

氨催化裂解：使用 Agilent 990 微型气相色谱系统进行反应监测

实现从 0% 到超 99.9% 的转化率监测

作者

Rob de Jong, Jie Zhang,
Kelly Beard 和 Addy Nikow
安捷伦科技有限公司

Tomas Ricciardulli 和
Robson Schuarca
AMOGY Inc.

摘要

氨 (NH_3) 分解是制备氢气的重要途径。监控氨分解过程中的反应物和杂质（包括 NH_3 、 H_2 、 N_2 和 H_2O ）对于评估催化性能和活性至关重要。本研究使用配备 Agilent CP-Molsieve 通道和 Agilent CP-Volamine 通道的 Agilent 990 微型气相色谱系统，在较宽的浓度范围内分析了 NH_3 、 H_2 、 N_2 和 H_2O 。值得注意的是，该分析可在一分钟内完成。我们评估了该方法的性能，包括重现性、线性、检出限 (LOD) 和残留，结果均符合要求。

前言

NH₃ 作为一种清洁的液体燃料，展现出了巨大的潜力。在航运、发电和重型交通等难以减排的领域，NH₃ 有望发挥重要作用，加速全球迈向净零排放的进程，并推动可持续发展^[1]。NH₃ 完全由氢和氮组成，可作为一种能源使用，并具备实现零“尾气”碳排放的潜力。NH₃ 还可以通过催化分解为其组成元素，为运输和储存清洁氢气提供了一种便捷的方式^[2]。

氨分解反应 (2NH₃→N₂ + 3H₂) 可以产生氢气 (H₂) 和氮气 (N₂)。1 mol NH₃ 会生成 2 mol 气体 (0.5 mol N₂, 1.5 mol H₂)，从而产生自稀释效应。比如，对于采用超高纯度 NH₃ 作为进料的反应器，在 50% 转化率下，产物流中 NH₃ 的含量仅为 33%。因此，必须使用公式 1 来计算转化率。

公式 1.

X = (1 - y_{NH3,out} / y_{NH3,in}) / (1 + y_{NH3,out})

其中 y_{NH3,in} 是指进入反应器的氨的摩尔分数，y_{NH3,out} 是指离开反应器（即进入气相色谱仪）的氨的摩尔分数。

如果未采用公式 1 来计算转化率，可能导致催化性能评估结果错误，并可能导致活性被高估（例如，将 50% 的转化率误认为 67%）。

随着基于氨的零排放、高能量密度能源解决方案的不断发展，对反应物和杂质的监测需求变得日益迫切。监测装置应能在较宽的浓度范围内检测目标组分 NH₃、H₂、N₂ 和 H₂O。此外，这些装置还应具备响应时间短，对反应物保持惰性等特性，在可能的情况下还要能同时监测多个反应系统或管线。

本研究使用 990 微型气相色谱系统同时检测 NH₃、H₂、N₂ 和 H₂O。虽然使用 Molsieve 色谱柱对 N₂ 和 H₂ 进行气相色谱分析的方法已经十分成熟，但用于分析水和氨的方法还不太成熟。

在之前的研究中，已使用 CP-Volamine 通道对 NH₃（浓度高达 20%）进行了基本分析。在为期六个月的稳定性测试中，990 微型气相色谱系统和 CP-Volamine 分析通道在长时间运行中均展现了出色的性能和耐用性^[3]。通道中使用的 J&W CP-Volamine 色谱柱是一种相对非极性的色谱柱，能够有效地分析 NH₃ 或其他极

性组分。这种色谱柱在生产过程中采用了独特的去活工艺，与其他色谱柱化学填料或去活工艺相比，能够提供质量更高的 NH₃ 峰形。出色的峰对称性能够降低检出限、提高精度和准确度。本研究旨在证明 990 微型气相色谱系统能够有效分析 100% NH₃，且不会影响性能或稳定性。

实验部分

990 微型气相色谱系统配备 10 m Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 反吹通道和 15 m CP-Volamine 通道。实验条件如表 1 所示。Molsieve 通道用于分析 H₂ 和 N₂，Volamine 通道用于分析 NH₃ 和 H₂O。

将流向微型气相色谱的样品流设定为连续流动，进样口压力按照图 1 所示进行控制。使用流通式流路选择阀在反应器入口和出口、多个反应器和校准气体之间进行样品切换。分析时间（包括采样和分离）约为 1 分钟，因此每小时可进行 60 次分析。

表 1. NH₃/H₂/N₂/H₂O 混合物的检测条件

通道类型	10 m Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 色谱柱, 1 m 反吹	15 m Agilent CP-Volamine 色谱柱
载气	氦气	氦气
柱压	29 psi	22 psi
进样器温度	110 °C	110 °C
柱温	80 °C	50 °C
进样时间	40 ms	40 ms
反吹时间	4.5 s	不适用
转换信号	仅对 H ₂ 开启	关闭
采样时间	30 s	

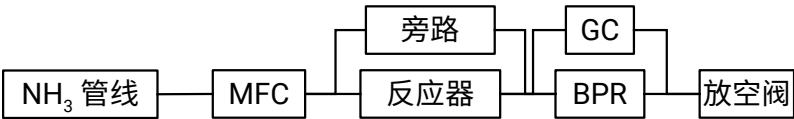


图 1. 系统配置，包括 Agilent 990 微型气相色谱进样口压力控制。MFC 代表质量流量控制器，BPR 代表反压调节

根据氮气/氢气混合峰的洗脱时间，调整 Molsieve 通道的反吹时间。优化反吹时间非常重要，这样可以避免氨洗脱至 Molsieve 色谱柱，进而避免保留时间 (RTs) 发生偏移。NH₃ 在 Molsieve 色谱柱上的行为与 H₂O 和 CO₂ 类似，它会发生强烈吸附并占据分子筛结构内部的空腔，从而降低色谱柱的保留能力。对 Molsieve 色谱柱进行烘烤可恢复其性能。

990 微型气相色谱系统最好安装在通风良好的区域（通风橱）。尽管系统可以将废气通过排气管道排到实验室外部，但出于安全考虑，在分析高浓度 NH₃ 时仍需要确保通风。

如表 2 所示，使用经校准的质量流量控制器（Alicat MC 系列）制备校准气体，以控制纯 NH₃ (0%–100%)、H₂ (0%–75%) 和 N₂ (0%–25%) 的流速。对于 NH₃ 校准，我们观察到在低浓度水平下，NH₃ 响应因子低于在较高浓度（百分比浓度水平）下的响应因子。因此，在 9–5000 ppm 范围内为 NH₃ 单独建立了校准曲线。将 5000 ppm NH₃/N₂ 气体稀释至不同的校准浓度（表 2）。

对于水的校准，使用注射泵直接将水注入到气体管线上已加热的 ¼ 英寸三通中，且系统内未出现可见的冷凝现象。水的校准浓度为 0.1%–1.5%。此外，为了确定检出下限 (LOD)，对由 8.996 ppm NH₃ 和 N₂ 组成的认证气体混合物 (Airgas) 进行了超过 500 次进样分析。

以下测试结果来自安捷伦和 Amogy 的合作研究^[4]。

表 2. 组分浓度为百分比水平的校准混合物和含低浓度 NH₃ (9–5000 ppm，平衡气 N₂) 的校准混合物

校准浓度	校准混合物（百分比水平）			校准混合物 (低浓度 NH ₃ , ppm)
	%NH ₃	H ₂ (%)	N ₂ (%)	
1	0	75	25	5000
2	3	72.75	24.25	2500
3	5	71.25	23.75	1250
4	10	67.5	22.5	625
5	15	63.75	21.25	250
6	20	60	20	125
7	40	45	15	50
8	60	30	10	25
9	80	15	5	9
10	100	0	0	

结果与讨论

分离

图 2 和图 3 为 Volamine 通道上的典型色谱分离结果。用于计算 LOD 的 8.996 ppm NH₃ 的色谱图如图 4 所示。Volamine 通道可实现 NH₃ 和水的基线分离，而 H₂ 和 N₂

作为混合峰在它们之前洗脱。CP-Molsieve 色谱柱上 H₂ 和 N₂ 的分离已在其他应用简报中进行了详细介绍^[5,6]。本研究中 CP-Molsieve 通道上 H₂ 和 N₂ 的分离如图 5 所示。即使在高浓度下，所有峰的峰形也非常出色。

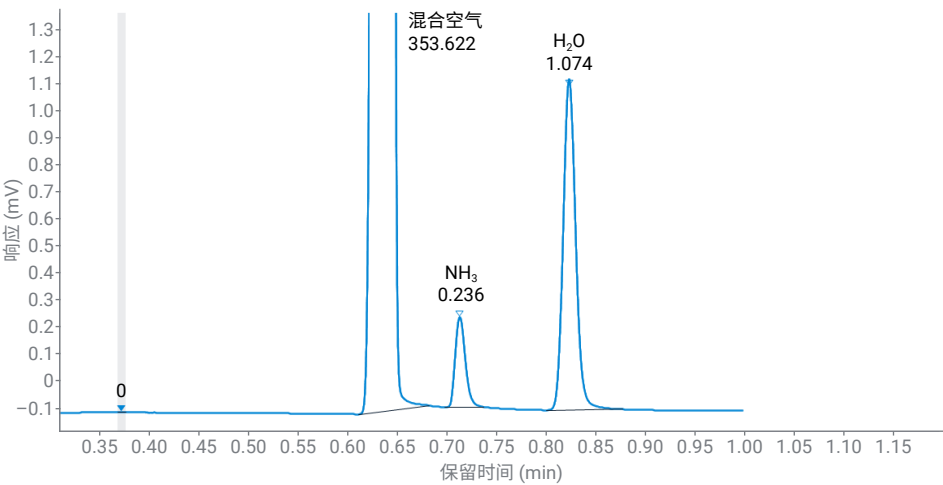


图 2. 300 ppm NH₃ 和 1300 ppm H₂O（平衡气 H₂:N₂ 75%:25%）在 Agilent CP-Volamine 通道上的色谱图，标出了目标分析物的峰面积响应

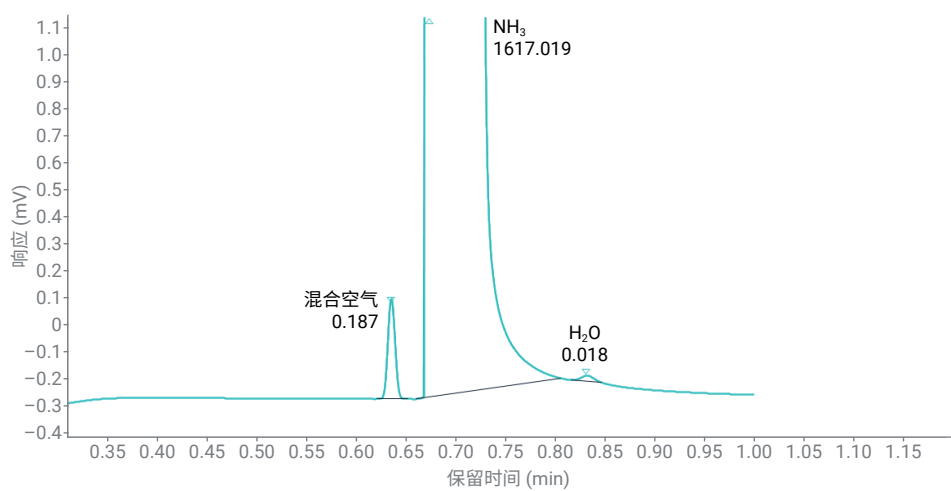


图 3. 含痕量污染物 N_2 和 H_2O 的高浓度 NH_3 在 Agilent CP-Volamine 通道上的色谱图

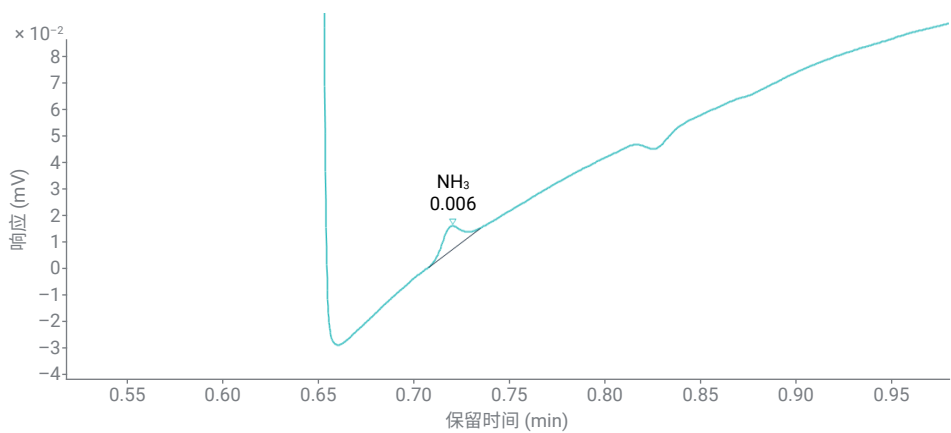


图 4. 8.996 ppm NH_3 在 Agilent CP-Volamine 通道上的色谱图

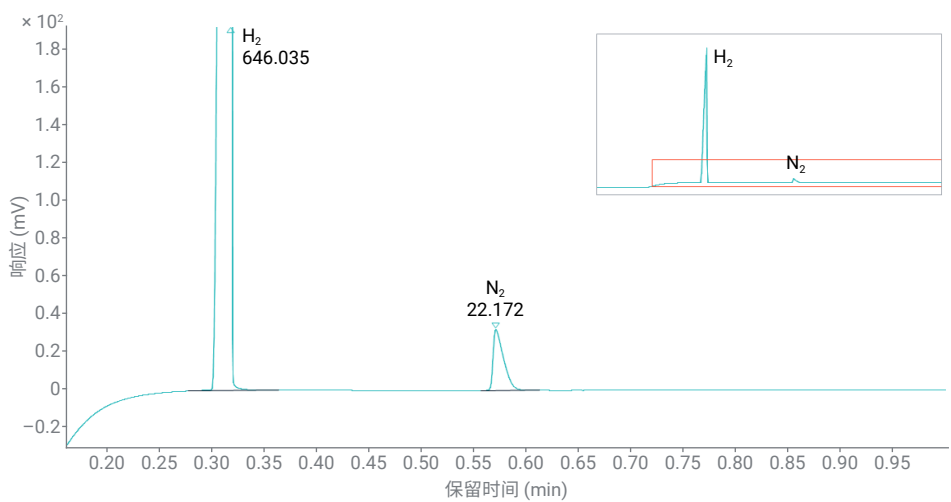


图 5. Agilent CP-Molsieve 通道上 H_2/N_2 分离的色谱图 (20% NH_3 、60% H_2 和 20% N_2 的混合物)

校准和线性

图 6 至图 10 分别为 NH₃、N₂、H₂ 和 H₂O 的校准曲线。除水以外，所有校准曲线的相关系数均 ≥ 0.999。水的线性拟合结果略低于其他组分，相关系数 > 0.998。这主要是使用了注射泵进样系统的缘故。

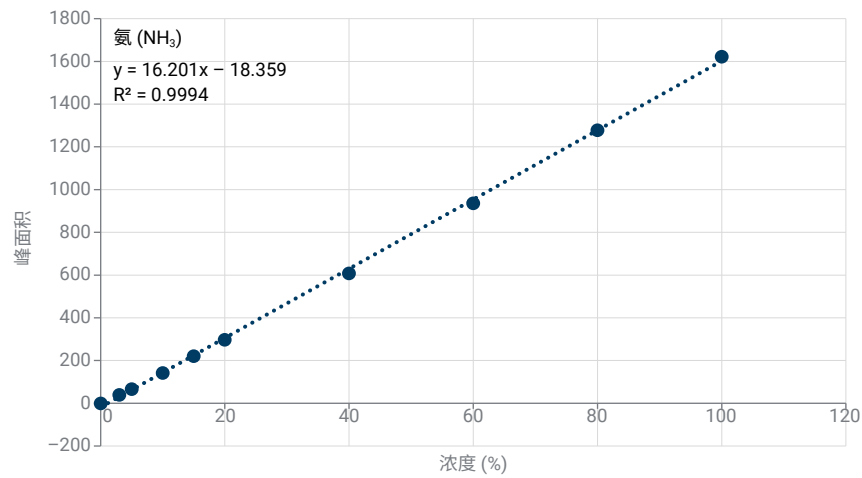


图 6. 氨 (NH₃) 的校准曲线

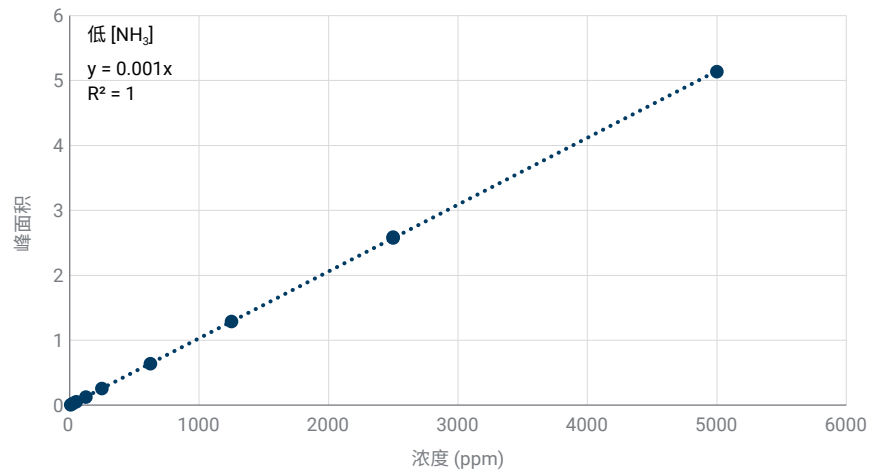


图 7. 低浓度氨的校准曲线

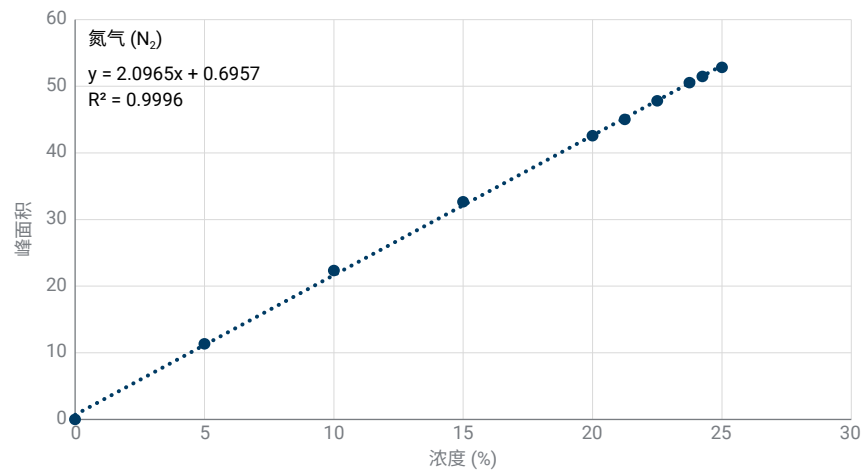


图 8. 氮气 (N₂) 的校准曲线

系统稳定性

为评估系统稳定性，我们在三周内对 100% NH₃ 进行了连续进样，总共进样 21030 次。图 11 为整个稳定性研究过程中 NH₃ 的峰面积和 RTs 数据。结果表明，该系统在氨分析方面具有十分出色的稳定性，峰面积重现性 (%相对标准偏差, %RSD) 仅为 0.13%，RT 重现性 (%RSD) 仅 0.07%。

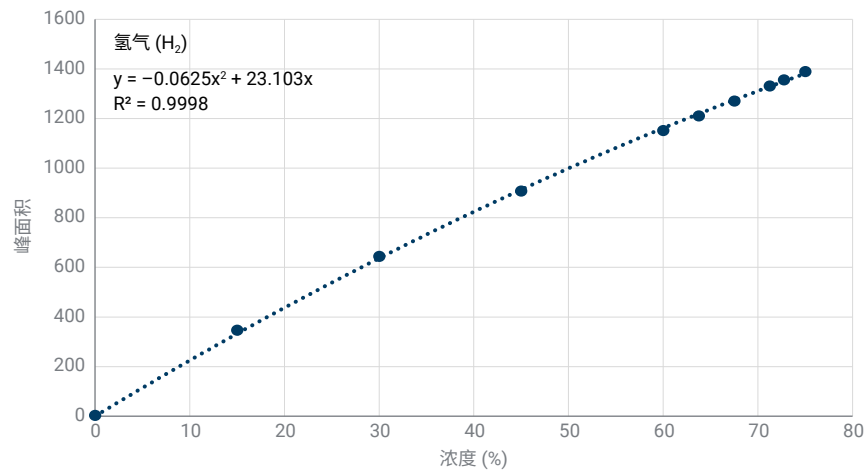


图 9. 氢气 (H₂) 的校准曲线

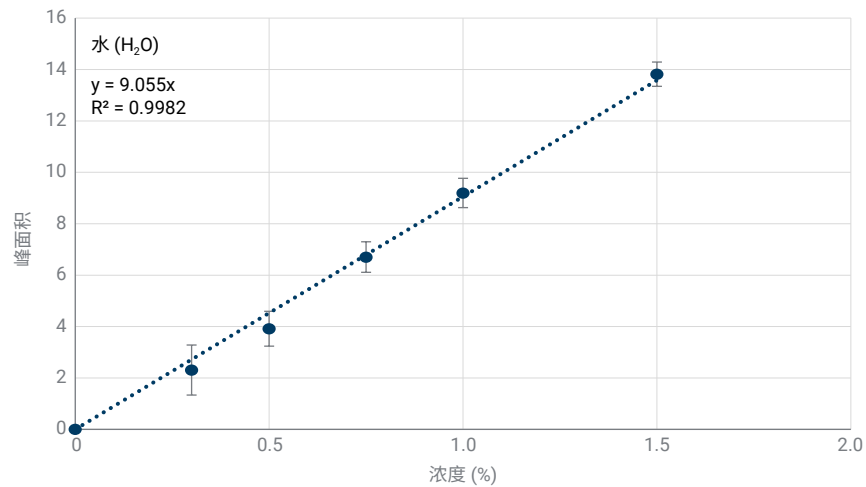


图 10. 水 (H₂O) 的校准曲线

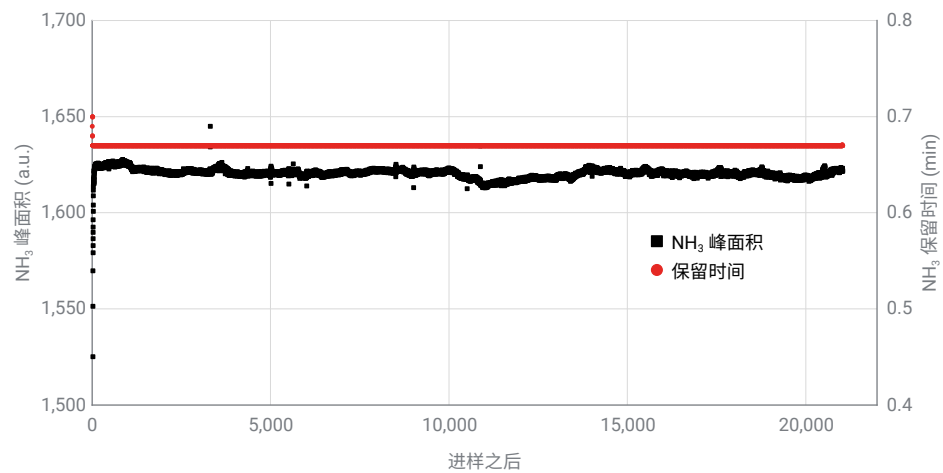


图 11. 100% 氨 (NH₃) 的稳定性测试。在本测试过程中，进行了约 21000 次纯氨进样。黑色曲线表示 NH₃ 峰面积，而红色曲线表示 NH₃ 保留时间

残留

从高浓度氨切换到极低浓度氨时，可能会出现一定程度的 NH₃ 残留。这种浓度变化非常显著（接近四个数量级），且 NH₃ 对金属表面有很高的亲和力，容易发生吸附。此外，尽管使用了样品流路选择阀，样品管线中较小的死体积仍需要吹扫。

在本实验中，每进样 50 次后，就切换到来自反应器的样品流，以便检测残留。高浓度氨样品为 100% NH₃，而重整气样品为 75%:25% H₂:N₂ 混合物中约 0.03% (300 ppm) 的 NH₃。

在分析了一段时间的高浓度氨样品后，再次分析重整样品时，大约需要 20 至 30 次运行后实测结果与实际浓度 (300 ppm NH₃) 之间的偏差才能低于 10%，对于本实验配置来说这是可接受的。从 300 ppm 切换回 100% NH₃ 时，和预期一样，结果会立即升高（图中未显示）。

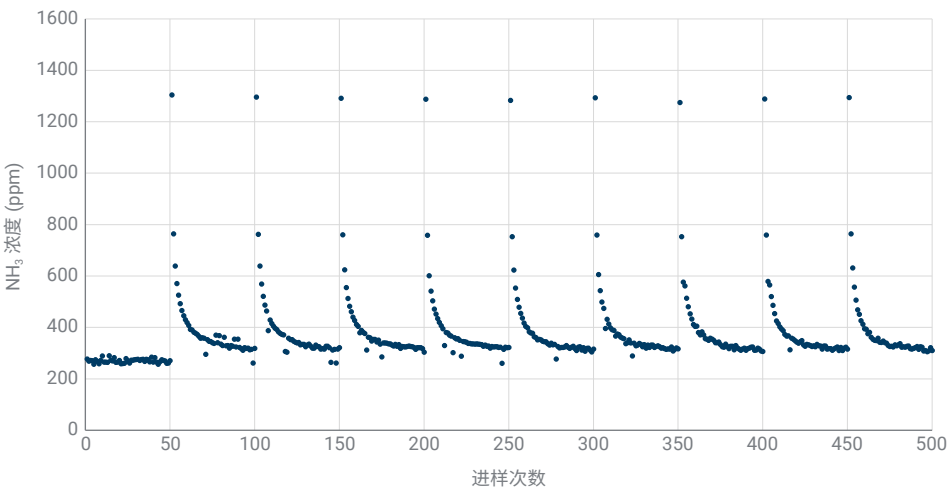


图 12. 残留测试，高浓度氨和重整气样品每 50 次进样后相互切换，仅显示重整气样品的结果

氨分析的精密度和估算检出限

NH₃ 分析的精密度由稳定性测试 (21030 次进样)、残留实验和氮气中低浓度 NH₃ (25 ppm) 的分析结果得到。表 3 列出了供应管路（高浓度）、重整样品（约 300 ppm）和低浓度 NH₃ 标准品 (25 ppm) 的峰面积精密度（重现性，%RSD）。

表 3. 氨的峰面积精密度（重现性，%RSD）

浓度 (NH ₃)	重现性 (%RSD)
高浓度	0.13
298 ppm	2.90
25 ppm	2.58

根据 8.996 ppm NH₃ 50 次运行的结果，通过公式 2 得到 NH₃ 的理论 LOD。

公式 2.

LOD = C_{NH₃} × %RSD × t

其中：

- t 为单侧临界值（50 次重复进样 99% 置信度下 t = 2.679）
- C_{NH₃} 为 NH₃ 的标称浓度 (8.996 ppm)
- %RSD 为 NH₃ 响应的相对标准偏差

对于 8.996 ppm NH₃ 的 50 次运行，峰面积 %RSD 为 2.71%。因此，计算得 NH₃ 的 LOD 约为 0.65 ppm。

结论

本应用简报证明了 Agilent 990 微型气相色谱系统能够用于监测氨裂解反应器的进料和产物流中的 NH_3 、 N_2 、 H_2 和 H_2O 。该系统能够在较宽的浓度范围内对目标分析物进行可靠分析。

系统采用双通道配置，分别为 15 m Agilent CP-Volamine 通道和 10 m Agilent CP-Molsieve 反吹通道，在分析 NH_3 、 N_2 和 H_2 方面表现出色。

此外，该系统还配备流路选择阀 (SSV)，可以在高浓度氨、来自反应器的低浓度重整气和校准气流之间轻松切换。借助 SSV，还可以通过一台仪器监测多个反应器，并适合高通量或试点研究。

此配置下的 990 微型气相色谱系统具有卓越的重现性和线性、超短的分析周期 (< 1 分钟)，对高浓度氨分析具有很高的稳定性。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-002646

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2024
2024 年 11 月 14 日, 中国出版
5994-7904ZHCN

参考文献

1. Marrin, P.; Moss, J. Ammonia as an Essential Energy Carrier for the Energy Transition. Commissioned by Amogy, 3Q 2023. [在线] <https://go.amogy.co/ammonia-as-an-essential-energy-carrier-white-paper#form>
2. Amogy. Ammonia as an Essential Energy Carrier: Essential for the Energy Transition. Amogy, September 5, 2023. [在线] <https://amogy.co/ammonia-as-an-essential-energy-carrier-essential-for-the-energy-transition/>
3. Geng, S. Ammonia Analysis Using the Agilent 990 Micro GC (使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析氨)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-4346EN，2021
4. Amogy. About Amogy. [在线] <https://amogy.co/about/>. Accessed Oct 24, 2024
5. Zhang, J. Analysis of Fischer-Tropsch Syngas and Tail Gas with the Agilent 990 Micro GC (使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析费托 (Fischer-Tropsch) 合成气和尾气)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-6904EN，2023
6. Zhang, J. Coal Mine Gas Analysis with the Agilent 990 Micro GC (使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析煤矿瓦斯)，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-5953EN，2023