

汽油中气体组分含量的快速分析

赵惠菊

(中国石油化工集团公司九江分公司 技术中心, 江西 九江 332004)

摘 要: 采用美国 HP6890 炼厂气分析多维填充柱色谱仪, 建立了汽油中气体组分含量快速分析方法。采用汽油直接进样, 校正归一化法定量, 测定汽油中 CO_2 、 H_2S 和各气体烃组分的含量, 完成一个样品的分析仅需 22 min。实验表明, 该方法有很好的精密度, 各气体组分浓度值的相对标准偏差均小于 4.5 %。

关键词: 气相色谱; 汽油; 气体烃; CO_2 ; H_2S

中图分类号: O657.7; O659.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)02-0100-04

Fast Analysis of Various Gas Components in Gasoline and Naphtha

ZHAO Hui-ju

(Technological Center of Jiujiang Subcompany, SINOPEC, Jiujiang 332004, China)

Abstract: A fast method for the analyses of gaseous hydrocarbon, CO_2 and H_2S in gasoline and naphtha by gas chromatograph with multidimensional packed columns was developed. The gasoline sample was introduced directly and the calibration was normalized for quantitative analysis. The time for running a sample was about 22 min. The relative standard deviations of the retention times and the concentrations of the gas components in gasoline and naphtha samples were 0.27 % and 4.5 %, respectively.

Key words: Gas chromatography; Gasoline; Gaseous hydrocarbons; CO_2 ; H_2S

$\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 的气体烃类及 CO_2 、 H_2S 不稳定地溶解于汽油中, 汽油中气体含量是汽油的一个重要性能指标。国内测定汽油中气体烃组分含量, 通常采用填充柱气相色谱法, 使用热导检测器, 使用正戊烷作内标物, 采用内标法, 完成一个样品的分析至少需要 2 h, 操作复杂, 且准确度和精密度不高^[1]。目前也有使用氢火焰离子化检测器, 汽油样品组分通过非极性毛细管色谱柱进行分离, 采用校正归一化法定量^[2], 该法不能提供 CO_2 、 H_2S 含量数据, 且方法主要用于汽油 PONA 烃族组成分析, 它所提供的汽油中 C_2 、 C_3 组分含量数据不全。至今尚未见有对汽油中 CO_2 和 H_2S 含量进行分析的报道。

本研究采用美国安捷伦公司 HP6890 炼厂气分析多维填充柱色谱仪, 汽油直接进样, 归一化法定量, 测定汽油中气体含量, 完成一个样品的分析仅需 22 min。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及材料

1.1.1 仪 器 气相色谱主机为美国安捷伦公司 HP6890 炼厂气分析仪, 它有双载气的四阀五柱分离系统, 其中 0.61 m $\times$ 3.18 mm 的癸二腈柱为样品组分的预分离柱, 9.14 m $\times$ 3.18 mm 的癸二腈柱为 CO_2 和 C_3 以上烃组分分离柱, 1.83 m $\times$ 3.18 mm 的 Porapak Q 柱为 C_2H_6 和 C_2H_4 的分离柱, 3.05 m $\times$ 3.18 mm 的 13X 分子筛柱为 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 的分离柱, 1.22 m $\times$ 3.18 mm 的 13X 分子筛柱为 H_2 分离柱。所有进样口和检测器气流均采用电子流路控制 (EPC)。检测器为单丝微型双热导池 (TCD), 它们为氮与氢两载气分离系统提供组分检测。净化压缩空气作为阀切换的驱动气体。采用美国安捷伦公司 HP3398 多功能化学工作站, 进行气相色谱主机的控制以及数据采集、转换和分析。

1.1.2 试剂及材料 高纯氢: 前热导池载气, 纯度为 99.999 %。高纯氮: 后热导池载气, 纯度为 99.999 %。分子筛: 净化载气用, 5A 型。变色硅胶: 净化压缩空气。

标气 02353: 8 L, 1.0 MPa, 组成见表 1。

收稿日期: 2004-02-22; 修回日期: 2004-11-30

作者简介: 赵惠菊 (1963-), 女, 江西修水人, 高级工程师, Tel: 0792-8494101, E-mail: zhjh168@vip.sina.com

表 1 标气 02353 组成

Table 1 The compositions of standard gas 02353

Component	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₈	iC ₄ H ₈	tC ₄ H ₈ -2	iC ₅ H ₁₂	cC ₄ H ₈ -2	nC ₅ H ₁₂
Content w/ %	11.4	2.12	6.78	3.31	22.2	17.7	8.69	8.49	4.38	5.33	4.27	5.35

* i: iso - ; n: normal ; t: trans - ; c: cis -

1.2 分析条件

通过大量的实验，确定最佳的分析条件：操作模式：恒流；载气流速：20 mL/min，参比气流速：20 mL/min，尾吹气流速：5 mL/min；气体进样定量环管容积：0.25 mL，注射进样量：2 μL，注射进样口温度：230 ；色谱柱温度：50 ，阀室温度：85 ，检测器温度：220 ；峰宽参数：0.2 min，门限参数：7，最小面积参数：80 000 pA · s。

1.3 样品组分预分离切换阀反吹时间的优化

汽油中所含气体组分，是指溶解于汽油中的 C₄ 组分以及比 C₄ 组分沸点低的组分，一般为 C₂~C₄ 气体烃类以及 CO₂、H₂S 气体。油中气分析时，直接将汽油样品注入进样口，样品汽化后进入短的癸二腈柱进行预分离，编制合适的分析运行作业表，在预定时间内由样品组分予分离切换阀反吹出 C₅ 以上的油品组分(C₅+)，然后分离汽油中气体组分。样品组分予分离切换阀反吹时间很重要，它要使 cC₄H₈-2 以前的组分在阀 1 反吹之前都进入长的癸二腈柱，预分离柱上 nC₅ 以后的组分全部被反吹掉，作为一个 C₅+ 组分被检测。使用 2003.10.8 催化裂化装置催化粗汽油进行分析，各组分出峰次序见图 1。

对样品组分予分离阀反吹时间进行优化的结果表明，当该阀反吹时间由 1.45 提前到 1.40 min 时，cC₄H₈-2 组分峰面积百分含量基本未变，而 nC₅H₁₂ 组分仅有微量未被反吹掉，这对 C₅+ 组分峰面积几乎无影响，当阀 1 反吹时间再提前到 1.35 min 时，nC₅H₁₂ 组分全部被反吹掉，但 cC₄H₈-2 组分也被反吹掉近 40%，因而将该阀最佳反吹时间定为 1.40 min。

1.4 C₅+ 混合组分相对重量校正因子的测定

由于无 C₅+ 混合组分相对重量校正因子，对中石化九江分公司 2003.11.8 的催化裂化粗汽油、直馏汽油、催化重整生成油进行分析，以计算 C₅+ 混合组分相对重量校正因子，由于这 3 种汽油馏分的 PONA 烃族组成相差较大，馏程也不同(见表 2)，这 3 种汽油馏分的气体组分含量相差也较大，因而分别计算这 3 种汽油的 C₅+ 混合组分相对重量校正因子，见表 3。

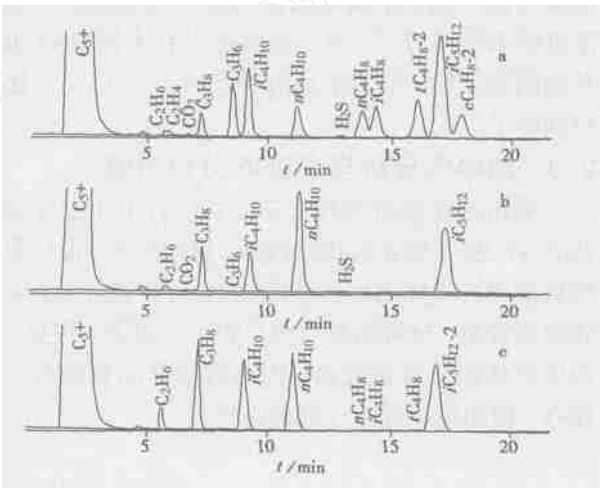


图 1 油样分析色谱图

Fig. 1 Chromatograms of gasoline and naphtha samples
a. catalytic cracking gasoline; b. naphtha; c. catalytic reforming gasoline

表 2 不同种汽油馏分烃族组成

Table 2 Hydrocarbon group contents in gasoline and naphtha

Sample	Hydrocarbon group content w/ %					Boiling range t/
	nP	iP	O	N	A	
catalytic cracking gasoline	11.935	28.864	31.522	8.361	19.318	18 ~ 199
Naphtha	32.575	31.841	0.000	27.372	8.211	28 ~ 160
Catalytic reforming gasoline	12.593	26.295	0.376	1.245	59.491	27 ~ 186

* nP: n - alkane ; iP: iso - alkane ; O: alkene ; N: naphthene ; A: arene

表 3 不同种汽油馏分中 C₅+ 混合组分相对重量校正因子

Table 3 The relative weight calibration factors for the mixed components of C₅+ in gasoline and naphtha

Sample	Content w/ %		f _w (n = 3)	
	C ₅ +	iC ₅ H ₁₂	C ₅ +	iC ₅ H ₁₂
catalytic cracking gasoline	78.021	8.381	1.435	1.212
Naphtha	92.828	3.031	1.455	1.212
Catalytic reforming gasoline	92.454	9.039	1.409	1.212

由表 3 可见, 催化裂化汽油、直馏汽油和重整汽油的 C_5+ 混合组分相对重量校正因子值很接近, 因而取这 3 者的平均值 1.433, 作为汽油馏分中 C_5+ 混合组分的相对重量校正因子。

2 结果与讨论

2.1 C_5+ 组分的线性响应范围考察

一般样品中 C_5+ 组分的含量均大于 80%, 如此高的 C_5+ 组分是否会超出 TCD 的线性响应范围, 为此通过实验进行考察。采用 2003. 11. 12 中石化九江分公司重整装置的重整原料油进行分析 (C_5+ 组分为 99.996%), 分别进样 0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40、1.60、1.80、2.00 μL , 每种进样量下分别进样 3 次, C_5+ 组分的峰面积分析结果取平均值。 C_5+ 组分的含量与其峰面积的线性方程为 $y = 8 \times 10^8 x + 3 \times 10^7$ (y : C_5+ 组分的含量, $w\%$, x : C_5+ 组分的峰面积, $\text{pA} \cdot \text{s}$), 相关系数 $r = 0.9997$ 。在 2 μL 液体注射进样条件下, 不同含量的 C_5+ 组分在 TCD 上仍有很好的线性响应。

2.2 油中气分析方法精密度

采用液体注射进样, 连续测定 2003. 11. 16 中石化九江分公司 催化裂化粗汽油 9 次, 以考察各组分含量 ($w\%$) 的重复性, 相关结果见表 4。

由表 4 可见, 各组分浓度值的重复性较好, 各组分浓度值 RSD 均小于 4.5%, CO_2 和 H_2S 浓度的 RSD 比其它组分高, 是因为它们的浓度比较低, C_4H_8-2 浓度的 RSD 大于 2.5%, 原因是只有大部分 C_4H_8-2 从短的癸二腈上转移, 还有极小部分与 C_5+ 一起被反吹掉了。

2.3 油中气分析与 PONA 分析对照

采用液体注射进样, 分析了中石化九江分公司 2003. 11. 26 催化裂化粗汽油、直馏汽油、催化重整生成油中的气体组分含量 (图 1), 对其进行 PONA 烃族组成分析, 分析结果对照见表 5。由表 5 可见, 汽油中气体组分含量较高, 因而汽油样品要密封冷冻保存, 使用冷冻过的注射器进样。

表 4 各组分含量重现性 ($n = 9$)

Table 4 The concentration reproducibility of various gas components ($n = 9$)

No	Component	Average content w/ %	Extreme deviation w/ %	RSD s/ %
1	C_5+	89.041	0.218	0.083
2	C_2H_6	0.036	0.001	1.251
3	C_2H_4	0.029	0.002	1.900
4	CO_2	0.006	0.001	3.819
5	C_3H_8	0.263	0.009	1.058
6	C_3H_6	0.742	0.026	1.137
7	iC_4H_{10}	1.348	0.043	0.995
8	nC_4H_{10}	0.671	0.020	0.889
9	H_2S	0.039	0.006	4.330
10	nC_4H_8	0.689	0.022	0.898
11	iC_4H_8	0.860	0.027	0.902
12	tC_4H_8-2	1.156	0.029	0.805
13	iC_5H_{12}	4.366	0.250	1.727
14	cC_4H_8-2	0.753	0.092	3.981

表 5 油中气分析与 PONA 分析对照

Table 5 Comparison of the analytical results of gas contents in gasoline and naphtha samples obtained by this method and the PONA analysis

Component	catalytic cracking gasoline			Naphtha			Catalytic reforming gasoline		
	This method	PONA analysis	Relative deviation	This method	PONA analysis	Relative deviation	This method	PONA analysis	Relative deviation
	w/ %	w/ %	$E_r/ \%$	w/ %	w/ %	$E_r/ \%$	w/ %	w/ %	$E_r/ \%$
C_5+	88.993	89.073	0.090	92.565	92.860	0.319	92.402	92.500	0.106
C_2H_6	0.036	-	-	0.036	0.039	8.333	0.171	0.154	-9.941
C_2H_4	0.030	-	-	-	-	-	-	-	-
CO_2	0.006	-	-	0.004	-	-	-	-	-
C_3H_8	0.265	0.280	5.660	0.641	0.666	3.900	1.134	1.117	-1.499
C_3H_6	0.747	0.772	3.347	0.003	-	-	-	-	-
iC_4H_{10}	1.354	1.329	-1.846	0.859	0.836	-2.678	1.424	1.411	-0.913
nC_4H_{10}	0.673	0.659	-2.080	2.725	2.568	-5.761	1.897	1.853	-2.319
H_2S	0.035	-	-	0.021	-	-	-	-	-
nC_4H_8	0.690	-	-	-	-	-	0.004	-	-
iC_4H_8	0.861	1.526	-1.612	-	-	-	0.014	-	-
tC_4H_8-2	1.168	1.101	-5.736	-	-	-	0.006	0.006	0.000
iC_5H_{12}	4.361	4.408	1.078	3.146	3.031	-3.655	2.949	2.960	0.373
cC_4H_8-2	0.781	0.852	9.091	-	-	-	-	-	-
Total	100.00	100.00	-	100.000	100.000	-	100.001	100.001	-

由表 5 可见, 两分析方法得出的各组分含量相对偏差均小于 10%, 这说明油中气分析和汽油 PONA 烃组成分析结果基本一致。在汽油 PONA 烃组成分析中, 由于一般条件下, CO_2 和 H_2S 在氢火焰离子化检测器中, 几乎不产生响应信号, 故不能提供 CO_2 和 H_2S 的含量数据, 且 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 和 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 不能分离开, 它们作为一个合峰被检测, 而油中气分析则能提供 CO_2 、 H_2S 、 $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ 和 $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ 的准确含量数据。另外, 催化裂化汽油 PONA 分析不能提供 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_3H_6 的含量数据, 直馏汽油和重整汽油 PONA 分析也不能提供 C_2H_4 和 C_3H_6 的含量数据, 而油中气分析则能提供 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_3H_6 的准确含量数据, 完成一个汽油样品的 PONA 分析需两个多小时, 因而油中气分析方法比汽油 PONA 烃组成分析方法更准确、更先进。

参考文献:

- [1] The Analytical Chemistry Teaching and Research Section of Chengdu Science and Technology University. Analytical Chemistry Manual (the fourth sub-manual) [M]. Beijing: Chemical Industry Press(成都科学技术大学分析化学教研室. 分析化学手册(第四分册) [M]. 北京: 化学工业出版社), 1984. 724.
- [2] LI Haochun, LU Peizhang. Gas Chromatography[M]. Beijing: Science Press(李浩春, 卢佩章. 气相色谱法[M]. 北京: 科学出版社), 1998. 391.

(上接第 99 页)

参考文献:

- [1] CHEN Xinqian, JIN Youyu. New-Style Pharmacology[M]. Beijing: People's Hygiene Press(陈新谦, 金有豫. 新编药理学[M]. 第十三版, 北京: 人民卫生出版社), 1992. 319.
- [2] GUO Yujiang, LÜ Guoping, CUI Dejian. [J]. Basic Medical Sciences and Clinics(郭英江, 吕国平, 崔德建. [J]. 基础医学与临床), 1997, 12(2): 125 - 129.
- [3] TANG Yi, WANG Shoulu, CHEN Yanzhong. [J]. Chinese Journal of Hospital Pharmacy(汤毅, 王寿禄, 陈燕忠. [J]. 中国医院药学杂志), 1988, 8(4): 30 - 33.
- [4] TZVETANOV S, VATSOVA M, DRENSKA A, et al. [J]. J Chromatogr, B, 1999, 732(1): 251 - 256.
- [5] NNANE I P, DAMANI L A, HUTT A J. [J]. Chromatographia, 1998, 48(11 - 12): 797 - 802.
- [6] WANG Daguo, HUANG Ruobing, CHEN Lin. [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences(王大果, 晃若冰, 陈琳. [J]. 华西药科学杂志), 1999, 14(2): 122 - 123.
- [7] DENG Shuang. [J]. Journal of Instrumental Analysis(邓双. [J]. 分析测试学报), 2001, 20(5): 56 - 58.
- [8] FANGLuqiu, WANG Zhouping, FU Zhifeng, et al. [J]. Journal of Instrumental Analysis(方卢秋, 王周平, 付志锋, 等. [J]. 分析测试学报), 2003, 22(3): 25 - 28.
- [9] LIU Bo, WANGJinzhong, MAN Yong. [J]. Journal of Instrumental Analysis(刘波, 王金中, 满勇. [J]. 分析测试学报), 2003, 22(4): 45 - 47.