

引用格式: WAN Fu, WANG Rui, KONG Weiping, et al. Process Gas Detection of C₂H₂ Preparation by CH₄ Cracking Based on Hollow Core Fiber Enhanced Raman Spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(9):0930001

万福,王锐,孔维平,等. CH₄裂解制备 C₂H₂过程气体空芯光纤增强拉曼光谱检测研究[J]. 光子学报, 2023, 52(9):0930001

CH₄裂解制备 C₂H₂过程气体空芯光纤增强拉曼光谱检测研究

万福¹, 王锐¹, 孔维平¹, 刘强¹, 孙宏程¹, 王明勇², 陈伟根¹

(1 输变电装备技术全国重点实验室(重庆大学电气工程学院), 重庆 400044)

(2 中国石化集团重庆川维化工有限公司, 重庆 401254)

摘要:基于空芯反谐振光纤设计搭建了光纤增强拉曼光谱检测平台,实现了95%的激光耦合效率;提出CCD和小孔协同降噪方法,使信噪比提高约6倍;相比于未使用光纤时,信噪比提高约270倍。基于单一标准浓度气体分析,确定了用于气体定性的特征拉曼谱峰及标定模型并建立了过程气体定量分析模型,实现了CH₄裂解制备C₂H₂过程气体现场样本的同时检测分析,主要成分包含H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₆和C₂H₄。各气体同时最小检出限分别达到6.3、26.6、1.2、2.2、4.2、3.9、9.1 μL/L·bar,各气体含量分别为560 588.51 μL/L、230 678.21 μL/L、33 107.65 μL/L、56 086.77 μL/L、77 945.56 μL/L、1 307.19 μL/L、1 823.55 μL/L,各气体浓度与色谱仪标定值相符,检测误差低于4.95%。该方法为CH₄裂解制备C₂H₂控制提供了重要的途径。

关键词:拉曼光谱;过程气体;空芯反谐振光纤;降噪

中图分类号:O657.37

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235209.0930001

0 引言

乙炔(C₂H₂)是一种重要的有机化工原料,以乙炔为原料制备的化工产品被广泛运用在材料、染料、医药等众多领域中,因此乙炔拥有“有机化工之母”的美誉^[1-4]。目前,工业生产乙炔气体主要采用电石乙炔法^[5]、天然气部分氧化^[6]等方法。电石乙炔法制备乙炔的原料是电石(CaC₂),该方法成本低,但耗能大,对环境污染严重。天然气(主要成分为甲烷)部分氧化法制备乙炔实质上是甲烷的不完全燃烧,主要由氧化反应、裂解反应、水气变换反应和乙炔分解反应组成,中间反应产物主要包括H₂、CO、CO₂、C₂H₂、C₂H₆和C₂H₄^[7]。

检测CH₄裂解制备C₂H₂过程气体产物的组分和含量,是准确判断反应进程的重要依据,对化工高质量生产C₂H₂具有重要意义。过程气体检测方法主要有气相色谱与质谱法^[8]、纳米传感器法^[9]和红外光谱法^[10]等。气相色谱与质谱法检测时间长,设备很难小型化,使用时限制较多;纳米传感器法检测组分单一,不同气体组分之间会出现交叉敏感问题;红外光谱法无法检测多组分混合气体,且无法实现同核双原子气体检测。拉曼光谱法是一种通过直接测量物质因激光照射产生的不同频率球面拉曼散射光,进而推断物质性质和含量的光谱分析方法^[11]。拉曼光谱基于单激光能同时检测任意多组分非惰性混合气体,但由于气体散射截面小,拉曼散射效应弱,导致气体拉曼光谱检测灵敏度不够,难以满足CH₄裂解制备C₂H₂过程气体检测的需要^[12,13]。空芯反谐振光纤的发明为气体与激光相互作用提供了一种新的媒介,光纤中间空芯区既能作为光传播介质又能作为待测气体气室,能够增长激光与气体的相互作用路径和提高球面拉曼光的收集效率,从而提高气体检测灵敏度。

本文首先基于空芯反谐振光纤(Hollow-Core Anti-Resonant Fiber, HC-ARF)^[14]搭建光纤增强拉曼光谱检测平台,提出了电荷耦合元件(Charge Coupled Device, CCD)和小孔协同降噪方法;然后检测获得了

基金项目:国家自然科学基金(No. 62275035)

第一作者(通讯作者):万福, fu.wan@hotmail.com

收稿日期:2023-04-14;录用日期:2023-05-18

<http://www.photon.ac.cn>

H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 和 C_2H_4 等单一气体的拉曼光谱,确定了用于各气体定性分析的特征拉曼谱峰、定量分析模型和各气体拉曼光谱检出限;最后实现了 CH_4 裂解制备 C_2H_2 过程气体样品的拉曼光谱的同时检测,定量分析了各过程气体的含量并对比色谱仪标定结果验证了该平台的准确性。

1 平台搭建与降噪

1.1 平台设计与搭建

基于HC-ARF设计并搭建了 CH_4 裂解制备 C_2H_2 过程气体光纤增强拉曼光谱检测平台,其结构如图1所示。所用的HC-ARF由暨南大学汪滢莹课题组设计并控制,空气纤芯半径约为 $13\ \mu m$,包层厚度为 $300\ \mu m$ ^[15],传输波段为 $400\sim 1\ 200\ nm$, $532\ nm$ 处传输损耗小于 $80\ dB/km$ 。激发光源采用波长 $532\ nm$ 的连续单模激光器(Cobolt, SambaTM 200 mW),线宽约为 $1\ MHz$ 。二分之一波片HWP和偏振分束镜PBS构成功率调节单元,旋转HWP可对激光器输出光进行功率调节。激光经两块反射镜M1和M2准直后送入二向色镜DM(Semrock, LPD02-532RU,截止波长 $537.2\ nm$,对 $532\ nm$ 激光的反射率大于 94% ,对 $537.2\sim 824.8\ nm$ 激光的透过率大于 93%),经聚焦透镜L耦合进入长度 $2\ m$ 的HC-ARF。空芯光纤通过V形槽(Thorlabs, HFV001)和蓝丁胶固定于气室内部和软管内,气室和光纤整体连通。气室置于3轴位移平台上,用于精细调节光纤与激光的耦合。光纤末端通过功率探测器PD连续监测输出激光功率,为计算激光耦合效率和气体定量分析提供依据。本文实现了 95% 的激光耦合效率(光纤末端输出激光功率约为 $190\ mW$,输入功率为 $200\ mW$)。

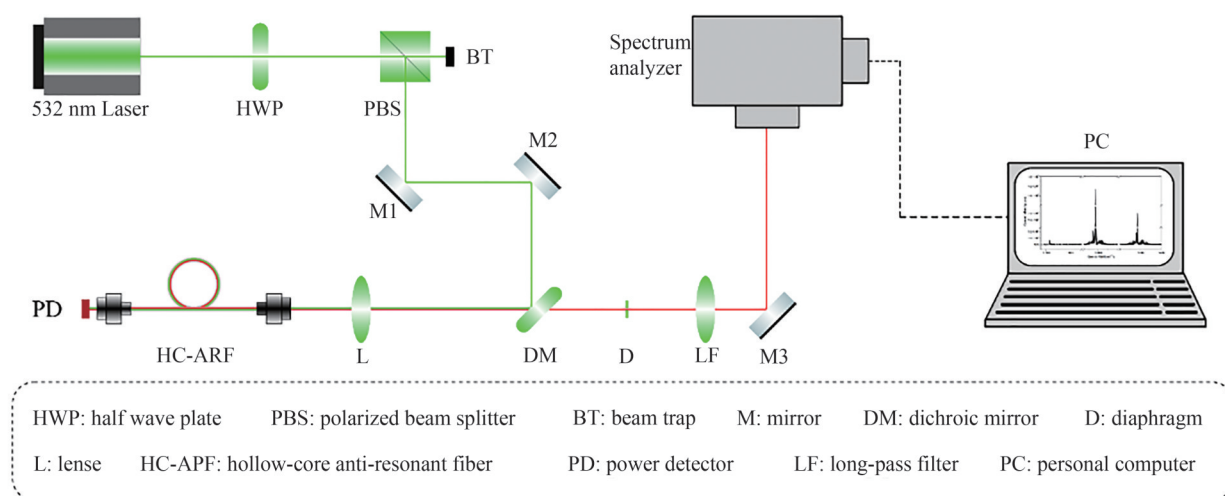


图1 多组分气体空芯反谐振光纤增强拉曼光谱检测平台

Fig.1 Multi-component gas hollow-core anti-resonant fiber-optic enhanced Raman spectroscopy detection platform

在HC-ARF内部,激光与待测气体相互作用,产生球面斯托克斯和反斯托克斯拉曼光(如未特别说明,文中拉曼光均指长波长的斯托克斯拉曼光),其被背向收集后经聚焦透镜L返回至二向色镜DM,经光阑D、高通滤波镜LF(Semrock, LP03-532RE-25,截止波长 $534.7\ nm$,对 $535.7\sim 1\ 200.0\ nm$ 激光的透过率大于 93% ,主要用于滤除激光和反斯托克斯拉曼光)和反射镜M3进入光谱仪(Princeton, HRS-300)及CCD(Princeton, PIXIS-400B),实现不同波长拉曼光及其强度检测。实验中CCD具有 $400\times 1\ 340$ 个像素,单个像素大小为 $20\ \mu m\times 20\ \mu m$,在可见光范围内的量子效率为 90% ,制冷温度为 $-70\ ^\circ C$ 。

为了实现稳定的待测气体检测,设计了光纤气室适配器,结构如图2所示。气室两端安装有光学窗口镜片(Thorlabs, WG51050),用于激光入射和出射HC-ARF并保证气室的气密性。适配器连接进/出气口和压强传感器,用于监测气室内部压强。实验开始前,首先用汞灯对拉曼光谱仪进行校准,然后利用气泵对气室进行抽气,采集真空条件($-0.92\ bar$)下的拉曼光谱。抽真空后用高纯度氩气冲洗循环 $1\sim 2$ 次,直到采集到的拉曼光谱与真空条件下的信号一致,再次抽真空后进行待测气体检测实验。试验步骤为:1)关闭出气口并打开进气口使待测气体进入空芯光纤内,直到两端压强一致;2)选择最大激光功率、最优光栅、CCD像素阵列、积分时间后,进行待测气体拉曼光谱检测并进行定性与定量分析。实验研究发现,气体在气室内部

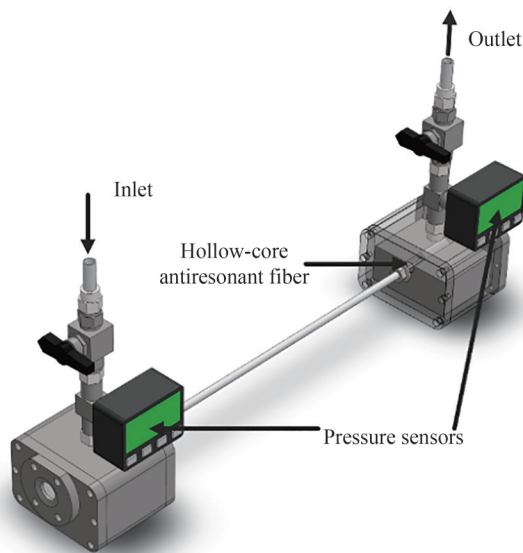


图2 光纤气室适配器

Fig.2 Fiber optic gas chamber adaptor

平衡时间一般小于2 min。

1.2 CCD与小孔协同降噪方法

激光与空芯光纤管壁和包层相互作用同样产生硅拉曼噪声,进而影响气体信噪比(Signal-to-noise Ratio, SNR)和检出限。本文提出CCD和小孔协同降噪方法。以H₂在低波数的拉曼谱峰为例,分析协同降噪方法对气体信噪比的影响(实验发现硅材料的拉曼谱峰主要位于低波数区域(<1 400 cm⁻¹),而H₂在低波数区域具有较多的拉曼谱峰,硅背景信号对其影响最大)。

在压强1 bar和积分时间60 s下获得了40 000 μL/L浓度的H₂原始拉曼光谱,如图3所示。观测到4个拉曼谱峰:361 cm⁻¹、595 cm⁻¹、823 cm⁻¹、1 044 cm⁻¹,低于600 cm⁻¹的基线被明显抬高。H₂拉曼谱峰仅分布在CCD中心的20×1 340像素区域内,而其中第194~206行像素集中了超过99%的拉曼强度,由此可知CCD感光区域的选择直接影响气体拉曼光谱的信噪比。以第200行像素为中心,每次增加1行像素,根据H₂ 595 cm⁻¹拉曼谱峰强度与光谱基线强度计算了H₂信噪比,结果如图4(a)所示:当行数为5时,信噪比最高,达到5 428。因此最佳的CCD感光区域选为第198~202行像素。

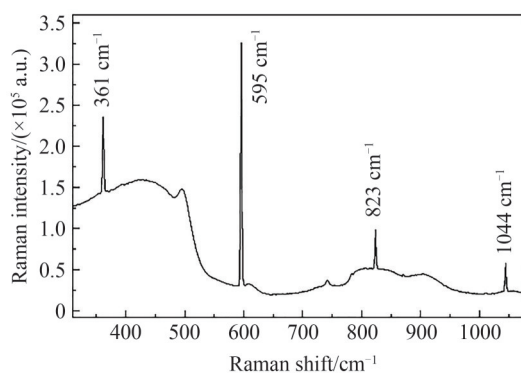
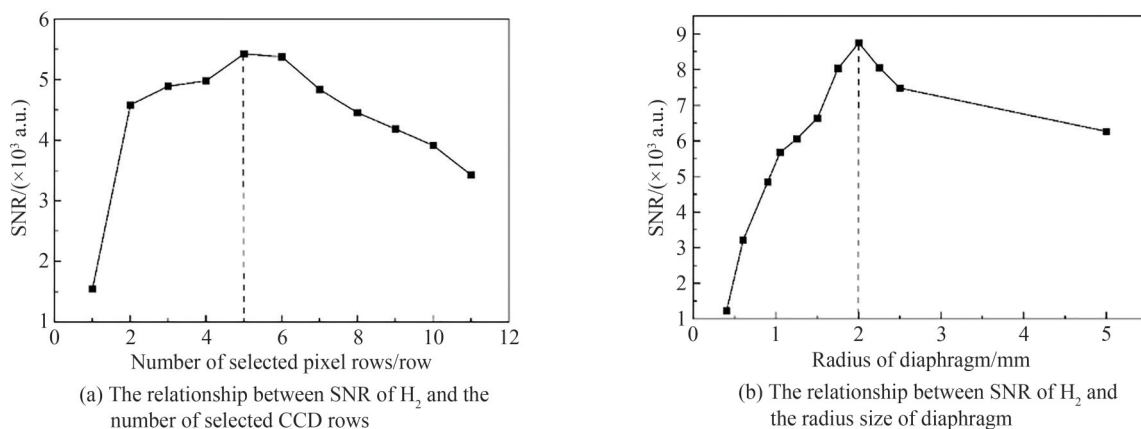


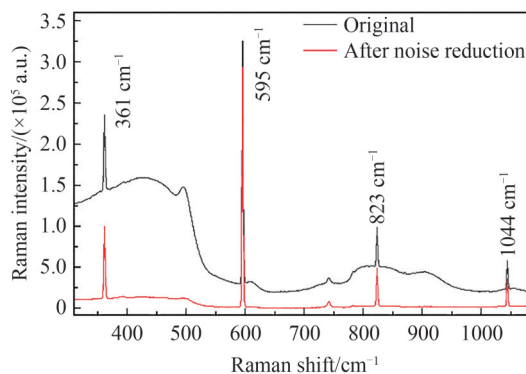
图3 H₂在低波数区域内的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of H₂ in the low wave number region

相较于CCD降噪方法,小孔降噪方法可直接减少进入光谱仪的硅拉曼信号。在空芯反谐振光纤增强拉曼光谱检测平台中,二向色镜DM与高通滤波镜LF之间放置了一个光阑D。通过调节光阑D的大小,记录了H₂ 595 cm⁻¹拉曼谱峰强度与光谱基线强度,并计算了H₂信噪比,结果如图4(b)。H₂拉曼谱峰信噪比随着光阑D孔径的增大呈现出先增大后减小的趋势;当光阑半径约为2 mm时,可获得最大的信噪比,达到8 747。

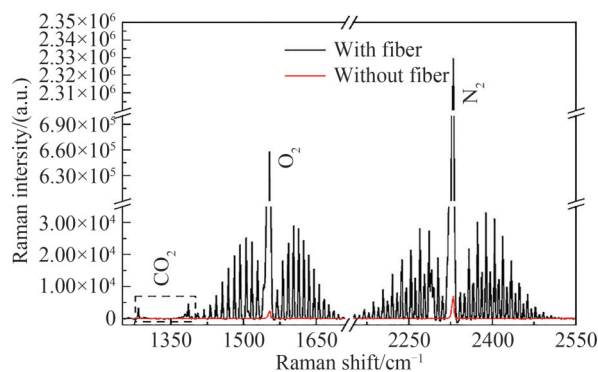
图4 H₂拉曼强度与 CCD 行数和光阑半径大小的关系Fig.4 The relationship between SNR of H₂ and the number of selected CCD rows and the radius size of diaphragm

为了进一步证明 CCD 与小孔协同降噪方法的优越性,对比分析了协同降噪前后(CCD 感光区域第 198~202 行、光阑半径 2 mm)H₂ 的拉曼光谱,如图 5 所示,发现低于 600 cm⁻¹ 的基线明显降低,信噪比提高约 6 倍。

图5 协同降噪前后 H₂ 拉曼光谱对比Fig.5 Comparing the Raman spectrum of H₂ before and after noise reduction

1.3 空芯光纤增强性能测试

为了验证空芯光纤的增强性能,在激光功率 200 mW、积分时间 60 s、光谱仪狭缝 60 μm、光栅 1 200/mm 的条件下,对实验室环境(1 bar, 25 °C)中的空气进行了对比测试(使用与未使用空芯光纤),结果如图 6 所示。其中, N₂ 和 O₂ 的最强振动拉曼谱峰分别位于 2 336 cm⁻¹、1 557 cm⁻¹ 处, SNR 分别为 27 944、7 890; 未使用光纤时的 SNR 分别为 104、33。光纤增强方法使 N₂ 和 O₂ 的 SNR 分别提高了约 270 倍和 240 倍, 基于 3 倍信噪比法则^[16, 17], N₂ 和 O₂ 的检出限分别为 84、80 μL/L·bar。此外,也同时观测到实验室空气中的 CO₂ 两个拉曼谱

图6 空气中 N₂ 和 O₂ 拉曼光谱Fig.6 Raman spectrum of N₂ and O₂ in air

峰,位于1 286 cm⁻¹、1 389 cm⁻¹处,SNR为69,检出限为13 μL/L·bar。

2 过程气体拉曼光谱检测与分析

2.1 单一气体检测

基于搭建的检测平台,在激光功率200 mW、耦合效率95%、压强1 bar和积分时间60 s条件下,对CH₄裂解制备C₂H₂过程中生成的主要标准浓度气体(10 000 μL/L)进行了拉曼光谱检测(每种气体检测10次,取平均值),分析确定了各气体的多个拉曼频移谱峰、谱峰归属及拉曼光谱强度。每种气体拉曼频移都能实现定性与定量分析,但为了实现更高灵敏度和更高准确度分析,基于谱峰相对独立、谱峰强度高的原则,确定了各气体特征拉曼谱峰。根据3倍信噪比法则,计算了各气体的检出限。同时也开展了浓度为50、100、500、1 000和5 000 μL/L各单一气体的检测实验,建立了气体浓度与特征拉曼谱峰强度之间的定量分析模型。

2.1.1 氢气

H₂的拉曼光谱与定量分析模型如图7所示。在图7(a)中观测到了12个拉曼谱峰:361 cm⁻¹、595 cm⁻¹、823 cm⁻¹、1 044 cm⁻¹和1 255 cm⁻¹归属于H₂分子转动;3 570 cm⁻¹、3 812 cm⁻¹、4 110 cm⁻¹、4 133 cm⁻¹、4 150 cm⁻¹、4 162 cm⁻¹和4 169 cm⁻¹归属于H₂分子对称伸缩振动。H₂特征拉曼谱峰选为595 cm⁻¹,其SNR为4 721,3倍SNR检出限为6.3 μL/L·bar。图7(b)展示了H₂浓度与特征拉曼谱峰强度之间的线性拟合结果,拟合R²=0.999 85。

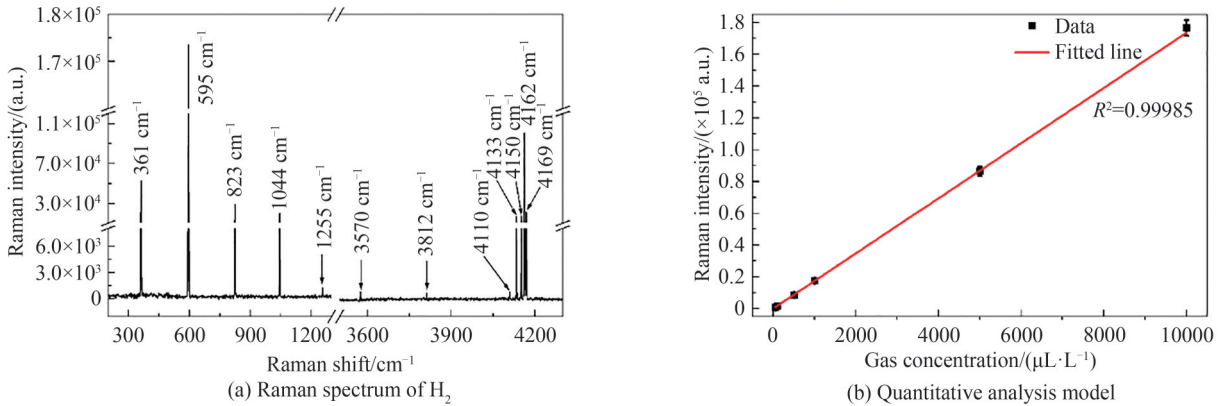


图7 H₂拉曼光谱与定量分析模型
Fig.7 Raman spectrum of H₂ and quantitative analysis model diagram

2.1.2 一氧化碳

CO的拉曼光谱与定量分析模型如图8所示。在图8(a)中观测到了3个拉曼谱峰:2 142 cm⁻¹归属于CO分子对称伸缩振动;2 092 cm⁻¹归属于CO的天然同位素¹³CO分子对称伸缩振动;2 336 cm⁻¹属于N₂,原因是激光与空间光路中的空气相互作用,激发N₂产生拉曼频移。CO特征拉曼谱峰选为2 142 cm⁻¹,其SNR为1 125,3倍SNR

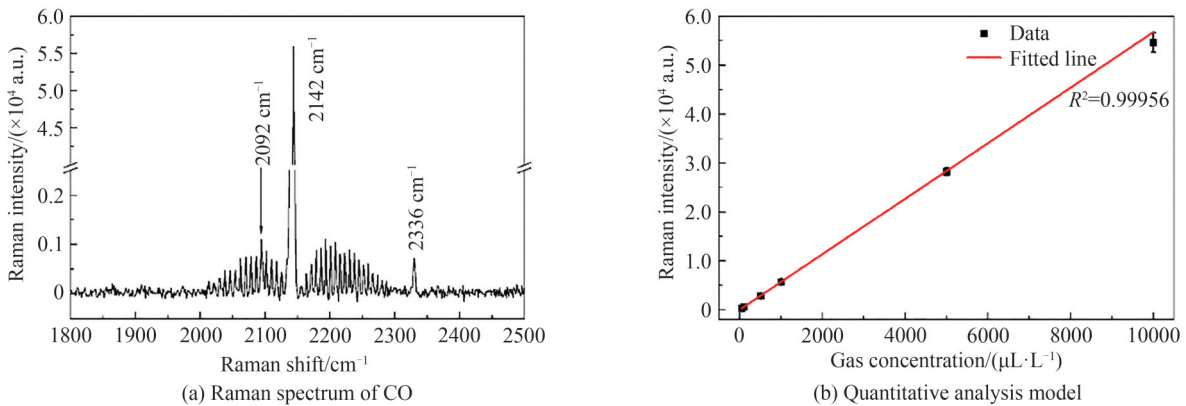


图8 CO拉曼光谱与定量分析模型
Fig.8 Raman spectrum of CO and quantitative analysis model diagram

检出限为 $26.6 \mu\text{L}/\text{L}\cdot\text{bar}$ 。图 8(b)展示了 CO 浓度与特征拉曼谱峰强度之间的线性拟合结果,拟合 $R^2=0.99956$ 。

2.1.3 二氧化碳

CO_2 的拉曼光谱与定量分析模型如图 9 所示。在图 9(a)中观测到了 6 个拉曼谱峰: 1265 cm^{-1} 和 1411 cm^{-1} 归属于 CO_2 分子热带; 1286 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 归属于 CO_2 分子 ν_- 和 ν_+ 费米振动; 1370 cm^{-1} 归属于 CO_2 的天然同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 分子 ν_+ 费米振动; 1425 cm^{-1} 归属于 CO_2 分子 ν_1 振动。 CO_2 特征拉曼谱峰选为 1389 cm^{-1} , 其 SNR 为 24 536, 3 倍 SNR 检出限为 $1.2 \mu\text{L}/\text{L}\cdot\text{bar}$ 。图 9(b)展示了 CO_2 浓度与特征拉曼谱峰强度之间的线性拟合结果,拟合 $R^2=0.99984$ 。

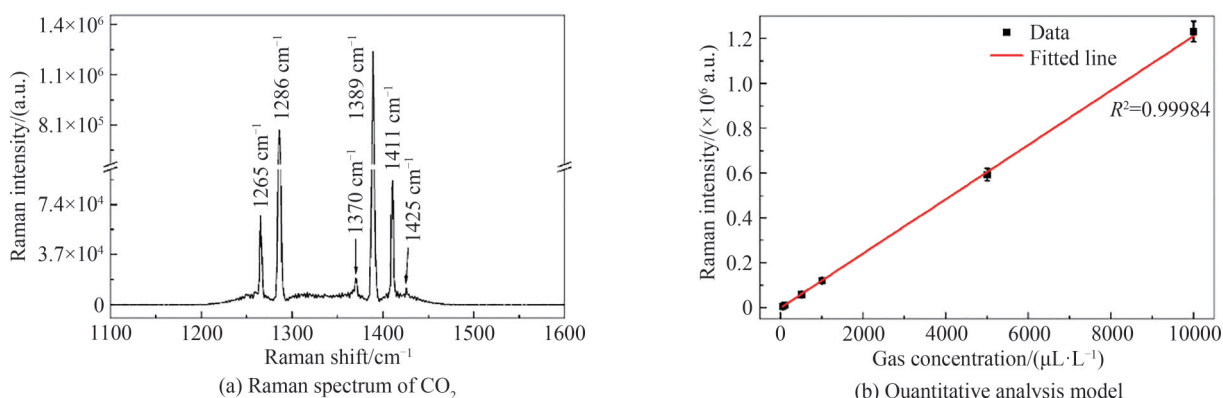


图 9 CO_2 拉曼光谱与定量分析模型

Fig.9 Raman spectrum of CO_2 and quantitative analysis model diagram

2.1.4 甲烷

CH_4 的拉曼光谱与定量分析模型如图 10 所示。在图 10(a)中观测到了 4 个拉曼谱峰: 1534 cm^{-1} 、 2917 cm^{-1} 和 3021 cm^{-1} 归属于 CH_4 分子 ν_2 、 ν_1 和 ν_3 振动; 2582 cm^{-1} 归属于 CH_4 分子 ν_4 振动二倍频。 CH_4 特征拉曼谱峰选为 2917 cm^{-1} , 其 SNR 为 13 205, 3 倍 SNR 检出限为 $2.2 \mu\text{L}/\text{L}\cdot\text{bar}$ 。图 10(b)展示了 CH_4 浓度与特征拉曼谱峰强度之间的线性拟合结果,拟合 $R^2=0.99998$ 。

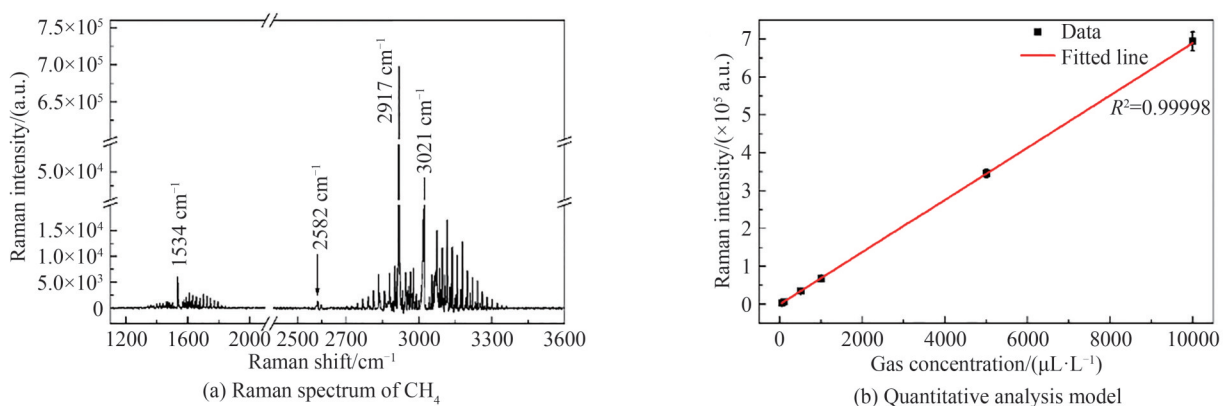


图 10 CH_4 拉曼光谱与定量分析模型

Fig.10 Raman spectrum of CH_4 and quantitative analysis model diagram

2.1.5 乙炔

C_2H_2 的拉曼光谱与定量分析模型如图 11 所示。在图 11(a)中观测到了 C_2H_2 的 7 个拉曼谱峰: 1226 cm^{-1} 、 1962 cm^{-1} 和 3358 cm^{-1} 归属于 C_2H_2 分子热带; 1974 cm^{-1} 和 3372 cm^{-1} 归属于 C_2H_2 分子 ν_2 和 ν_1 振动; 1942 cm^{-1} 和 3362 cm^{-1} 归属于 C_2H_2 的天然同位素 $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$ 的 ν_2 和 ν_1 振动。 C_2H_2 特征拉曼谱峰选为 1974 cm^{-1} 处, 其 SNR 为 7 137, 3 倍 SNR 检出限为 $4.2 \mu\text{L}/\text{L}\cdot\text{bar}$ 。图 11(b)展示了 C_2H_2 浓度与特征拉曼谱峰强度之间的线性拟合结果,拟合 $R^2=0.99978$ 。

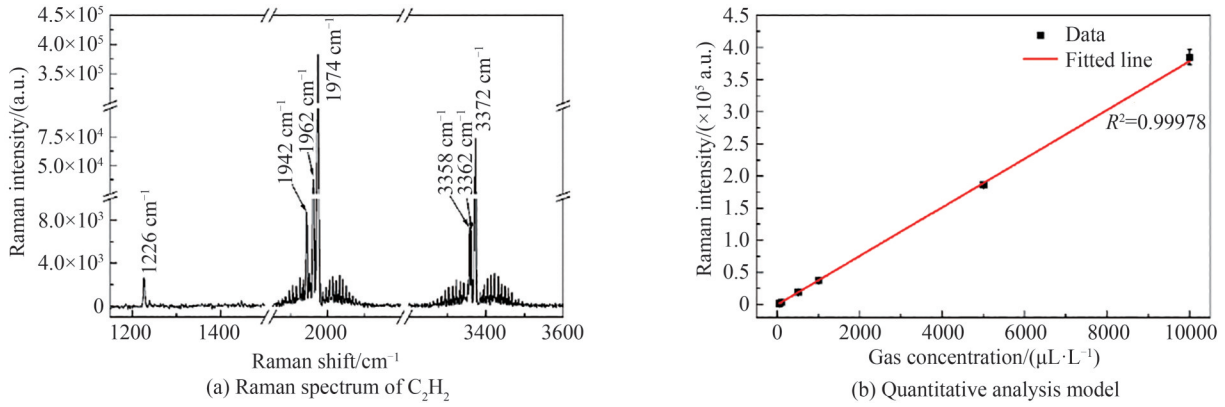


图 11 C₂H₂拉曼光谱与定量分析模型

Fig.11 Raman spectrum of C₂H₂ and quantitative analysis model diagram

2.1.6 乙烷

C₂H₆的拉曼光谱与定量分析模型如图 12 所示。在图 12(a)中观测到了 5 个拉曼谱峰:991 cm⁻¹和 2 899 cm⁻¹ 归属于 C₂H₆ 分子 ν₁ 和 ν₂ 振动; 2 745 cm⁻¹、2 780 cm⁻¹ 和 2 957 cm⁻¹ 归属于 C₂H₆ 分子 ν₂、ν₄ 和 ν₁₀ 振动二倍频。C₂H₆ 特征拉曼谱峰选为 2 957cm⁻¹, 其 SNR 为 7 671, 3 倍 SNR 检出限为 3.9 μL/L·bar。图 12(b)展示了 C₂H₆ 浓度与特征拉曼谱峰强度之间线性拟合结果, 拟合 R²=0.999 91。

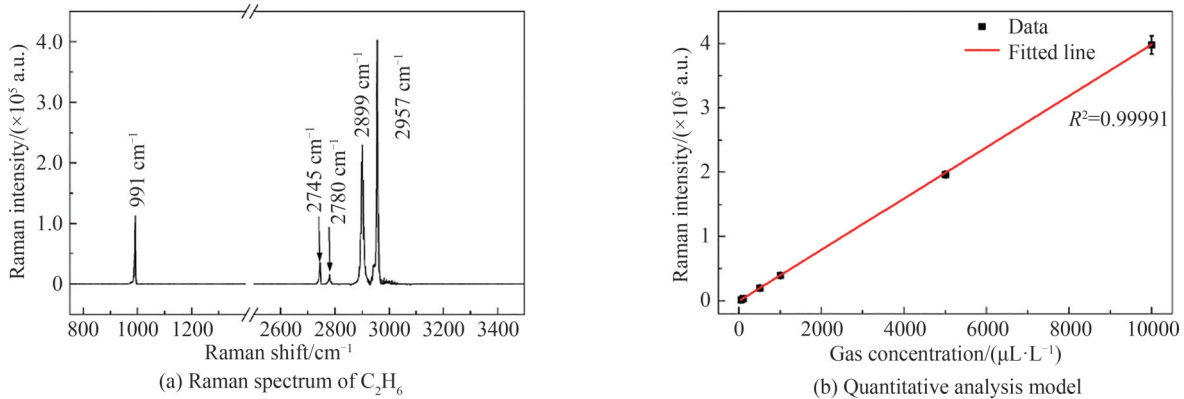


图 12 C₂H₆拉曼光谱与定量分析模型

Fig.12 Raman spectrum of C₂H₆ and quantitative analysis model diagram

2.1.7 乙烯

C₂H₄的拉曼光谱与定量分析模型如图 13 所示。在图 13(a)中观测到了 6 个拉曼谱峰:1 342 cm⁻¹、

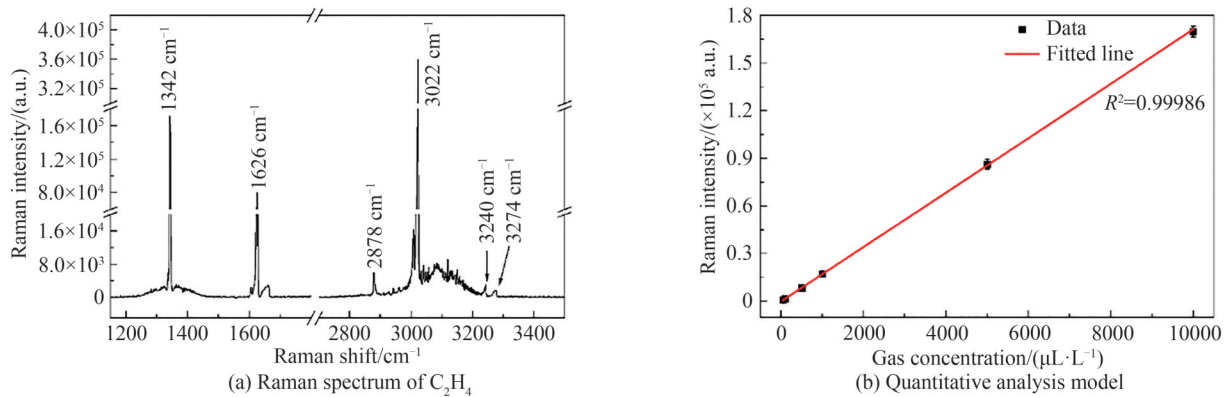


图 13 C₂H₄拉曼光谱与定量分析模型

Fig.13 Raman spectrum of C₂H₄ and quantitative analysis model diagram

1 626 cm^{-1} 、3 022 cm^{-1} 和 3 374 cm^{-1} 归属于 C_2H_4 分子的 δ_{as} 、 $\nu_{2\text{as}}$ 、 ν_{as} 和 ν_{os} 振动; 2 878 cm^{-1} 和 3 240 cm^{-1} 归属于 C_2H_4 分子的 $\delta_{2\text{as}}$ 、 $\nu_{2\text{as}}$ 振动二倍频。虽然 C_2H_4 在 3 022 cm^{-1} 处拉曼谱峰强度最强, 但与 CH_4 在 3 021 cm^{-1} 拉曼谱峰存在交叉, 因此, C_2H_4 特征拉曼谱峰选为 1 342 cm^{-1} , 其 SNR 为 3 280, 3 倍 SNR 检出限为 9.1 $\mu\text{L}/\text{L}\cdot\text{bar}$ 。图 13(b)展示了 C_2H_4 浓度与特征拉曼谱峰强度之间线性拟合结果, 拟合 $R^2=0.99986$ 。

2.2 CH_4 裂解制备 C_2H_2 过程气体检测与分析

为了进一步验证搭建的空芯光纤增强拉曼光谱检测平台对实际生产过程气体检测性能, 对中国石化集团重庆川维化工有限公司某工艺线 CH_4 裂解制备 C_2H_2 过程气体的组分和含量进行了检测分析(激光功率 200 mW、压强 1 bar 和积分时间 60 s), 其结果(10 次取平均)如图 14 所示。由图可知: H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 和 C_2H_4 七种气体的拉曼谱峰清晰可见, 各气体的特征拉曼谱峰完全独立, 不存在交叉重叠现象, 证明了该平台能实现过程气体同时检测分析。同时还检测到 O_2 (1 557 cm^{-1})、 N_2 (2 336 cm^{-1})和 H_2O (3 654 cm^{-1})^[18], 原因是激光与空间光路中的空气相互作用。

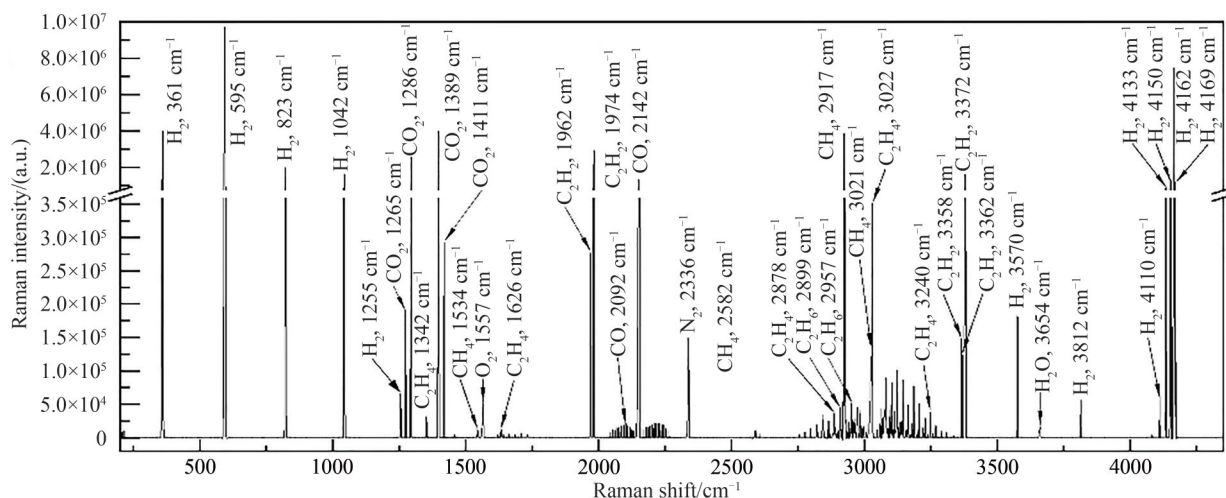


图 14 CH_4 裂解制备 C_2H_2 混合气体拉曼光谱

Fig.14 Raman spectrum of C_2H_2 gas mixture prepared by cracking of CH_4

通过各气体特征拉曼谱峰强度及获得的线性定量分析曲线, 计算得到混合气体中 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 和 C_2H_4 浓度分别为 560 588.51 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、230 678.21 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、33 107.65 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、56 086.77 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、77 945.56 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、1 307.19 $\mu\text{L}/\text{L}$ 和 1 823.55 $\mu\text{L}/\text{L}$, 证明了该过程气体满足质量要求(H_2 : 548 993.78 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 CO : 236 006.59 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 CO_2 : 34 362.33 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 CH_4 : 58 064.38 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 C_2H_2 : 75 506.62 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 C_2H_6 : 1 372.30 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、 C_2H_4 : 1 917.75 $\mu\text{L}/\text{L}$), 各气体浓度与色谱仪标定值相符, 误差约为 2.11%~4.95%, 如表 1 所示。

表 1 CH_4 裂解制备 C_2H_2 混合气体浓度检测值与气相色谱标定值对比

Table 1 Comparison of detection value of C_2H_2 gas mixture prepared by cracking of CH_4 and calibration value of gas chromatography

Molecule	Limit of detection/ $(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar})$	Detected value/ $(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$	Calibrated value/ $(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$	Deviation/%
H_2	6.3	560 588.51	548 993.78	2.11
CO	26.6	230 678.21	236 006.59	2.26
CO_2	1.2	33 107.65	34 362.33	3.65
CH_4	2.2	56 086.77	58 064.38	3.41
C_2H_2	4.2	77 945.56	75 506.62	3.23
C_2H_6	3.9	1 307.19	1 375.30	4.95
C_2H_4	9.1	1 823.55	1 917.75	4.91

3 结论

本文基于 HC-ARF 搭建了空芯光纤增强气体拉曼光谱检测平台, 实现了 95% 的激光耦合效率; 提出了

CCD和小孔协同降噪方法,使SNR提高约6倍;对比未使用空芯光纤时,检测平台使SNR提高约270倍。在激光功率200 mW、压强1 bar和积分时间60 s条件下,实现了CH₄裂解制备C₂H₂过程气体样品的同时检测分析,成分主要包含H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₆和C₂H₄。确定了用于各气体定性与定量分析的特征拉曼谱峰,分别为595、2 142、1 389、2 917、1 974、2 957、1 342 cm⁻¹,各气体检出限分别达到6.3、26.6、1.2、2.2、4.2、3.9、9.1 μL/L·bar,混合气体中各气体含量分别为560 588.51 μL/L、230 678.21 μL/L、33 107.65 μL/L、56 086.77 μL/L、77 945.56 μL/L、1 307.19 μL/L和1 823.55 μL/L,各气体浓度与色谱仪标定值相符,误差低于4.95%。该方法为CH₄裂解制备C₂H₂过程控制提供了重要的途径。

参考文献

- [1] CHEN L, PANNALA S, NAIR B, et al. Experimental and numerical study of a two-stage natural gas combustion pyrolysis reactor for acetylene production: the role of delayed mixing[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5715-5722.
- [2] ELREFAES N, BASHA N, NOUNOU M, et al. Quantified database for methane dehydroaromatization reaction[J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(21): e202200711.
- [3] GAMBO Y, JALIL A A, TRIWAHYONO S, et al. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: a review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 218-229.
- [4] YAMADA H, YAMAMOTO T, TAGAWA T, et al. Hydrogen production from methane in atmospheric non-equilibrium plasma[J]. *Engineering Journal-Thailand*, 2021, 25(2): 285-293.
- [5] LI A, SONG H, XU X, et al. Greener production process of acetylene and calcium diglyceroxide via mechanochemical reaction of CaC₂ and glycerol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 9560-9565.
- [6] ZHANG Q, LIU Y F, CHEN T W, et al. Simulations of methane partial oxidation by CFD coupled with detailed chemistry at industrial operating conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 126-136.
- [7] 王志方. 天然气制乙炔工艺的氢能利用与多联产系统[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [8] LISEC J, SCHAUER N, KOPKA J, et al. Gas chromatography mass spectrometry-based metabolite profiling in plants[J]. *Nature Protocols*, 2006, 1(1): 387-396.
- [9] LUPAN O, URSAKI V V, CHAI G, et al. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 144(1): 56-66.
- [10] ACIK M, LEE G, MATTEVI C, et al. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(40): 19761-19781.
- [11] DEREK A L. *The Raman effect a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*[M]. Hoboken: Wiley, 2002.
- [12] BISCHEL W K, BLACK G. Wavelength dependence of Raman-scattering cross-sections from 200-600 nm[J]. *AIP Conference Proceedings*, 1983(100): 181-187.
- [13] FENNER W R, HYATT H A, KELLAM J M, et al. Raman cross section of some simple gases[J]. *Journal of the optical Society of America*, 1973, 63(1): 73-77.
- [14] DING W, WANG Y Y, GAO S F, et al. Recent progress in low-loss hollow-core anti-resonant fibers and their applications[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2020, 26(4): 4400312.
- [15] ZHU C L, HOU S S, HU X L, et al. Electrochemical conversion of methane to ethylene in a solid oxide electrolyzer[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1173.
- [16] CURRIE L A. Limits for qualitative detection and quantitative determination[J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(3): 586-593.
- [17] KNEBL A, DOMES R, YAN D, et al. Fiber-enhanced Raman gas spectroscopy for (18)O-(13)C-labeling experiments[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(12): 7562-7569.
- [18] RAHN L A, GREENHALGH D A. High-resolution inverse Raman spectroscopy of the V1 band of water vapor[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1986, 119(1): 11-21.

Process Gas Detection of C₂H₂ Preparation by CH₄ Cracking Based on Hollow Core Fiber Enhanced Raman Spectroscopy

WAN Fu¹, WANG Rui¹, KONG Weiping¹, LIU Qiang¹, SUN Hongcheng¹,

WANG Mingyong², CHEN Weigen¹

(1 State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology, School of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2 Sinopec Chongqing Svw Chemical Co., Ltd., Chongqing 401254, China)

Abstract: In the chemical industry, accurate measurement of the components and amounts of gas products in the C₂H₂ preparation by CH₄ cracking is critical for monitoring reaction progress and assuring the quality of C₂H₂ production. The partial oxidation technique of creating acetylene from natural gas (mostly methane) is essentially an incomplete combustion of methane involving oxidation, cracking, water-gas shift, and acetylene breakdown processes. H₂, CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₆, and C₂H₄ are the most important intermediate products.

Gas chromatography-mass spectrometry, nano-sensor techniques, infrared spectroscopy, and other approaches are commonly used to identify process gases. The detection time of gas chromatography and mass spectrometry is long, and it is difficult to miniaturize the equipment, so there are some limitations when using these method; the nano-sensor method detects a single component, and cross-sensitivity problems will occur between different gas components; infrared spectroscopy can not detect multi-component gas mixtures, and it can not realize the detection of homonuclear diatomic gases. Raman spectroscopy is a technique for directly determining the characteristics and concentrations of substances. Raman spectroscopy directly measures the features and concentrations of substances by using spherical Raman scattered light of various frequencies generated by substances under laser irradiation. Any inert gas with several components can be detected and studied at the same time. Raman spectroscopy detection is limited in gases due to the narrow Raman scattering cross section and moderate Raman scattering impact. This makes identifying the process gases utilized in CH₄ cracking to produce C₂H₂ challenging. The invention of hollow-core fiber has enabled the creation of a novel medium for the interaction of gas and laser. In the hollow-core fiber, both a gas chamber for testing and a light transmission medium can be employed. It can extend the time the laser interacts with the gas and increase the collection efficiency of spherical Raman light, both of which will boost the gas Raman signal.

A gas fiber-enhanced Raman spectroscopy detection system based on hollow-core anti-resonant fiber is conceived and built in this article. To considerably filter out the silicon noise created by the hollow-core fiber, the CCD noise reduction and small-aperture cooperative noise reduction methods are developed, which enhanced the signal-to-noise ratio by roughly 6 times. Under the following conditions, the Raman spectra of the principal gases generated during the cracking of CH₄ to make C₂H₂ are detected: laser power of 200 mW, coupling efficiency of 95%, pressure of 1 bar, and integration duration of 60 s. Each gas has many Raman shift spectral peaks, peak attribution, and Raman spectral intensity calculated. In order to obtain higher sensitivity and more accurate analysis, typical Raman spectral peaks for each gas are recognized based on the idea of relatively independent peaks and high peak intensities. H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, and C₂H₄ have characteristic Raman spectral peaks of 595, 2 142, 1 389, 2 917, 1 974, 2 957, and 1 342 cm⁻¹, respectively. The limit of detection for H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, and C₂H₄ are calculated to be 6.3, 26.6, 1.2, 2.2, 4.2, 3.9, and 9.1 L/L·bar, respectively. The Raman spectra of each separate gas are analyzed, and a quantitative analytical model between the gas concentration and the intensity of the distinguishing Raman peaks is constructed. The calculated R^2 is greater than 0.999.

In order to confirm the detection performance of the developed hollow-core fiber-enhanced Raman spectroscopy platform for real samples, the components and contents of the gases in the process of C₂H₂ preparation by CH₄ cracking in a process line of Sinopec Chongqing Svw Chemical Co., Ltd. are examined. The Raman spectral peaks of the seven gases are clearly discernible, and individual Raman peaks of each gas exist fully separately, with no evidence of a cross-over phenomenon. From the intensity of the characteristic Raman spectral peaks of each gas and the obtained linear quantitative analysis curves, the concentrations of H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₆ and C₂H₄ in the gas mixture are calculated to be

560 588.51 μL/L, 230 678.21 μL/L, 33 107.65 μL/L, 56 086.77 μL/L, 77 945.56 μL/L, 1 307.19 μL/L and 1 823.55 μL/L, respectively, proving that the process gases meet the quality requirements (H₂: 548 993.78 μL/L, CO: 236 006.59 μL/L, CO₂: 34 362.33 μL/L, CH₄: 58 064.38 μL/L, C₂H₂: 75 506.62 μL/L, C₂H₆: 1 372.30 μL/L, C₂H₄: 1 917.75 μL/L), the concentrations of each gas are in accordance with the calibration values of the chromatograph with an error of about 2.11%~4.95%. The application of this method allows for greater control over the manufacture of C₂H₂ via CH₄ cracking.

Key words: Raman spectroscopy; Process gases; Hollow-core anti-resonance fiber; Noise reduction

OCIS Codes: 300.6450; 060.5295; 0120.4630