

乙烯中微量氢分析的影响因素探讨

李洁辉

(中国石化齐鲁分公司烯烃厂, 山东淄博, 255411)

摘要 探讨影响乙烯产品中微量氢气分析结果准确性的各种因素, 并采取相应的对策, 从而实现快速、准确地分析乙烯样品中的微量氢气含量。

关键词 氢气 单丝热导池 影响因素

中图分类号: TQ014 文献标识码: B 文章编号: 1009- 9859(2010) 01- 0072- 03

乙烯产品中的微量氢含量是重要的控制指标之一, 氢含量超标, 造成乙烯产品稳定性变差, 影响下游装置的正常运行, 造成生产波动, 甚至停车。因此, 对乙烯中的微量氢的严格控制是非常必要的。

1 仪器与气体

1.1 仪器

Agilent6890气相色谱仪: ①进样系统: 十通阀, 5 mL定量管; ②色谱柱: 分析柱为 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ m}$ 不锈钢柱, 内装 60~ 80目 5A 分子筛; 预切柱为 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ m}$ 不锈钢柱, 内装 60~ 80目 13X 分子筛; ③检测器: 单丝热导池检测器; ④记录及数据处理装置: HP工作站。

1.2 气体

- (1)载气: 氩气, 由高压钢瓶提供经硅胶、分子筛干燥净化, 含量大于 99.995%。
- (2)标准气: 微量氢气标准气。

2 分析步骤

2.1 色谱条件 (见表 1)

2.2 操作条件

色谱仪启动后, 参照推荐的色谱条件进行必要的调节, 以达到满意的分离效果。仪器稳定后即可进样分析。

2.3 仪器校正

通过十通阀用 5 mL 定量管进已知准确浓度的氢气标准气, 其含量应与试样中氢气含量相接近。取 3次平行结果的平均值, 根据氢气组分的

浓度及峰面积 (或峰高), 采用外标法自动计算校正系数。

表 1 色谱条件

色谱柱	分析柱: 5A 分子筛; 预切柱: 13X 分子筛
柱管材质	不锈钢
柱长 /m	3
直径 /mm	3
固定相粒径 / μm	60~ 80
载气种类	Ar
载气流速 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	20
参比气流速 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	30
柱温 / $^{\circ}\text{C}$	50
检测器温度 / $^{\circ}\text{C}$	210
汽化室温度 / $^{\circ}\text{C}$	80
进样量 /mL	5
反吹气 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	20
尾吹气 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	3

计算公式^[1]:

$$f = \frac{C}{A} \tag{1}$$

式中: f ——氢气的校正因子;

A ——标准气中氢气的峰面积, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$;

C ——标准气中氢气的含量, mL/m^3 。

2.4 试样测定

在同样条件下, 通过十通阀用 5 mL定量管进

收稿日期: 2009- 12- 04 修回日期: 2010- 01- 12。
作者简介: 李洁辉 (1965-), 女, 1985年毕业于山东教育学院分析专业, 质量工程师。现在中国石化齐鲁分公司烯烃厂中心化验室工作。电话: 0533- 7521746, 15965527506, E-mail: lijhy@163.com

乙烯样品, 重复测定 3 次以上, 得到氢气的峰面积或峰高平均值, 采用外标法根据公式 (1) 计算出试样中氢气的实际含量。

3 结果与讨论

工作中发现, 用气相色谱法分析氢气含量时, 影响分析结果的因素较多, 如进样前样品各组分的均匀程度及进样方式、柱流速与参比气流速比、切换时间、载气种类等因素都会影响氢气含量分析的准确性。

3.1 进样前样品的均匀程度及进样方式的影响

众所周知, 乙烯属压缩液化气体, 在不同的压力下以不同的状态存在。在不同的进样方式下, 用外标峰面积定量, 对同一罐乙烯中的氢气组分 (含量 85 mL/m^3) 进行试验, 所测得的结果列于表 2。

表 2 3种进样方式测得氢气含量的结果 mL/m^3			
序号	进样方式		
	钢瓶底部进液相	钢瓶上部进气相	锡箔气袋进样
1	5.6	338	85.1
2	1.9	476	85.2
3	无	121	85.0
4	无	52	85.0
5	无	17	84.9

从表 2 数据可以看出, 用钢瓶进样, 无论是从底部进液相还是从上部进气相, 所得结果重复性极差, 准确度较低。进液相时, 前 2 次进样测得氢气含量较小, 且重复性差, 自第 3 次开始测不出氢气含量; 进气相时, 初始结果虽偏高, 随着测量次数的增加, 测得值显著减小。主要原因是钢瓶内空间较小, 样品得不到充分气化, 导致各组分混合不均匀, 氢气又是最轻的组分, 样品中大部分氢气组分首先分布在气相中, 随着测定次数的增多, 气相中的氢气浓度越来越低, 测定结果随着测量次数的增加而明显减小。而用气袋进样, 样品在气袋中得到了充分气化并混合均匀, 避免了上述弊端, 测得结果重复性很好, 准确度较高。因此, 在分析氢气含量时, 最好将样品采入锡箔气袋中充分混合后再进行分析。

3.2 柱流速与参比气流速比的影响

本试验采用单丝热导池检测, 用 8 种不同的流速比, 以 10 mL/m^3 的氢气标样进行测定, 所得

氢气的含量见表 3。

表 3 不同分流比测得的氢气含量 mL/m^3		
序号	柱流速与参比气流速比	氢气含量
1	1:1	9.3
2	1:1.5	9.9
3	1:1.8	9.6
4	1:2	9.5
5	1:3	8.8
6	1.5:1	9.0
7	2:1	7.4
8	3:1	7.5

从表 3 分析数据可以看出, 柱流速与参比气流速的比, 对检测器的灵敏度影响较大, 不同的流速比, 测同一氢气标样, 得到的测定结果不同, 只有柱流速与参比气流速比约为 1:1.5 时, 氢气分析结果最接近真实值, 检测器灵敏度最高。

3.3 切换时间的影响

十通进样阀连接的是一种具有预切反吹功能的进样系统。当氢气组分全部流出预切柱后, 为了缩短分析时间, 保护分析柱, 在适当时间切换十通阀, 由反吹气将氢气以外的其他组分反吹掉。因气路系统稳定性及气源压力、被测组分含量差别等因素的影响, 有时会导致出峰时间提前或延后, 此时如果切换时间过早, 必将氢气组部分切除掉, 使分析结果偏低; 切换时间过晚, 会使部分重组分进入分析柱, 延长分析时间, 污染色谱柱, 缩短柱子的使用寿命。因此, 应根据不同情况对不同氢气含量的样品适当调整切换时间。

3.4 载气种类的影响

对于热导检测器, 样品组分与载气的热导系数差别越大, 灵敏度越高, 越有利于分析。常用载气 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的导热系数: 氦气 41.6, 氢气 53.4, 氮气 7.5, 氩气 5.2。

从各载气的导热系数可以看出, 氦气与氢气两者热导系数比较接近, 灵敏度会降低, 并且在适当温度下, 氮气中含有少量 (小于 20%) 氢气的混合物的热导率比二者单独存在时热导率低, 样品中的氢气含量又不固定, 如果用氮气作载气来分析氢气, 则氢气可能是正峰、负峰或分裂峰, 因此分析氢气时不适于用氮气作载气; 氢气与氮气的热导系数相差较大, 用氮气作载气可提高灵敏度, 但考虑到市场供应的氮气中常含有一定量氧气, 会对热导池的寿命产生影响; 氢气与氩气的导热

系数相差最大,是分析氢气较理想的载气,灵敏度高且稳定性好,可得到令人满意的结果。

除上述因素之外,进样压力、检测器温度等因素对分析结果也具有一定的影响,工作中应多加注意。

4 准确度 (见表 4)

表 4 3批乙烯样品重复测定结果

样品编号	测定结果 / mL· m ⁻³	测定均值 / mL· m ⁻³	相对误差, %
1	5. 12	5. 01	2. 20
	5. 04		0. 60
	4. 88		2. 59
2	7. 00	7. 02	0. 28
	7. 12		1. 42
	6. 95		1. 00
3	9. 56	9. 52	0. 42
	9. 29		2. 42
	9. 70		1. 89

同一操作者,使用同一台仪器,在相同测定条

件下 (柱温 50℃,柱流速与参比气流速比 1: 1. 5,检测器温度 210℃,汽化室温度 80℃,进样量 5 mL,载气为氩气),对 3 批乙烯样品进行重复测定,氢含量在 5~ 10 mL/m³ 范围内。

从表 4 看出,按照上述确定的分析条件进行测定,不同试样的测试结果具有较高的准确度,完全能够满足乙烯产品的分析要求。

5 结语

通过上述试验可知,影响氢气分析结果的因素较多,主要应注意以下几点:选择氩气作为载气,以获得检测器最佳灵敏度;选择合适的流速配比,一般柱流速与参比气流速配比约为 1: 1. 5 最适宜;进样前必须保证样品全部气化并混合均匀;选用与被测组分浓度相接近的标准气。

参考文献

1 刘 珍主编. 化验员读本. 第 4 版. 北京: 化学工业出版社. 2004. 18~ 58

STUDY ON MAIN FACTORS INFLUENCING THE ANALYSIS
OF TRACE HYDROGEN IN ETHYLENE PRODUCT
Li Jiehui

(Olefin plant of SINOPEC Q ilu Branch Company, Ziba, Shandong, 255411)

Abstract The factors influencing accuracy of the test result for trace hydrogen in ethylene product was studied. A quick and accurate method for the analysis of trace hydrogen content in ethylene sample was obtained.

Key words hydrogen, monofil thermal conductivity pool, influence factors

使用水滑石类前驱体的镍基催化剂以及 LPG 蒸汽转化反应

公开号: US2009261020

公开日: 2009- 10- 22

申请人: SK CORP [KR]

本发明涉及一种采用水滑石类前驱体的镍基催化剂和使用该催化剂进行的蒸汽转化反应,并且特别涉及一种通过采用镁和活性镍金属之间的置换将镍均匀地分散在载体的内部和表面上,以及为了利用作为活性金属的镍和包括铝和镁的水滑石类前驱体而优化镍、镁和铝的摩尔比来制备的镍基催化剂,该催化剂的比表面积和活性镍的表面积增大,因此由于抑制了积碳而长时间保持优良的催化活性,能够在 LPG 的蒸汽转化反应过程中以高产量生产富氢气体。

(宋晓军译)