

## 热解油及其深加工产品中的氯、硫、氮和碳的高效分析解决方案

### 挑战

在很宽的浓度范围内自动可靠地测定热解油及其深加工产品中的 TC、TN、TS 和 TCI 含量。

### 解决方案

使用基于燃烧法的元素分析及火焰传感器优化燃烧过程的 multi EA 5100 多元素分析仪进行宽浓度范围样本检测。

### 目标受众

热解厂的运营商、化学回收领域的参与者、热解油深加工商、炼油厂的运营商、第三方实验室等。

塑料垃圾是我们这个时代的主要问题之一。预计到 2060 年，全球塑料垃圾量将增加两倍。目前，只有 9% 被回收利用。其余的被填埋、燃烧伴随着二氧化碳排放、或最终进入环境，尤其是海洋，造成严重的生态破坏。

化学回收（热解）作为一种高效的解决方案，因其也可以使用混合塑料废物而备受关注。在热解过程中，混合塑料废物的聚合物链，尤其是聚烯烃，如 PE 和 PP，在没有氧气的情况下，在 600°C 左右的温度下被分解。热解后生成一种粘稠的棕色热解油，它由一系列不同长度的碳氢化合物链组成，可以重新用于塑料生产或作为燃料。为避免腐蚀、催化剂中毒和其他问题，进入石化厂的热解油的杂质元素和金属含量不得超过一定限值。

其中热解油中的氯元素来自聚合物本身（例如 PVC）、添加剂或染料，在处理过程中会导致 HCl 气体腐蚀。硫元素主要来自汽车轮胎和其他橡胶制品，也会导致蒸汽裂解装置腐蚀、催化剂中毒等问题。氮元素来自 ABS、NBR 或 PA 等聚合物，或来自添加剂和杂质，也会导致催化剂中毒、进一步加工中的结垢以及氨和氰化物的形成。当用作燃料时，热解油还必须符合严格的硫排放法规限制。

虽然 X 射线荧光分析（XRF）或燃烧离子色谱（CIC）等其他技术在涵盖相关元素组合方面已经达到极限，但基于燃烧法的元素分析是一种在炼油厂分析领域中为测量非金属元素而建立的技术，允许使用单一仪器测定所有四种元素。

对于如此具有挑战性的分析任务，multi EA 5100 - 多元素分析仪 - 非常适合。由于采用了智能切换技术和模块化设计，所有相关参数都可以在一个分析周期内测量。碳、氮和硫同时测定。氯含量是按顺序、全自动测量的，无需手动重新配置系统。在某些情况下，热解油的深加工产品也很重要，即当生产高质量和高纯度的化学特种化学品（例如，白油、蜡、溶剂）时。由于其宽线性测量范围和低检出限，multi EA 5100 还可以扩展到这些样品类型的分析。

## 01、样本

样本	样本类型	样本特点
样本 A1	热解产物	深褐色, 液体, 刺激性气味, 均匀
样本 A2	热解产物	深褐色、液体、刺激性气味、不均匀、含颗粒物
样本 B1	热解产物	深棕色, 液体
样本 B2	热解产物	浅棕色、蜡
样本 C1, C2, C3	衍生产品	棕色、蜡、加工中间体
样本 C4, C5, C6	衍生产品	(黄色、油状) 白油
样本 C7, C8, C9	衍生产品	(白色, 蜡) 石蜡
样本 C10	衍生产品	(透明、无色、液体) 脂肪族溶剂

## 02、仪器

在水平炉模式下使用 multi EA 5100 多元素分析仪分析所有样品；采用 MPO 技术（微等离子体优化）的紫外荧光检测器（UVFD）用于硫的测定。MPO 是一项专利技术，可规避高浓度氮对衡量硫测试过程的影响，防止测量结果过高，错误。

非色散红外检测器（NDIR）用于碳的测定；

化学发光检测器（CLD）用于氮的测定；

对于氯的测定，使用高灵敏度池库仑滴定法。为了实现样品的自动引入和转移到燃烧炉中，该系统配备了一个带火焰传感器的自动舟进样器（ABD）和一个自动进样器（MMS）。火焰传感器可确保在最短的测量时间内对每个样品基质进行安全和定量的燃烧。这消除了为每种样品类型耗费时间去开发方法和创建舟进样的需要。与传统的舟进样过程相比，这使得分析变得简单且可重复，消除了错误源，并减少了维护工作量。

## 03、结果与讨论

表 1 总结了标准品和不同样品类型同时测定 N、S、Cl 的结果。这些是一式三份测定的平均值。燃烧和样品引入的高效率体现在测量结果的出色重现性和稳定性（RSD 低于 3%）。

表 1: 样品和标准品的 TN、TS 和 TCI 分析结果

Sample	cs[mg/L]	RSD [%]	cs[mg/L]	RSD [%]	cs[mg/L]	RSD [%]
C1	64.9	0.59	15.8	0.72	6.7	0.74
C2	78.6	0.35	17.9	1.48	34.2	1.17
C3	59.5	0.75	16.6	2.01	45.2	0.01
C4	83.2	0.12	22.6	1.39	12.5	0.52
C5	63.7	0.27	38.7	2.18	73.7	1.49
C6	50.5	0.39	39.6	0.90	930	0.37
C7	0.46	1.76	0.26	2.99	0.37	2.21
C8	0.46	5.54	0.24	3.86	0.85	3.70
C9	73.0	3.21	0.85	0.21	0.51	2.54
C10	5.70	0.30	35.1	1.13	0.75	0.93
热解油和蜡						
B1	3,250	0.6	2500	0.8	498	2.4
B2	1,410	1.0	78.6*	1.8	84.1	0.4
A1	1,050	0.6	33.9*	1.6	36.4	1.2
A2	1,540	0.01	37.1*	2.5	28.6	3.4
标准物测试验证						
Standard 12.5 mg/L S			12.5		2.45	
Standard 10.1 mg/L N			10.2		0.60	
Standard 10.0 mg/L Cl			9.99		1.24	

\* 带 MPO 的 TS 测试

对于样品 B1、B2、A2 和 A2，使用 MPO 模块进行 TS 测量，以避免高氮对低硫的影响。对于紫外荧光，NO 分子会引起交叉干扰，会导致硫检测结果的假阳性。为了显示 MPO 对测量结果的影响，在使用 MPO 和不使用 MPO 的情况下测量了样品 A1 和 A2。表 2 展示了检测结果。

表 2：样品 A1 和 A2 的 TS 结果比较 – 有和没有干扰校正

Mode	UVFD		UVFD with MPO		
	Sample	cs[mg/L]	RSD [%]	cs[mg/L]	
A1		43.1	0.5	33.9	1.6
A2		54.9	1.6	37.1	2.5

仅测定热解油 A1 和 A2 的碳含量。为此，样品在未稀释的情况下进行测量。结果如表 3 所示。

表 3: 热解油的 TC 测定结果

Sample	cc [g/l]	RSD [%]
A1	666	0.4
A2	666	0.5
Isooctane, 580.41 g/L C	580.41	0.4

图 5 至 12 展示了部分样本的 C、N、S 和 Cl 曲线。

(左右滑动查看更多)

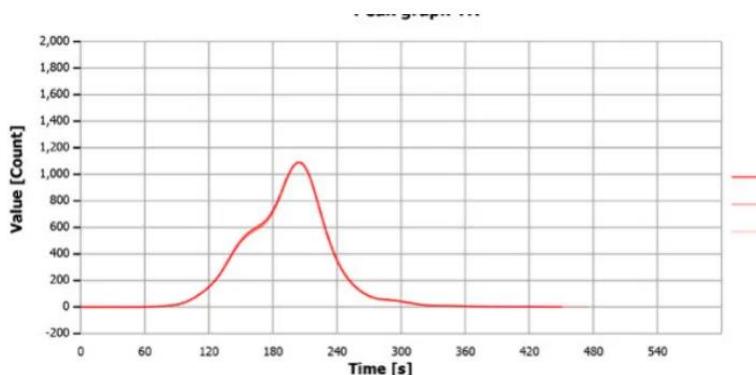


图 5: TN 标准品 10.1 mg/L 的测量曲线

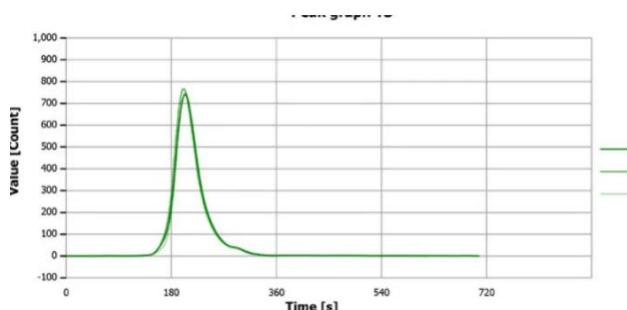


图 6: TS 标准品 12.5 mg/L 的测量曲线

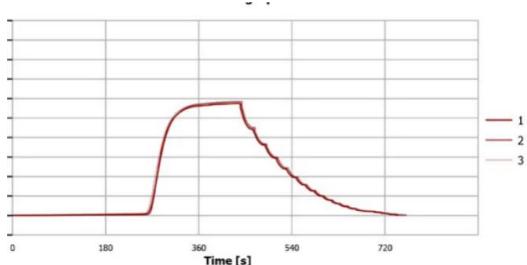


图 7: TC1 标准品 10 mg/L 的测量曲线

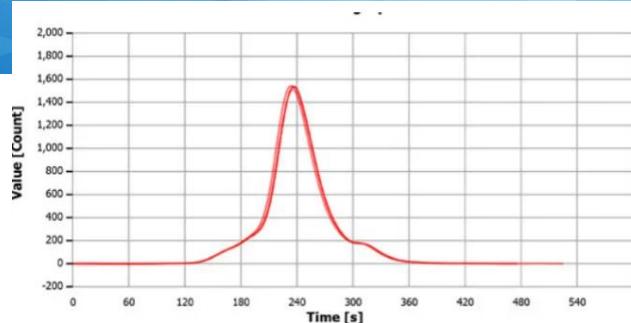


图 8: TN 测量曲线-样品 C3

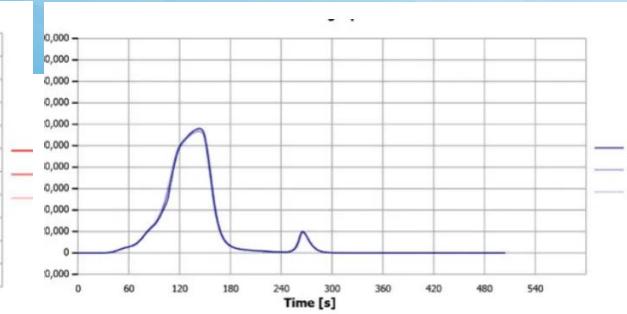


图 12: TC 测量曲线-异辛烷

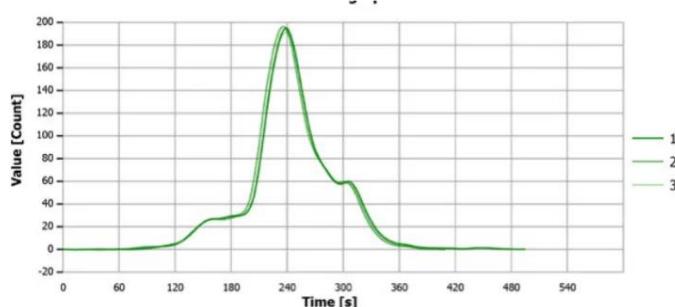


图 9: TS 测量曲线-样品 C3

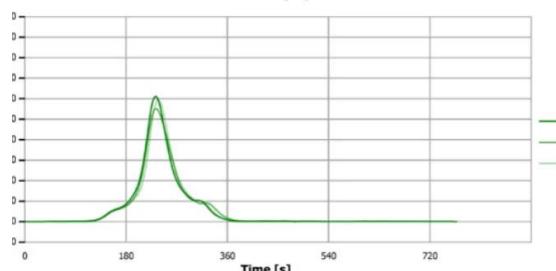


图 11: TS 测量曲线-样品 B2

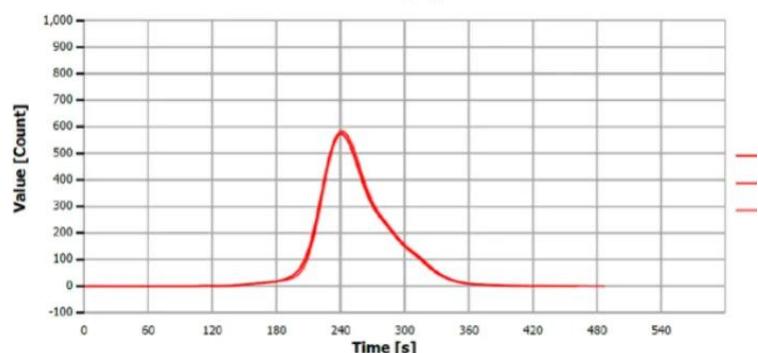


图 10: TN 测量曲线-样品 B2

## 解决方案优势

- a. 多元素分析仪 multi EA 5100 为热解油及其深加工产品的精确、快速的多元素分析提供了一种简单可靠的解决方案;
- b. 同时测定硫、氮和碳的含量。氯是用同一台分析仪按顺序测定的，无需任何手动仪器修改;
- c. HiPerSens® 检测技术为 C、N、S 和 Cl 提供最低的检出限和非常宽的线性测量范围。这允许使用相同的仪器和分析方法分析严重污染的热解油、工艺中间体以及由此生产的高纯度终端产品。这样可以节省额外的时间。
- d. 火焰传感器的使用可确保用户无需开发方法即可对任何样品基质进行可靠、可重现和快速消解，从而保证在尽可能短的测量时间内获得准确的结果。因此，从一开始就防止了积碳或其他不良热解产物的形成，从而避免增加维护工作量，并防止了错误分析结果产生。
- e. 该解决方案也可扩展用于气体热解产物的分析—可扩展为气体或液化石油气采样系统。



图 13: 液体模式下的 multi EA 5100, 带 ABD 和 MMS 自动进样器