DOI: 10. 3724/ SP. J. 1096. 2011. 00429

淋洗液自动发生-离子色谱法测定重整催化剂中氯的含量

赵雅郡* 谢 莉 周 勇 冯移丽
(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘 要 建立了重整催化剂中氯含量的淋洗液自动发生-离子色谱测定方法。以 4 mL 7. 5 mol/L NaOH 溶液提取重整催化剂中 Cl^-, 以淋洗液自动发生装置产生的 KOH 溶液为流动相, 进行离子色谱法测定。结果表明, 溶液中 Cl^- 线性关系良好, 相关系数为 0. 9999, 测定结果的 RSD 小于 0. 76%, 加标回收率为 98. 7% ~ 102. 8%。

关键词 离子色谱; 重整催化剂; 氯

1 引 言

催化重整是炼油加工过程的重要手段, 以石脑油为原料, 主要生产芳烃和高辛烷值汽油调和组份并副产大量廉价氢气。重整催化剂是双功能催化剂, 金属功能主要由铂提供, 酸性功能由含氯氧化铝提供。因此, 氯是重整催化剂中重要活性组分之一, 在正常操作条件下, 氯含量作为重要控制指标, 对重整催化剂的性能发挥起着重要作用[1]。

离子色谱法主要用于分析阴离子[2~5]。吕娟等[6]以 NH_4OH 溶液为提取液, 测定重整催化剂中氯的含量。由于 NH_4OH 的碱性较弱, 易与试样中的铝(催化剂中 Al_2O_3 含量达 95% 以上) 生成不易过滤和洗涤的 $Al(OH)_3$ 沉淀, 影响 Cl^- 的提取分离, 测定结果偏低, 另外, NH_4OH 溶液刺激性大, 长期使用会危害分析人员健康。本研究以强碱性的 NaOH 溶液为提取液, 优化了色谱条件和样品前处理条件, 测定了一系列重整催化剂中的氯含量。实验表明, 本方法操作简便、精密度与准确度较好。

2 实验部分

2. 1 仪器与试剂

ICS-2000 型离子色谱仪(美国 DIONEX 公司, 配备在线淋洗液发生器和 AS-DV 自动进样系统); 压力溶弹(石油化工科学研究院研制)。

NaOH(优级纯), 氯标准溶液(1000 mg/ L, 国家标准物质中心); 二次去离子水(中科院半导体所生产, 电阻率 > 18. 2 MΩ·cm)。

2. 2 色谱条件

AS11-HC 阴离子分析柱(250 mm × 4 mm), AG11-HC(50 mm × 4 mm) 保护柱, ASRS300-4MM 抑制器, 柱箱温度 30 ℃, 电导池温度 35 ℃, 25. 0 mmol/ L KOH 溶液等度淋洗, 流速 1. 0 mL/ min, 进料量 25 mL。

2. 3 实验方法

2. 3. 1 试样的处理及测定 称取研磨至小于 120 目的试样 0. 0600~ 0. 1200 g 于压力溶弹聚四氟乙烯杯中, 用少量水润湿, 加入 4 mL 7. 5 mol/ L NaOH 溶液, 在 180 ℃恒温 4 h, 冷却至室温, 转移到 50 mL 容量瓶中。取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 倒入自动进样器(带有 0. 45 mm 滤膜), 同时做试剂空白。同时称取约 0. 2000 g 试样于已恒重的瓷坩埚内, 测定灼烧基。

2. 3. 2 催化剂中氯含量的计算 按下式计算催化剂中氯含量:

$$Cl(w\%) = 50 \times 10^{-4} S \cdot F/W \cdot B$$

式中, S 是工作曲线得出的氯的浓度(mg/ L); F 是样品的稀释倍数; W 是样品质量(g); B 是 850 ℃灼烧

2010-08-21 收稿; 2010-10-19 接受
* E-mail: zhaoyaj. shky@sinopec. com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基的百分含量。

3 结果与讨论

3.1 色谱工作条件的选择

分别用不同浓度及流速的 KOH 溶液为淋洗液, 研究 Cl^- 与样品基体的分离情况。结果表明, 随着淋洗液浓度增加, 泵操作压力变化不大, Cl^- 和 CO_3^{2-} (NaOH 吸收空气中 CO_2 所形成, 下同) 的保留时间均有所提前, 但是淋洗液浓度对多价离子保留时间的影响大于一价离子, 导致 Cl^- 和 CO_3^{2-} 的分离度下降; 随着淋洗液流速的增加, Cl^- 和 CO_3^{2-} 的保留时间均有所提前, 分离度变化不大, 但是泵操作压力明显增加, 从 8.93 MPa 增至 13.02 MPa。本方法最终选择淋洗液浓度为 25.0 mmol/L, 流速为 1.0 mL/min。

3.2 样品前处理条件的选择

3.2.1 提取液的选择 重整催化剂以氧化铝为载体, 含有少量金属及硫、氯等元素。用离子色谱法测定 Cl^- 时, 提取液的选择是关键。提取液既可将 Cl^- 充分提取出来, 又要避免其组分对 Cl^- 分离度的影响。Al_2O_3 为两性氧化物, 无机酸能充分提取 Cl^-, 但其会引入大量阴离子, 干扰 Cl^- 的测定; 无机碱引入的阳离子在阴离子交换色谱柱上不影响 Cl^- 的测定, 但需要充分提取 Cl^-。

Al^{3+} 与 OH^- 的络合常数大于 Al^{3+} 与 Cl^- 的络合常数, 表明无机碱可将 Cl^- 提取出来, 而强碱类物质可使 $Al(OH)_3$ 沉淀进一步转化为可溶的 AlO_2^- 溶液, 从而能更加充分地提取试样中 Cl^-。因此, 本实验选定 NaOH 溶液为提取液。

3.2.2 样品稀释倍数的选择 将催化剂溶解处理后, 样品溶液中 OH^- 的浓度明显高于淋洗液中 OH^- 浓度, 存在严重的基体淋洗效应, 直接进样测定会使 Cl^- 的峰形严重变形, 影响 Cl^- 含量测定的准确性。将溶液稀释 10 倍后再进行测定, Cl^- 峰形尖锐, 对称性好, 与 CO_3^{2-} 的分离度高, 如图 1 所示, 故以稀释 10 倍的检测结果为准。

3.2.3 提取液浓度及加入量的选择 比较了 0.5~10.0 mol/L 范围内的 NaOH 溶液对样品中 Cl^- 的提取效果。结果表明, NaOH 浓度为 5.0~10.0 mol/L 时, 可将样品完全溶解。但是, 随着 NaOH 浓度的增加, 基体淋洗效应不断增强, 对 Cl^- 的定量检测存在一定的影响。本研究选择7.5 mol/L NaOH 溶液为提取液。

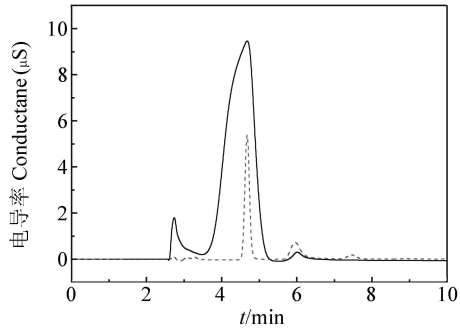

图 1 不同稀释倍数下 Cl^- 溶液分离谱图

Fig. 1 Chromatogram of chlorine at different diluent multiple

—未稀释(Not diluted); --稀释 10 倍(Diluted 10 times)。

此外, 比较了 7.5 mol/L NaOH 溶液加入量对样品中 Cl^- 提取效果的影响。结果表明, 加入 2~6 mL NaOH 溶液对 Cl^- 的提取效果较好; 进一步增大加入量, CO_3^{2-} 色谱峰明显增强, 使得 Cl^- 和 CO_3^{2-} 的分离度下降, 干扰 Cl^- 的定量检测, 测定结果偏低。同时, 为充分提取试样中的 Cl^-, NaOH 溶液加入量选择为 4 mL。

3.2.4 提取方式的选择 比较了不同提取方式对样品中 Cl^- 的提取效果。结果表明, 用玻璃烧杯在常压条件下提取时, 催化剂不能完全溶解, 还需离心分离或过滤, 操作较为繁琐, 因此, 本研究采用压力溶弹提取方式。

3.3 线性范围和检出限

在优化的色谱条件下, Cl^- 浓度(x, mg/L) 在 0.4~4.0 mg/L 范围内与峰面积(y, ms·min) 呈良好线性关系, 其线性回归方程为 $y = 0.3071x - 0.0086$, $r = 0.9999$。以 3 倍信噪比计算得检出限为 2.33 ng/g。

3.4 测量精密度和标准加入的回收率

采用本方法对 2 个样品进行重复测定 10 次, Cl^- 含量分别为 1.22% 和 1.08%, RSD 分别为 0.74% 和 0.50%。

在已测定氯含量的试样溶液中准确加入适量氯标准溶液, 按优化的色谱条件测定氯含量, 计算加标回收率, 结果见表 1。由表 1 可知, 加标回收率为 98.7%~102.8%, 表明本方法测定的数据是可靠的。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　Cl^- 回收率的测定结果
Table 1　Detection results of Cl^- for recoveries test

样品编号 Sample number	本底值 Original (mg/L)	加入量 Added (mg/L)	测定值 Found (mg/L)	回收率 Recovery (%)	样品编号 Sample number	本底值 Original (mg/L)	加入量 Added (mg/L)	测定值 Found (mg/L)	回收率 Recovery (%)
S-1	2.29	0.4	2.68	98.7	S-3	3.45	1.0	44.47	102.0
	2.22	0.8	3.04	102.7		3.09	1.6	4.70	100.1
S-2	2.29	0.8	3.09	99.6	S-4	1.79	0.4	2.19	100.1
	2.61	0.8	3.43	102.8		1.79	0.8	2.59	100.0

3.5　不同分析方法的对比

分别用离子色谱法和离子选择性电极法对不同重整催化剂的氯含量进行测定, 每个试样平行测定 4 次, 结果见表 2。由表 2 可知, 两种方法测定结果基本一致。

表 2　不同分析方法的 Cl^- 结果对比
Table 2　Comparison of Cl^- results by different method

样品编号 Sample number	离子色谱法 Ion chromatography (%)	电极法 Electrode (%)	样品编号 Sample number	离子色谱法 Ion chromatography (%)	电极法 Electrode (%)
S-5	1.05	1.06	S-7	1.22	1.22
S-6	1.15	1.16	S-8	1.60	1.58

References

1　XU Cheng-En(徐承恩). *Catalytic Reforming Technology and Engineering*(催化重整工艺与工程). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), **2006**: 507~515

2　LIU Jian-Quan, ZHAO Feng-Hua, LIU Jing, LI Jian-Guo(刘建权, 赵峰华, 刘璟, 李建国). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2009**, 37(8): 1152~1156

3　SUN Cui-Xiang, HUANG Sai-Hua, BI Hong-Liang, MA Ming-Yang(孙翠香, 黄赛花, 毕鸿亮, 马名扬). *Chinese J. Spectroscopy Laboratory*(光谱实验室), **2007**, 24(4): 583~586

4　WANG Wan, LIU Xiao, QU Feng, CAI Ya-Qi, MOU Shi-Fen(王碗, 刘肖, 屈锋, 蔡亚岐, 牟世芬). *J. Instrumental Analysis*(分析测试学报), **2007**, 26(6): 873~875

5　MOU Shi-Fen, LIU Ke-Na, DING Xiao-Jing(牟世芬, 刘克纳, 丁晓静). *Application of Ion Chromatography*(离子色谱方法及应用). Second Edit(第二版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), **2005**: 1~7

6　LÜ Juan, JIANG Su-Yu(吕娟, 姜素玉). *Petroleum Processing and Petrochemicals*(石油炼制与化工), **1996**, 27(11): 65~67

Determination of Chlorine in Reforming Catalyst by Ion Chromatography with Eluent Autogeneration

ZHAO Ya-Jun*, XIE Li, ZHOU Yong, FENG Yi-Li

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract　A method for determination of chlorine in reforming catalyst by ion chromatography with eluent autogeneration was established. Chlorine in reforming catalyst was extracted by 4 mL sodium hydroxide solution of 7.5 mol/L, and determined by ion chromatography using potassium hydroxide solution generated by eluent generator as mobile phase. The linear relation of chlorine of solution was good, the correlation coefficient was 0.9999. The relative standard deviation was less than 0.8%, the recoveries were 98.7% to 102.8%. The method is simple and accurate.

Keywords　Ion chromatography; Reforming catalyst; Chlorine

(Received 21 August 2010; Accepted 19 October 2010)

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net