

分析测试

多维气相色谱法分析炼厂气

刘俊涛¹, 邹乃忠², 钟思青¹, 王荣伟¹

(1. 中国石化股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208; 2. 北京科络技术研究所, 北京 100083)

〔摘要〕采用多维气相色谱法,用 HP6890 气相色谱仪,用自动阀切换技术和载气切换技术,完成炼厂气的分析。4 根填充柱测定氢气和永久性气体;1 根 HP-PLOT/Al₂O₃ 毛细管柱分离有机烃类。用氢火焰离子化检测器及热导检测器分别检测烃类及无机气体。采用外标面积归一化法进行定量计算。整个系统具有分析结果重复性好、准确度高、省时、操作方便等特点。

〔关键词〕气相色谱;炼厂气;载气切换技术

〔文章编号〕1000-8144(2004)10-0983-04

〔中图分类号〕TE 622.1

〔文献标识码〕A

石油加工过程中产生的炼厂气含有大量可利用的低级烃类和氢气,可提供各种化工原料,但组成十分复杂。多年来人们对炼厂气的分析一直备受重视。先后出现了不同的分析方法,目前具有代表性的方法有四阀五柱全填充柱双热导检测器(TCD)分析方法^[1,2]及三阀四柱 TCD + FID(氢火焰离子化检测器)双检测器分析方法^[3,4]。前者由于采用的是全填充柱,柱效率较低,同时还存在 TCD 检测烃类灵敏度低的缺点。后者由于测量氢气时多采用氮气作载气,氢气检测受到限制,且线性较差。另外 TCD 与毛细管共用并非理想方案。

本工作介绍了一种四阀五柱(填充柱与毛细管柱混装)、TCD + FID 双检测器且带有载气切换系统的新的炼厂气分析方法。该分析方法的特点是:采用 FID + 毛细管柱以及 TCD + 填充柱最佳组合方案,分别完成烃类的分离检测及永久气体和氢气的分离检测,同时采用特有的载气切换系统,使得氢气及永久性气体的检测变得更方便容易。该方法具有快速准确、重复性好、操作方便等优点。

1 实验部分

1.1 仪器

HP-6890 气相色谱仪,配有气动切换阀 4 个、FID 和 TCD 及外置辅助气体控制箱各 1 个,数据用 HP6890 加强型化学工作站(HP 2070A)进行处理,色谱流程见文献^[5],文献^[5]中阀的状态均默认为处于 Off 状态。

1.2 色谱柱及辅助气配置

柱 1 为 Porapak QS 填充柱,φ 3 mm × 0.91 m;柱 2 为 Porapak N 填充柱,φ 3 mm × 1.83 m;柱 3 为

13-X 分子筛填充柱,φ 3 mm × 3 m;柱 4 为 13-X 分子筛填充柱,φ 3 mm × 1.83 m;柱 5 为 HP PLOT/Al₂O₃“S”系列毛细管色谱柱,530 μm × 50 m × 0.8 μm。

辅助气 1 为 H₂,为柱 1 提供反吹气体(HP6890 附加配置);辅助气 2 为分析氢气的柱 4 载气(N₂);辅助气 3 为 TCD 参考气(H₂);辅助气 4 为 TCD 参考气(N₂),辅助气 5 为柱 5 分析烃类时的载气(N₂);辅助气 6 为填充柱系统载气(H₂)。

1.3 色谱条件

程序升温:炉温 50 ℃,停留 3 min,然后以 5 ℃/min 的速率升至 100 ℃,再以 10 ℃/min 的速率升至 180 ℃,停留 3 min;TCD:温度 250 ℃,开始以氮气作载气(用于测量氢气),0.7 min 后用氢气作载气;FID:温度 250 ℃,氢气流量 40 mL/min,空气流量 400 mL/min,补充气体(N₂)25 mL/min;载气流速:毛细管柱为 8.5 mL/min,填充柱系统为 18 mL/min。

运行时间控制程序见表 1。

2 结果与讨论

2.1 分离过程及检测

整个分离分析系统主要分为 3 部分:永久性气体(O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ 等气体)分离分析、氢气分离分析和烃类(C₁ ~ C₅)分离分析。其中永久性气体和氢气采用填充柱系统进行分离, TCD 进行检测;

〔收稿日期〕2004-04-28;〔修改稿日期〕2004-06-30。

〔作者简介〕刘俊涛(1974-),男,河南省淅川县人,硕士生,电话 021-68462197-6317,电邮 liujt73@sohu.com。

表 1 炼厂气分析运行时间控制切换表
Table 1 Runtime control timetable for refinery gas analysis

| Time/min | Source | State | Function |
|----------|---------------|---------------------|--|
| 0 | Back detector | (-)Polarity on | Hydrogen determination |
| 0.02 | Valve 1 | On | Sampling |
| 0.05 | Valve 4 | On | Sampling |
| 0.60 | Signal 2 | Freeze signal valve | Freeze signal 2 integral |
| 0.70 | Valve 2 | On | Carrier gas switching |
| 0.80 | Back detector | (-)Polarity off | Permanent gas determination |
| 1.80 | Valve 3 | On | Enclose permanent gas |
| 2.00 | Valve 1 | Off | Resumed status of valve 1 |
| 2.50 | Valve 4 | Off | Purging C ₃ ⁺ heavy components |
| 2.60 | Signal 2 | Resume signal value | Resume signal 2 integral |
| 6.00 | Valve 3 | Off | Release permanent gas of column 3 |
| 14.00 | Signal 2 | Freeze signal value | Freeze signal 2 integral |
| 15.00 | Valve 3 | On | Bypass the carrier gas |
| 23.95 | Valve 2 | Off | Resumed status of valve 2 |
| 23.95 | Valve 3 | Off | Resumed status of valve 3 |

烃类(C₁~C₅)由毛细管柱完成分离,FID进行检测。具体过程如下:待色谱条件稳定后,启动色谱仪,阀1处于On状态,辅助气3(N₂)通过阀1的一个定量管将试样带入柱4,待试样中氢气与其它组分得到分离,且氢气离开柱4通过TCD,而其它组分还停留在柱4上时,阀2迅速切换至On状态,此时已完成氢气的分离检测,且柱4处于反吹状态。TCD也完成载气及参考气的切换,处于分析永久性气体的待命状态。在阀1切换至On状态时,辅助气1(N₂)通过阀1的另一定量管将试样带入毛细管分流进样口,完成分流后的试样经柱5完成烃类(C₁~C₅)的分离,然后进入FID进行检测。在阀1切换后,阀2也迅速切换至On状态,此时载气6(H₂)经填充柱进样口将第3个定量管内的试样带入预分离柱1,此时柱1、柱2、柱3和TCD处于串联状态。试样中的组分在柱1上进行初步分离且小于C₃的组分均离开柱1后,阀4切换回Off状态,此时C₃及其大于C₃的组分被反吹放空,进入柱2的组分继续进行分离。当O₂,N₂,CH₄,CO进入柱3后,而CO₂进入柱3前,阀3切换至On状态,此时O₂,N₂,CH₄,CO被关在柱3内,CO₂、乙烷及乙烯后续组分经阻尼(Reducer)进入TCD进行检测。待所有组分均离开柱2后,阀3切换至Off状态,此时柱3内的组分O₂,N₂,CH₄,CO依次分离并进入TCD完成检测。整个过程,TCD和FID并行工作,双通道信号由工作站控制同时采集,分析时间仅为24min。

2.2 定性和定量分析

定性分析是在选定的色谱条件下,采用色谱柱标准谱图结合标准气组分对照进行。典型的色谱图

见图1和图2。

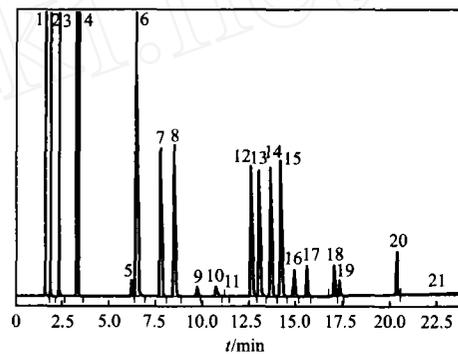


图1 炼厂气色谱图(FID)

Fig.1 Chromatogram of a refinery gas(FID).

1. Methane; 2. Ethane; 3. Ethylene; 4. Propane; 5. Cyclopropane;
6. Propylene; 7. *i*-Butane; 8. *n*-Butane; 9. Propadiene;
10. Acetylene; 11. Tetramethylmethane; 12. *t*-2-Butene;
13. Butene; 14. *i*-Butene; 15. *cis*-2-Butene; 16. *i*-Pantane;
17. *n*-Pantane; 18. 1,3-Butadiene; 19. Methylacetylene;
20. *cis*-2-Pentene; 21. *n*-Pentene

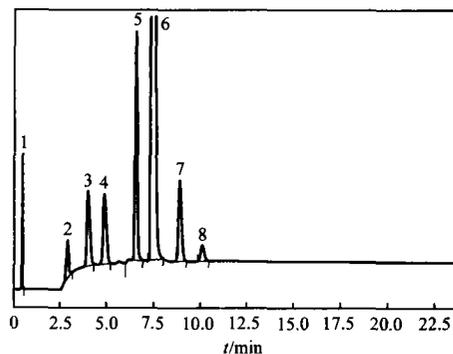


图2 炼厂气色谱图(TCD)

Fig.2 Chromatogram of a refinery gas(TCD).

1. Hydrogene; 2. Carbon dioxide; 3. Ethylene; 4. Ethane;
5. Oxygen; 6. Nitrogen; 7. Methane; 8. Carbon monoxide

定量分析采用外标面积归一法进行。完整的校正因子是通过实验室两种标气进行外标完成的。标气 1 由广州佛山市科的气体化工有限公司提供,其体积组成为:氢气 2.14%、甲烷 2.13%、乙烷 3.66%、乙烯 4.60%、丙烷 4.88%、环丙烷 0.100%、丙烯 8.18%、异丁烷 0.201%、正丁烷 2.37%、丙二烯 0.104%、乙炔 0.101%、反-2-丁烯 1.75%、1-丁烯 1.14%、异丁烯 2.30%、顺-2-丁烯 0.41%、异戊烷 0.947%、正戊烷 0.095 7%、1,3-丁二烯 0.104%、甲基乙炔 0.105%、正戊烯 0.100%、其余为氮气。标气 2 由上海测试技术研究所提供,其

组成见表 3。确定校正因子的具体过程为:在确定的色谱条件下,用已知组分含量的两种标准气体分别进样,分析结束后,通过调用化学工作站定制校正表菜单,将 TCD 和 FID 上检测到的面积信号调出,并分别输入相对含量,得到各组分的校正因子。

2.3 精密度与准确度实验

在上述确定的色谱条件下,采用同一试样(两种标气混合配置而成)连续进样,考察本方法的精密度,6 次平行测定的结果见表 2。由表 2 可以看出,相对标准偏差不大于 3%,可见本方法重复性好、精密度高。

表 2 组分体积组成的重复性实验结果
Table 2 Repetition results of contents of all components

| Components | Determination result, % | | | | | | Average, % | SD | RSD, % |
|-----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| Hydrogene | 1.09 | 1.09 | 1.10 | 1.10 | 1.15 | 1.07 | 1.10 | 0.02 | 2.23 |
| Ethane | 2.10 | 2.10 | 2.12 | 2.12 | 2.21 | 2.07 | 2.12 | 0.04 | 2.06 |
| Ethylene | 2.60 | 2.61 | 2.63 | 2.63 | 2.74 | 2.56 | 2.63 | 0.06 | 2.10 |
| Carbon dioxide | 1.25 | 1.27 | 1.26 | 1.25 | 1.34 | 1.27 | 1.27 | 0.03 | 2.43 |
| Propane | 2.67 | 2.67 | 2.70 | 2.70 | 2.81 | 2.63 | 2.70 | 0.06 | 2.07 |
| Cyclopropane | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| Propylene | 4.01 | 4.01 | 4.05 | 4.05 | 4.05 | 3.94 | 4.02 | 0.04 | 0.98 |
| Oxygen | 3.11 | 3.19 | 3.12 | 3.06 | 2.98 | 3.13 | 3.10 | 0.07 | 2.10 |
| Nitrogen | 77.77 | 77.68 | 77.58 | 77.64 | 77.12 | 77.99 | 77.63 | 0.26 | 0.34 |
| <i>i</i> -Butane | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.1 | 0.10 | 0.00 | 3.67 |
| <i>n</i> -Butane | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 0.99 | 1.03 | 0.96 | 0.99 | 0.02 | 2.14 |
| Methane | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.30 | 1.35 | 1.31 | 1.31 | 0.02 | 1.39 |
| Propadiene | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Carbon monoxide | 0.37 | 0.35 | 0.36 | 0.37 | 0.37 | 0.36 | 0.36 | 0.01 | 2.05 |
| Acetylene | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Tetramethylmerthane | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| <i>t</i> -2-Butene | 0.54 | 0.54 | 0.55 | 0.55 | 0.57 | 0.53 | 0.55 | 0.01 | 2.28 |
| Butene | 0.43 | 0.43 | 0.44 | 0.44 | 0.46 | 0.42 | 0.44 | 0.01 | 2.86 |
| <i>i</i> -Butene | 0.91 | 0.91 | 0.92 | 0.92 | 0.94 | 0.89 | 0.92 | 0.02 | 1.64 |
| <i>cis</i> -2-Butne | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.00 | 0.00 |
| <i>i</i> -Pantane | 0.33 | 0.33 | 0.34 | 0.34 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | 0.00 | 1.41 |
| <i>n</i> -Pantane | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.00 |
| 1,3-Butadiene | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Methylacetylene | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| <i>cis</i> -2-Pentene | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.00 |

表 3 标样体积组成准确度实验结果
Table 3 Accuracy results of contents of standard component samples

| Components | Standard sample, % | Determination result, % | | | Average, % | Relative error, % |
|-----------------|--------------------|-------------------------|-------|-------|------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| Hydrogene | 3.07 | 3.11 | 3.06 | 3.16 | 3.11 | 1.30 |
| Ethane | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 |
| Ethylene | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.09 | -3.70 |
| Carbon dioxide | 4.10 | 4.45 | 4.14 | 3.91 | 4.17 | 1.63 |
| Propane | 0.29 | 0.28 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | -1.15 |
| Propylene | 0.35 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | 0.34 | -2.86 |
| Oxygen | 3.21 | 3.29 | 3.35 | 3.25 | 3.30 | 2.70 |
| Nitrogen | 87.60 | 87.18 | 87.50 | 87.73 | 87.47 | -0.15 |
| Carbon monoxide | 1.26 | 1.24 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | -3.70 |

采用该方法对实验室两种标样分别进行分析,考察方法的准确度,多次平行进样的结果表明,该方法的准确度高、误差小。表 3 是标样 2 连续 3 次进样的结果。

3 结论

(1) 自动载气切换技术的采用,使得测试氢气时用氮气作载气,测试永久性气体(O₂, N₂, CO, CO₂)时用氢气作载气,彻底解决了现有多维色谱技术分析炼厂气时,因测试永久气体而不得不牺牲氢气检测灵敏度高的矛盾。拓宽了氢气的测试范围,提高了测试的准确度。

(2) 本方法采用 HP-PLOT/Al₂O₃ 毛细管柱分离有机烃类, FID 检测。同时组合填充柱系统分离氢气和永久性气体, TCD 检测,使得试样的分离和

检测均取得满意的效果。

(3) 多维气相色谱法省时快捷,分析结果重复性好,准确度高,实用性强。不但可以分析组成复杂的炼厂气,同时可以分析烟气、制氢过程气、液化气或与炼厂气相似组分的试样。

参 考 文 献

- 1 陈官容. 用 HP6890 气相色谱仪分析炼厂气含量. 南炼科技, 2000, 7(4): 50~53
- 2 李文辉. 多维气相色谱法测定催化裂化气体组成. 分析化学, 2001, 29(6): 738
- 3 刘嘉敏, 赵盛伟, 于世建等. 毛细管多维气相色谱法分析炼厂气. 分析化学, 2000, 28(10): 1 263~1 266
- 4 王春晓, 闫荣广. 多维毛细管柱气相色谱法分析炼厂气. 安庆石化, 2001, 23(1): 59~60
- 5 Zou Naizhong. A New Approach to Petroleum Gas Analysis by Multi-dimensional Gas Chromatography. *Separate Times*, 2003, 16(1): 7~9

Determination of the Refinery Gases by Multi-Dimensional Gas Chromatography

Liu Juntao¹, Zou Naizhong², Zhong Siqing¹, Wang Rongwei¹

(1. SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China;

2. Beijing Research Institute of Science and Network Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] A method for analyzing refinery gases by multi-dimensional gas chromatography was described. The work was performed on model HP6890 gas chromatography by virtue of automatic switching valve and switching carrier gas technique. The system included four packed columns and a HP-PLOT/Al₂O₃ capillary column. Hydrogen flame detector and thermal conductivity detector were used to detect gaseous hydrocarbons and inorganic gaseous respectively. External standard-area normalization was used in quantitative calculation to obtain better accuracy. The method was highly reproducible, precise, time-saving and easy to operate.

[Keywords] gas chromatography; refinery gases; carrier gases switching technique

(编辑 李明辉)

·最新专利文摘·

溶胶-凝胶法制备三效尾气催化剂的方法

该发明涉及一种用溶胶-凝胶法制备三效尾气催化剂的方法。取 Al, Ce, La, Ba 的可溶性盐用水溶解, 得到混合溶液; 在搅拌条件下将柠檬酸酒精溶液作为络合剂缓慢加入到混合溶液中, 至溶胶化; 将所述溶胶干燥, 再焙烧得到载体材料; 将 Pt 和 Rh 的可溶性盐溶液真空浸渍在载体上, 经干燥、氢气还原, 即得贵金属催化剂粉末。利用该方法制备的三效催化剂具有良好的抗高温烧结能力, 可以确保催化剂在高温使用状态下具有足够长的寿命, 同时成本低、周期短、无污染。/CN 1 502 410, 2004-06-09

一种粘合剂的制备方法

该发明涉及废纸纸浆制造模压纸板的一种粘合剂的制备方法, 包括以下步骤: 将醇基为 C₄~C₈ 的丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、阳离子反应型乳化剂、去离子水、双氧水, 按照种子乳液聚合法进行乳液聚合得到阳离子型丙烯酸酯-醋酸乙烯酯共聚乳液。将该乳液与阳离子型聚酰胺环氧氯丙烷按一定质量比进行混合配制得粘合剂胶乳。该粘合剂具有高机械强度、高防水性和废水中残留物少等优点, 应用该粘合剂制得的纸浆模压板材可以广泛用于包装、装饰材料、家具面板等领域。/CN 1 10 094, 2004-07-07