

# 聚合级丙烯微量氧的快速测定及优化

江雅洁

中国石化金陵石化公司 江苏 南京 210000

**摘要:** 应用SERVOMEX型测定仪, 配备原电池及闪蒸器, 在特定的分析条件下, 通过连续进样, 实现聚合级丙烯中微量氧快速测定, 并通过外标法对其进行定量分析。通过分析标准样品和实际样品, 考察了该方法的重复性和准确性。

**关键词:** 电化学; 微量氧; 外标法

在石油及化学工业中, 聚丙烯作为聚烯烃工业的重要产品, 其产能、产量和需求近年来快速增长。现阶段在聚丙烯工业中主要使用的是第四代Ziegler-Natta催化剂, 因其活性高, 聚合物规整性好等特性, 故对原料丙烯单体中杂质含量的要求也较为严格<sup>[1]</sup>。不同工艺生产的丙烯单体原料, 其杂质种类和含量区别较大, 全球气态烯烃原料一直以石油工艺路线为主<sup>[2]</sup>。各种杂质均会对丙烯聚合过程产生影响。如果出现原料丙烯里面一些杂质含量超标, 会造成催化剂得率降低的现象, 对聚丙烯的产量产生一定的影响。其中, 丙烯中的微量氧分子就会对产品的纯度造成重要影响, 主要表现为可以和催化剂、活化剂之间作用, 造成催化剂的活性很大程度地降低, 造成丙烯聚合催化剂、活化剂的用量增加。

本文采用SERVOMEX型测定仪, 配备原电池及闪蒸器, 采用连续进样, 完成聚合级丙烯中微量氧的快速测定, 并通过外标法对其进行定量分析。该方法检测灵敏度和分辨率高, 操作简便迅速, 且具有较好的方法重复性和准确性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

仪器: SERVOMEX型测定仪, 配有原电池1个;

标气: (1) 标准物质编号: GBW(E)060402, 组分: O<sub>2</sub> (10.4mg/kg) 氮气(平衡气), 江苏天泽气体有限公司;

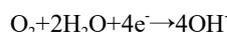
闪蒸器: 江苏惠斯通机电科技有限公司。

### 1.2 仪器

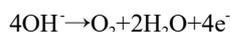
测定原理:

一种原电池式微量氧分析仪, 主要利用电解电化学法, 当气体以恒定速率流经电解电化学法仪器的测量室时, 气体中的氧分子扩散透过多孔材料进入装有氢氧化钾电解液的电解池中, 在外加直流电压的驱动下, 氧分子在由铂、金或石墨制成的阴极发生还原反应, 氧分子

从外电路得到电子:



同时电解质中的OH<sup>-</sup>在惰性阳极表面发生氧化反应, 向外电路输出电子:



反应不消耗阳极材料, 反应产生的分子氧透过阳极附近的多孔材料排出。电解电流的大小与样品气体中氧的浓度成正比。



图1 SERVOMEX型测定仪

### 1.3 实验条件

闪蒸仪汽化室: 65°C; 闪蒸仪伴热管: 65°C;  
气体流量: 400-700mL/min;

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法重复性和准确性

在典型分析条件下,将配制的标准气体引入微量氧分析仪进行分析,并利用外标法建立相应的校正曲线。并通过连续进样测定方法的重复性和准确性。从表1中的数据可以发现,连续测定10次所得结果与标称值较为接近,且连续10次测定结果的相对标准偏差数值较小,表明该方法具有优异的重复性和准确性,能够满足生产的需求,为聚合级丙烯的生产做好准备工作。

表1 标气测试结果对比

| 测定     | 浓度 (mg/kg) |
|--------|------------|
| 1      | 10.410     |
| 2      | 10.420     |
| 3      | 10.392     |
| 4      | 10.402     |
| 5      | 10.411     |
| 6      | 10.413     |
| 7      | 10.389     |
| 8      | 10.397     |
| 9      | 10.412     |
| 10     | 10.403     |
| 平均值    | 10.405     |
| 标准偏差   | 0.010      |
| 相对标准偏差 | 0.0009     |

目前,金陵分公司还未生产聚合级丙烯,故以炼厂丙烯作为样品进行分析测试,主要涉及和包括:5602、5604、5606、5708、5709和5710。聚合级丙烯产品标准中规定优等品氧含量应低于5 mg/kg。从表2中的数据可以发现,目前金陵分公司所生产的丙烯产品所含的微量氧含量较低,满足聚丙烯产品的指标。

表2 炼厂丙烯测试结果

| 测定     | 浓度 (mg/kg) |       |       |       |       |       |
|--------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 5602       | 5604  | 5606  | 5708  | 5709  | 5710  |
| 1      | 0.43       | 0.51  | 0.50  | 0.45  | 0.48  | 0.47  |
| 2      | 0.44       | 0.51  | 0.50  | 0.43  | 0.48  | 0.47  |
| 3      | 0.43       | 0.51  | 0.48  | 0.44  | 0.48  | 0.47  |
| 4      | 0.44       | 0.50  | 0.51  | 0.44  | 0.49  | 0.47  |
| 5      | 0.44       | 0.51  | 0.50  | 0.44  | 0.48  | 0.46  |
| 6      | 0.45       | 0.51  | 0.50  | 0.44  | 0.48  | 0.46  |
| 平均值    | 0.43       | 0.51  | 0.50  | 0.44  | 0.48  | 0.47  |
| 标准偏差   | 0.008      | 0.004 | 0.010 | 0.006 | 0.004 | 0.005 |
| 相对标准偏差 | 0.017      | 0.008 | 0.019 | 0.014 | 0.008 | 0.011 |

此外,随着市场的需要,异丁烷产品也随之对微量氧有相应的指标要求,进而对公司所生产的异丁烷产品也进行了相应的分析。通过表3的数据结果可以发现,目前异丁烷产品的微量氧含量远低于指标。

表3 异丁烷测试结果

| 测定     | 浓度 (mg/kg) |       |       |
|--------|------------|-------|-------|
|        | 5804       | 5805  | 5806  |
| 1      | 0.35       | 0.32  | 0.41  |
| 2      | 0.35       | 0.31  | 0.40  |
| 3      | 0.34       | 0.33  | 0.41  |
| 4      | 0.35       | 0.33  | 0.41  |
| 5      | 0.35       | 0.33  | 0.41  |
| 6      | 0.35       | 0.33  | 0.40  |
| 平均值    | 0.35       | 0.33  | 0.41  |
| 标准偏差   | 0.004      | 0.008 | 0.005 |
| 相对标准偏差 | 0.012      | 0.026 | 0.012 |

## 2.2 气体流量变化影响

通过标准的解读可以发现,对于气体的流量并未作详细的规定,仅仅要求测定样品时的流量与建立标线的流量须一致。一般而言,流量越大,测样仪稳定越快;流量越小,稳定越慢。因此,对于不同流量造成测定结果的影响需进行探究,并确定最佳测定流量。结合表4的结果可以发现,当气体流量低于规定流量时,测定值远远低于标称值;当气体流量高于规定流量时,测定值远远高于标称值;而当气体流量在规定范围内时,也存在测定结果与标称值相差较大的现象,这主要归因于流量不同导致分压的差异,使得测定过程中电解池稳定所需要的时间不同。

表4 不同气体流量测试结果

| 测定     | 浓度 (mg/kg) |            |            |            |            |            |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|        | 300 mL/min | 400 mL/min | 500 mL/min | 600 mL/min | 700 mL/min | 800 mL/min |
| 1      | 8.52       | 9.52       | 10.05      | 10.26      | 10.41      | 11.52      |
| 2      | 8.63       | 9.61       | 10.12      | 10.27      | 10.40      | 11.38      |
| 3      | 8.75       | 9.55       | 10.16      | 10.30      | 10.39      | 11.41      |
| 4      | 8.55       | 9.63       | 10.21      | 10.25      | 10.38      | 11.40      |
| 5      | 8.68       | 9.78       | 10.09      | 10.31      | 10.38      | 11.36      |
| 6      | 8.59       | 9.59       | 10.15      | 10.08      | 10.40      | 11.45      |
| 平均值    | 8.62       | 9.61       | 10.13      | 10.25      | 10.39      | 11.42      |
| 标准偏差   | 0.085      | 0.091      | 0.056      | 0.084      | 0.012      | 0.058      |
| 相对标准偏差 | 0.009      | 0.009      | 0.006      | 0.008      | 0.001      | 0.005      |

## 2.3 管路死体积影响

管路的死体积对于整个测试过程影响颇为严重,主要表现为残留在管路中的微量O<sub>2</sub>难以直接排出,需要通过气体置换才行。因而,对于死体积的影响也进行了考察。主要通过旁路通惰性气体、设置单向阀以及不控制死体积三种方式进行对比。

表5 不同措施对比测试结果

| 测定     | 浓度 (mg/kg) |       |       |
|--------|------------|-------|-------|
|        | 惰性气体       | 单向阀   | 不控制   |
| 1      | 10.38      | 10.41 | 10.52 |
| 2      | 10.39      | 10.40 | 10.67 |
| 3      | 10.39      | 10.40 | 10.75 |
| 4      | 10.40      | 10.39 | 10.89 |
| 5      | 10.40      | 10.40 | 10.96 |
| 6      | 10.39      | 10.41 | 10.58 |
| 平均值    | 10.39      | 10.40 | 10.73 |
| 标准偏差   | 0.008      | 0.008 | 0.173 |
| 相对标准偏差 | 0.001      | 0.001 | 0.016 |

结合表5的数据可以发现,不采取任何措施情况下,因为空气中氧气的渗透,使得测试结果极为分散,且测试过程中平衡时间较长,影响分析进度;相比之下,设置单向阀和旁路通惰性气体两种方式测得的结果较为密

集,且平衡时间较短,测定结果也与标称值较为接近。

### 3 结论

应用SERVOMEX型测定仪,配备原电池及闪蒸器,在特定的分析条件下,通过连续进样,实现聚合级丙烯中微量氧快速测定,并通过外标法对其进行定量分析。通过分析标准样品和实际样品,考察了该方法的重复性和准确性。并针对实际环境条件下,通过设备的改进以及措施的优化,实现聚合级丙烯产品微量氧的准确和快速测定。

### 参考文献

- [1]安芳成.聚丙烯行业发展现状及市场分析[J].化工进展,2012(1):246-251.
- [2]白筠君.试论聚丙烯的发展及未来[J].石油化工设计,2016(4):69-72.