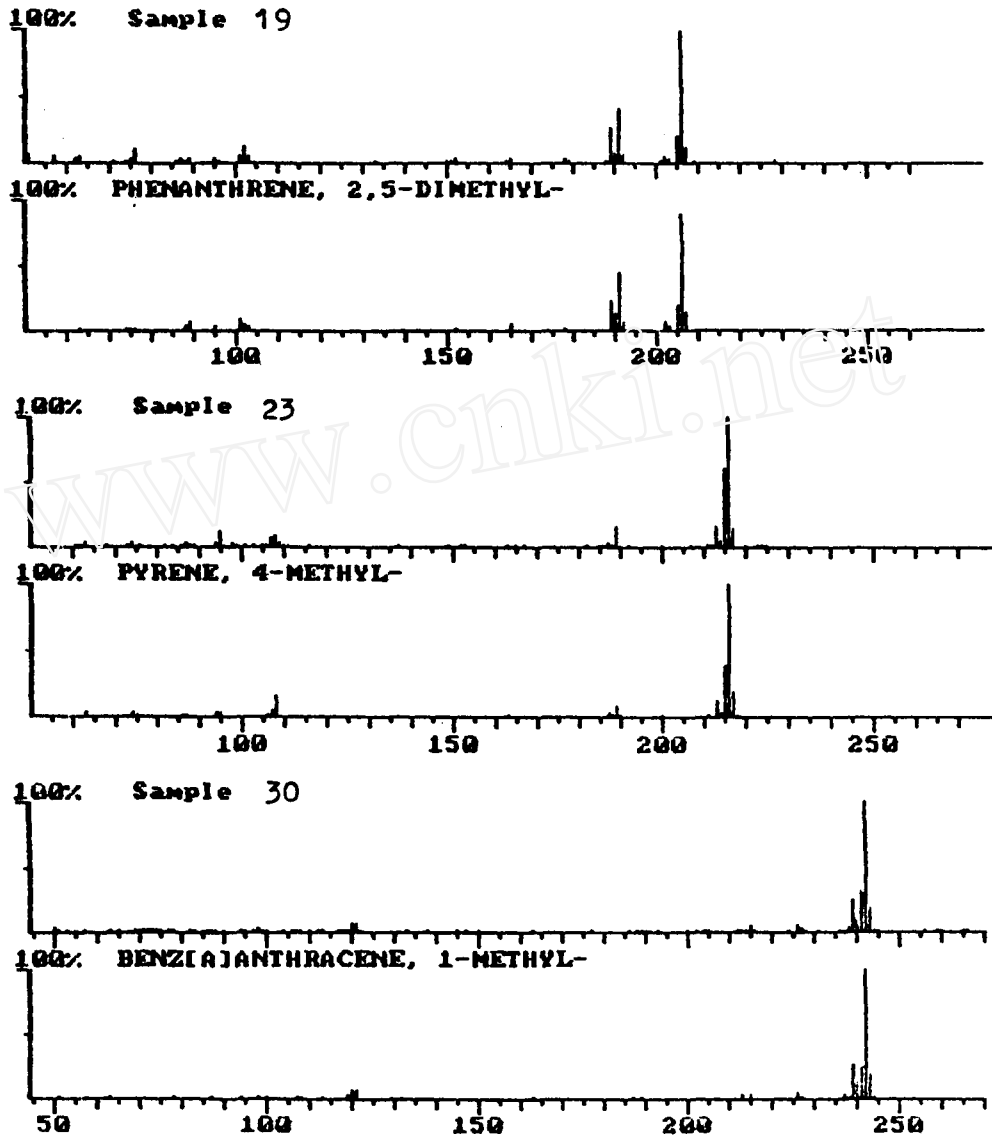


图2 样品峰的质谱图和库检索质谱图

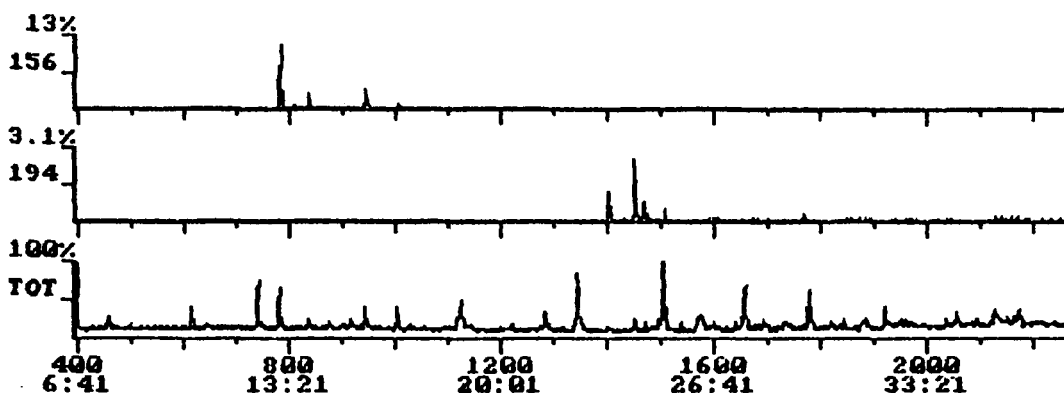


图3 特征离子质量色谱图

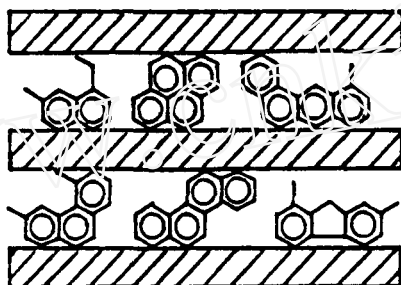


图4 分子筛上的结炭

四、结 语

用毛细管气相色谱/离子阱质谱检测器联用技术可以测定失活分子筛催化剂中的可溶性焦炭,能给出明确的定性分析结果。用氢氟酸溶液处理结焦的分子筛催化剂不会破坏焦炭的性质和结构。证实了以稠环芳烃类化合物为主的可溶性焦炭是分子筛催化剂结焦过程中焦炭的前身物。GC/ITDMS作为一种较经济和先进的质谱检测手段将会在石油化工的催化剂和催化反应研究中得到更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] S. Bhatia, J. Beltramini, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1989, 31(4), 431-480
- [2] 周自衡, *质谱学杂志*, 5(4), 41-47(1984)
- [3] 李承烈等, *石油炼制*, 11, 24-28(1981)
- [4] M. Cuisnet, P. Magnoux, *Applied Catalysis*, 54(1), 1-27(1989)
- [5] P. Magnoux et al., *J. Catal.*, 106, 242-250(1987)

Determination of Soluble Coke in Deactivated Zeolite Catalyst by GC/ITD Technique

Zhu Zelin

(East China University of Chemical Technology, Shanghai 200237, PRC)

Received 1992 04 02

Abstract

The soluble coke in deactive zeolite catalyst was characterized using capillary column GC/ITD (Ion Trap Detector) technique. The zeolite was dissolved with a solution of hydrofluoric acid at 40% when treating the coked zeolite at room temperature to liberate the inner "coke". About thirty polycyclic aromatic hydrocarbon compounds were identified in experiment result. It was proved that the soluble coke is the precursor of coke in the coking processing of zeolite catalyst.

Keywords: GC/ITD (Ion Trap Detector), deactive zeolite catalyst, soluble coke.