

# 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 ( $\text{NH}_3$ ) 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  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ）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  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。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

NH<sub>3</sub> 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，NH<sub>3</sub> 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<sup>[1]</sup>。NH<sub>3</sub> 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。NH<sub>3</sub> 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<sup>[2]</sup>。

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

公式 1.

$$X = \frac{1 - \frac{y_{\text{NH3,out}}}{y_{\text{NH3,in}}}}{1 + y_{\text{NH3,out}}}$$

其中  $y_{\text{NH3,in}}$  是指进入反应器的氨的摩尔分数， $y_{\text{NH3,out}}$  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 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。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 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。虽然使用 Molsieve 色谱柱对 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub>（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<sup>[3]</sup>。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 NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 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% NH<sub>3</sub>，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 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>，Volamine 通道用于分析 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

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. NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 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	氩气	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 <sub>2</sub> 开启	关闭
采样时间	30 s	

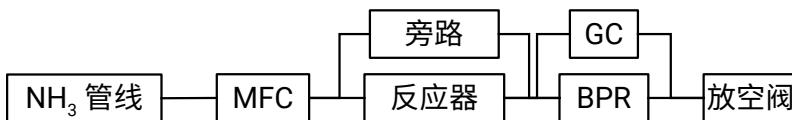


图 1. 系统配置，包括 Agilent 990 微型气相色谱进样口压力控制。MFC 代表质量流量控制器，BPR 代表反压调节

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。 $\text{NH}_3$  在 Molsieve 色谱柱上的行为与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  (0%–100%)、 $\text{H}_2$  (0%–75%) 和  $\text{N}_2$  (0%–25%) 的流速。对于  $\text{NH}_3$  校准，我们观察到在低浓度水平下， $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  单独建立了校准曲线。将 5000 ppm  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  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  $\frac{1}{4}$  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  $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2$  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<sup>[4]</sup>。

**表 2.** 组分浓度为百分比水平的校准混合物和含低浓度  $\text{NH}_3$  (9–5000 ppm, 平衡气  $\text{N}_2$ ) 的校准混合物

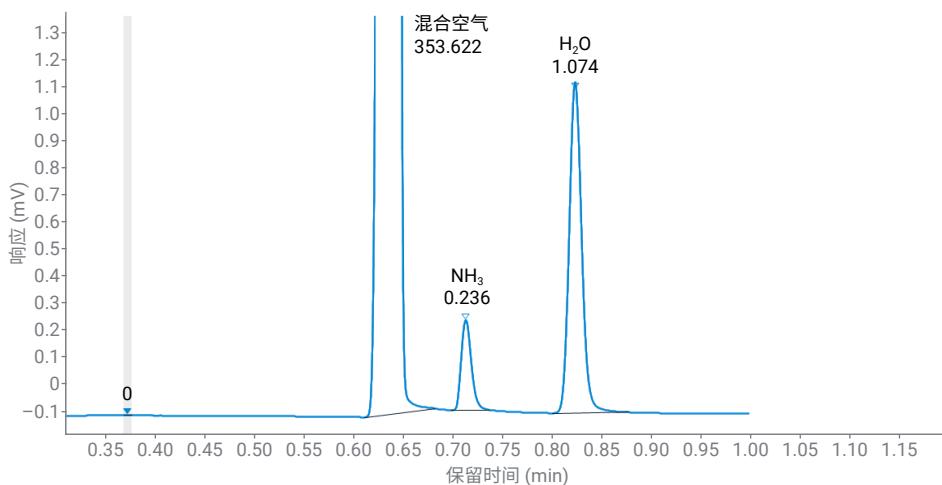
校准浓度	校准混合物 (百分比水平)			校准混合物 (低浓度 $\text{NH}_3$ , ppm)
	% $\text{NH}_3$	$\text{H}_2$ (%)	$\text{N}_2$ (%)	
1	0	75	25	5000
2	3	72.75	24.25	2500
3	5	71.25	23.75	1250
4	10	67.5	22.5	625
5	15	63.75	21.25	250
6	20	60	20	125
7	40	45	15	50
8	60	30	10	25
9	80	15	5	9
10	100	0	0	

## 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  $\text{NH}_3$  的色谱图如图 4 所示。Volamine 通道可实现  $\text{NH}_3$  和水的基线分离，而  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$

作为混合峰在它们之前洗脱。CP-Molsieve 色谱柱上  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的分离已在其他应用简报中进行了详细介绍<sup>[5,6]</sup>。本研究中 CP-Molsieve 通道上  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  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  $\text{NH}_3$  和 1300 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  (平衡气  $\text{H}_2:\text{N}_2$  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

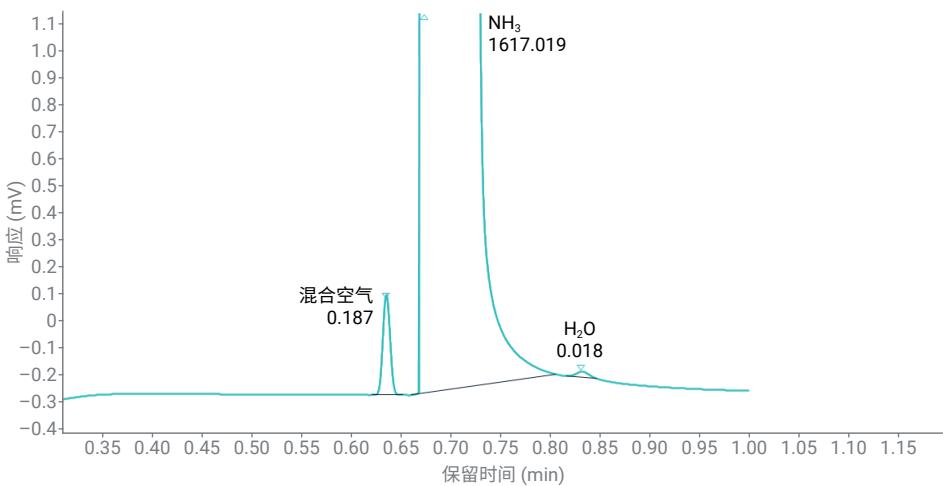


图 3. 含痕量污染物  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的高浓度  $\text{NH}_3$  在 Agilent CP-Volamine 通道上的色谱图

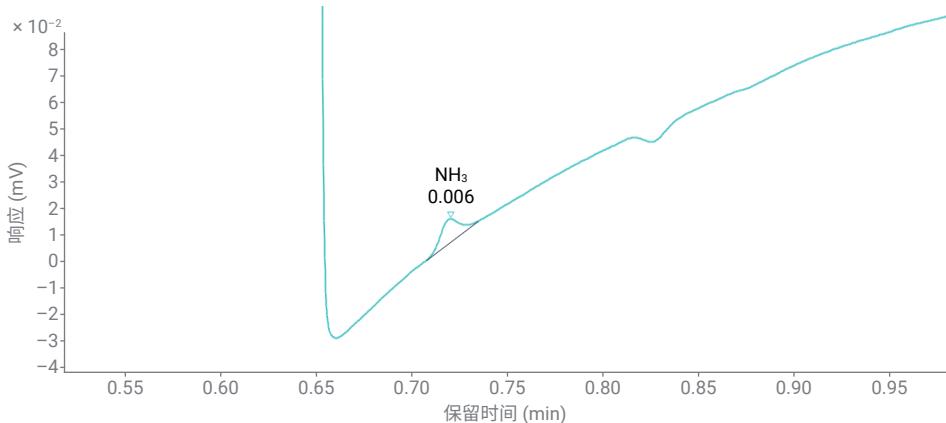


图 4. 8.996 ppm  $\text{NH}_3$  在 Agilent CP-Volamine 通道上的色谱图

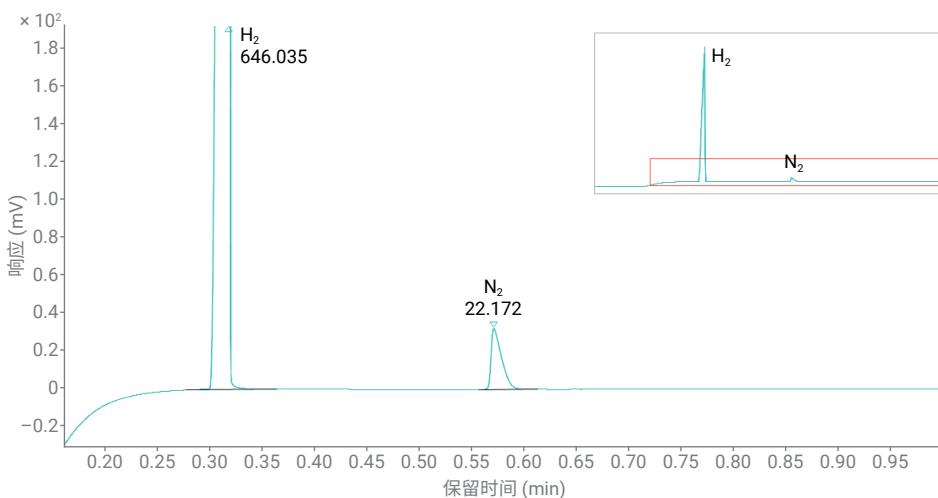


图 5. Agilent CP-Molsieve 通道上  $\text{H}_2/\text{N}_2$  分离的色谱图 (20%  $\text{NH}_3$ 、60%  $\text{H}_2$  和 20%  $\text{N}_2$  的混合物)

## 校准和线性

图 6 至图 10 分别为 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的校准曲线。除水以外，所有校准曲线的相关系数均  $\geq 0.999$ 。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。

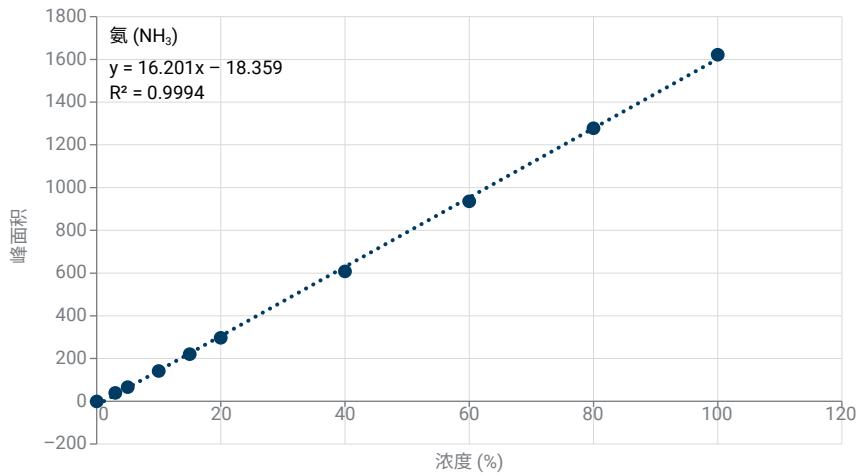


图 6. 氨 (NH<sub>3</sub>) 的校准曲线

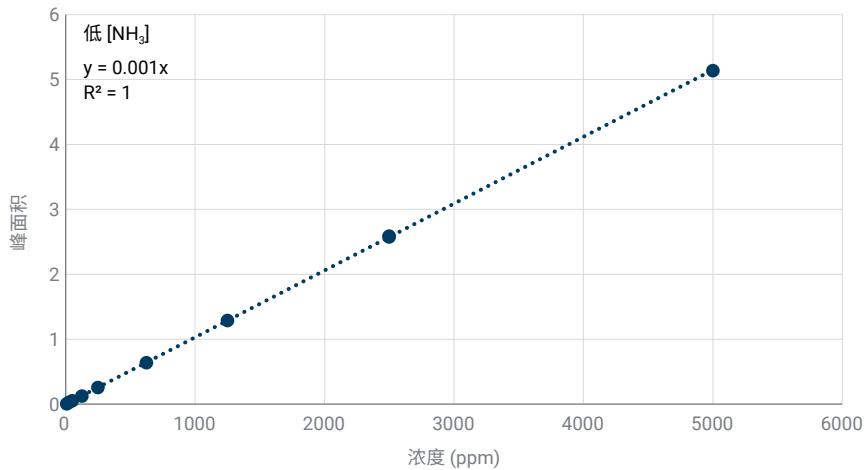


图 7. 低浓度氨的校准曲线

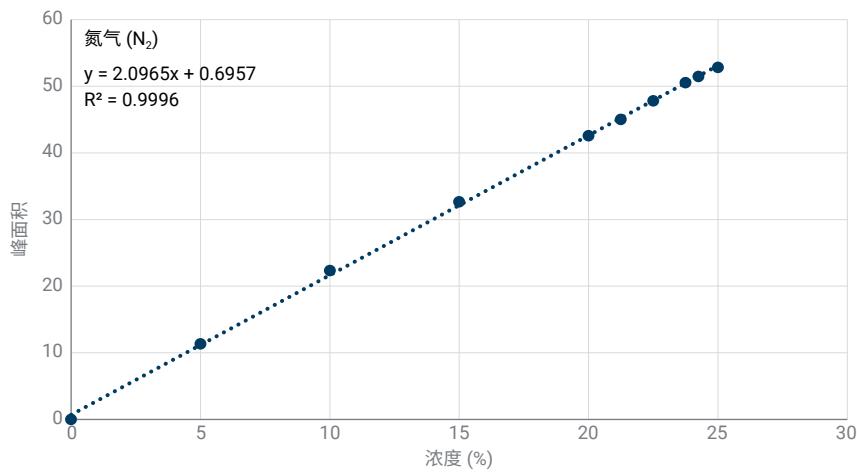


图 8. 氮气 (N<sub>2</sub>) 的校准曲线

## 系统稳定性

为评估系统稳定性，我们在三周内对 100% NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> 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%。

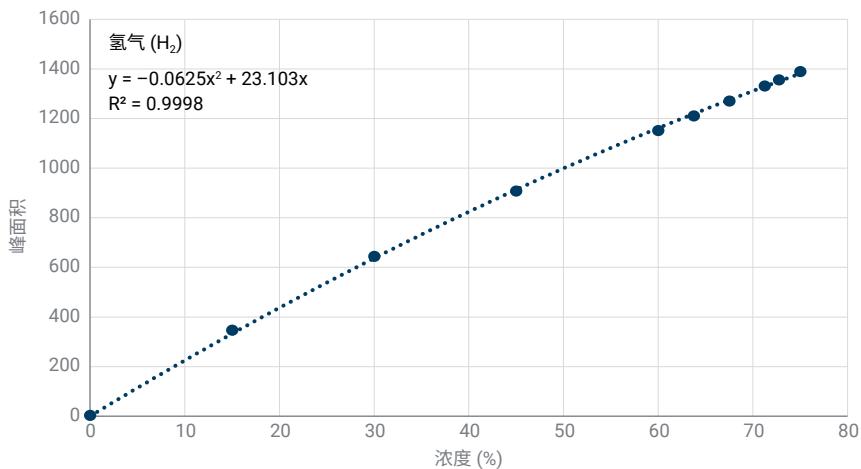


图 9. 氢气 (H<sub>2</sub>) 的校准曲线

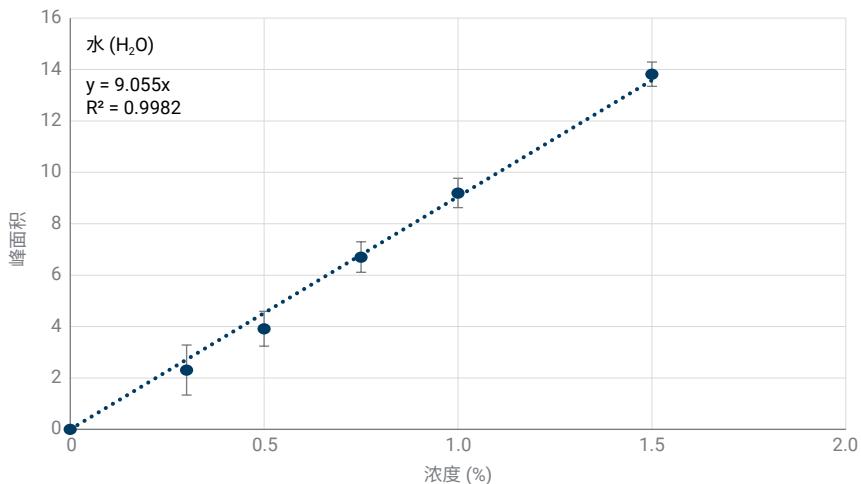


图 10. 水 (H<sub>2</sub>O) 的校准曲线

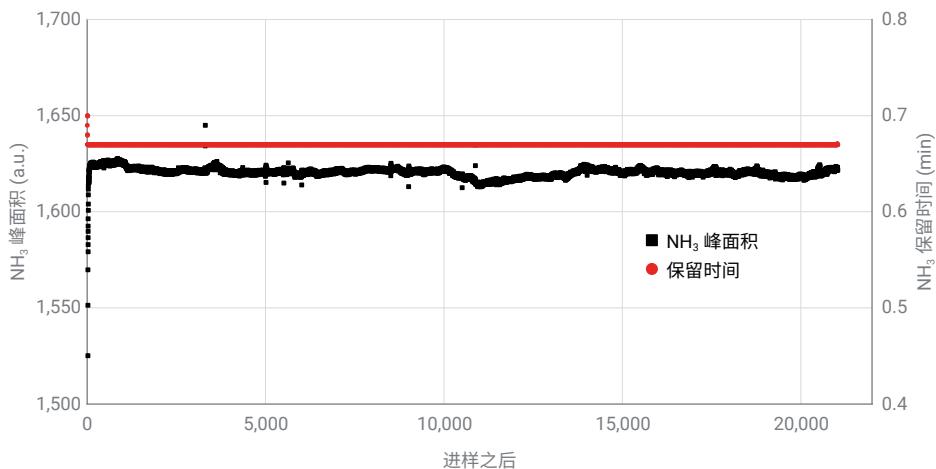


图 11. 100% 氨 (NH<sub>3</sub>) 的稳定性测试。在本测试过程中，进行了约 21000 次纯氨进样。黑色曲线表示 NH<sub>3</sub> 峰面积，而红色曲线表示 NH<sub>3</sub> 保留时间

## 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  $\text{NH}_3$  残留。这种浓度变化非常显著（接近四个数量级），且  $\text{NH}_3$  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%  $\text{NH}_3$ ，而重整气样品为 75%:25%  $\text{H}_2:\text{N}_2$  混合物中约 0.03% (300 ppm) 的  $\text{NH}_3$ 。

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  $\text{NH}_3$ ) 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%  $\text{NH}_3$  时，和预期一样，结果会立即升高 (图中未显示)。

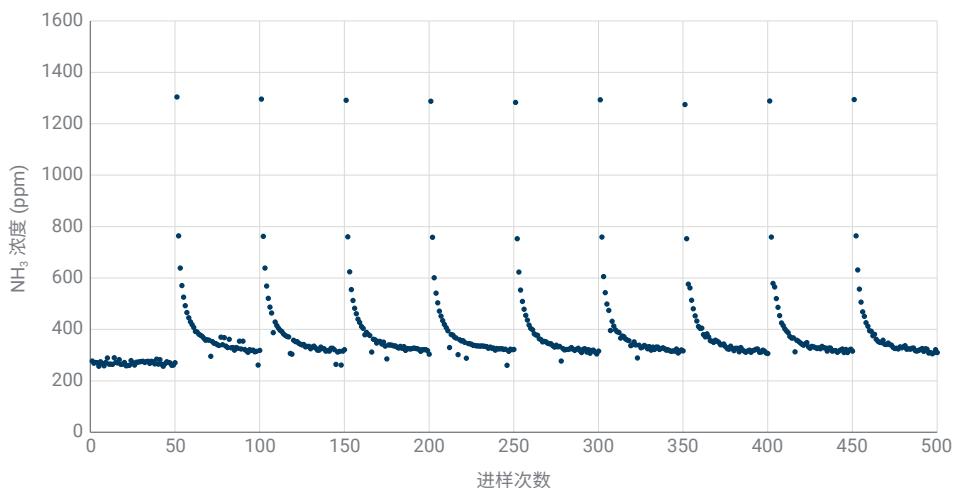


图 12. 残留测试，高浓度氨和重整气样品每 50 次进样后相互切换，仅显示重整气样品的结果

## 氨分析的精密度和估算检出限

$\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  (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  $\text{NH}_3$  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 ( $\text{NH}_3$ )	重现性 (%RSD)
高浓度	0.13
298 ppm	2.90
25 ppm	2.58

根据 8.996 ppm  $\text{NH}_3$  50 次运行的结果，通过公式 2 得到  $\text{NH}_3$  的理论 LOD。

公式 2.

$$\text{LOD} = C_{\text{NH}_3} \times \% \text{RSD} \times t$$

其中：

- $t$  为单侧临界值 (50 次重复进样 99% 置信度下  $t = 2.679$ )
- $C_{\text{NH}_3}$  为  $\text{NH}_3$  的标称浓度 (8.996 ppm)
- %RSD 为  $\text{NH}_3$  响应的相对标准偏差

对于 8.996 ppm  $\text{NH}_3$  的 50 次运行，峰面积 %RSD 为 2.71%。因此，计算得  $\text{NH}_3$  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<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。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<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 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。

## 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**

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://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