

用 BID-2010Plus 分析扩充炼厂气

GC-060

摘要: 本文利用岛津公司 GC-2010Plus 气相色谱仪, 结合全新开发的通用型 BID-2010Plus 检测器, 10 min 内完成扩充炼厂气 C₁-C₁₃ 的分析。采用四阀七柱系统, Rt-Q PLOT 和 Rt-MS-5A 毛细管柱分析永久性气体, BID-2010Plus 进行检测; Rt-Al₂O₃ 分析有机烃类 C₁-C₅, C₆₊, FID1 检测; Rtx-1 分析烃类 C₆-C₁₃, FID2 检测。该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1%, 检出限低, 硫化氢及其他组分 LOD 小于 10 ppm, 适合扩充炼厂气的快速分析。本系统包含岛津热值软件。

关键词: GC-2010Plus Tracera 气相色谱仪炼厂气 BID-2010Plus 热值软件

炼厂气是石油加工过程中的副产物, 含有大量可利用的低级烃类和永久性气体, 可用作各种化工产品的原材料。原产地不同, 炼厂气的组成、浓度范围差异很大。依据 GPA-2286 标准, 增加了对炼厂气中微量重烃 C₆-C₁₃ 进行检测分析。

岛津公司最新开发通用型 BID 检测器, 即介质阻挡放电氦等离子体检测器 (Barrier Discharge Ionization

Detector)。利用高纯 He 气在绝缘介质上产生氦等离子体, 放出高能光子能量 (17.7eV), 可以离子化并测定除 Ne 和载气 He 外的全部化合物, 是下一代通用型检测器。

本文介绍了 Tracera-ERGA 系统, 采用四阀七柱、BID-2010Plus + FID 检测器三通道快速分析炼厂气方法。该方法的优点是速度快, 10 min 完成永久性气体和烃类化合物分析; 灵敏度高, 采用 BID 检测器; 重复性好, 采用第三代 AFC&APC。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010Plus Tracera 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱 1: Porapak-N 1 m 80/100 目

色谱柱 2: Porapak-N 1 m 80/100 目

色谱柱 3: OV-1 1 m 80/100 目

色谱柱 4: Rtx-MS-5A, 30 m × 0.53 mm × 50 μm

色谱柱 5: Rt-Q PLOT, 30 m × 0.53 mm × 20 μm

色谱柱 6: Rt-Al₂O₃ PLOT, 30 m × 0.53 mm × 10 μm

色谱柱 7: Rtx-1, 30 m × 0.32 mm × 5 μm

柱温程序: 65°C (1 min) _ 10°C /min _ 150°C (6 min)

进样口温度: 100°C

进样方式: 分流进样 (分流比: 3:1)

载气: 高纯氦气

载气控制方式: 恒压力, 10 mL/min

BID 检测器温度: 200°C

FID1 检测器温度: 200°C

FID2 检测器温度: 200°C

结果讨论

2.1 流路图

两通道、三阀、在线自动进样系统 (如图 1 所示流程图): 第一个十通阀用于分析 CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ 和 H₂S, H₂O 和 C₃₊ 反吹放空; 第二个十通阀用于分析 H₂, O₂, N₂, CH₄ 和 CO, CO₂ 和 H₂O 反吹放空; 第三个十通阀用于分析永久性气体 C₁-C₅ 和 C₆₊; 第四个流通阀用于分析 C₆-C₁₃。保留时间如表 1, 表 2 和表 3 所示。

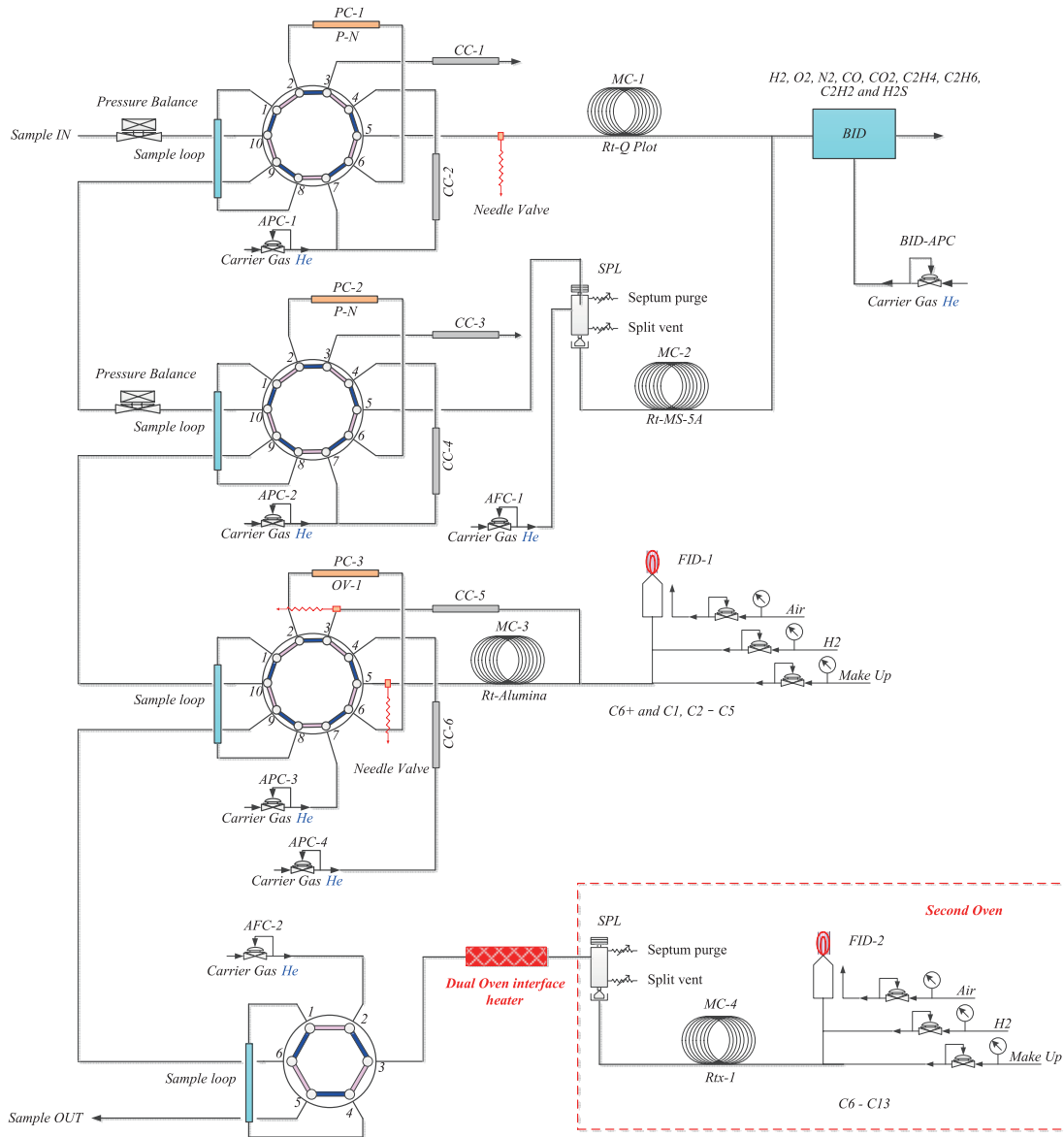


图1 Tracera-ERGA流路图

2.2 色谱图

使用江苏省计量科学研究院提供的标准炼厂气，参考上述条件，得到的色谱图如下。从图2可知，永久性气体包含H₂S在5 min内完成分析，分离度良好。从图3可知，碳烃化合物5.6 min内完成分析，分离良好。从图4可知，C₆-C₁₃分离良好，且10 min内完成分析。

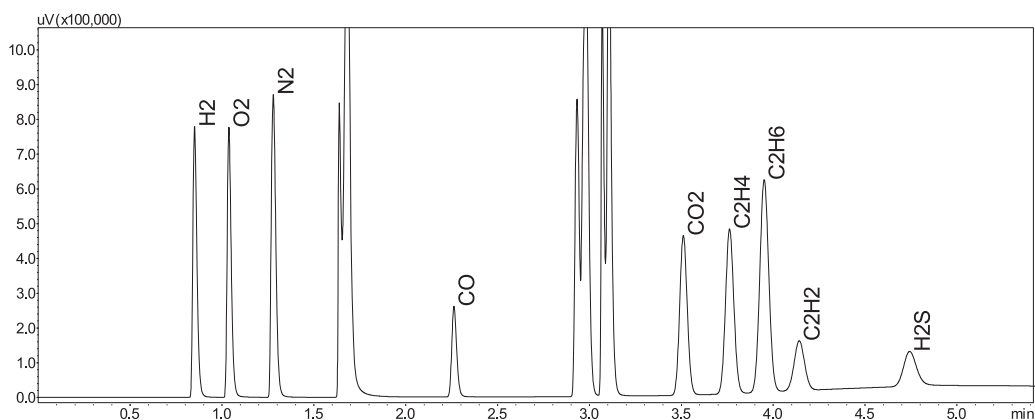


图2 炼厂气色谱图(BID)

表1 组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	CAS号	保留时间(min)
1	H ₂	1333 - 74 - 0	0.851
2	O ₂	7782 - 44 - 7	1.038
3	N ₂	7727 - 37 - 9	1.279
4	CO	630 - 08 - 0	2.263
5	CO ₂	124 - 38 - 9	3.511
6	C ₂ H ₄	74 - 85 - 1	3.762
7	C ₂ H ₆	74 - 84 - 0	3.951
8	C ₂ H ₂	74 - 86 - 2	4.142
9	H ₂ S	7783 - 6 - 4	4.743

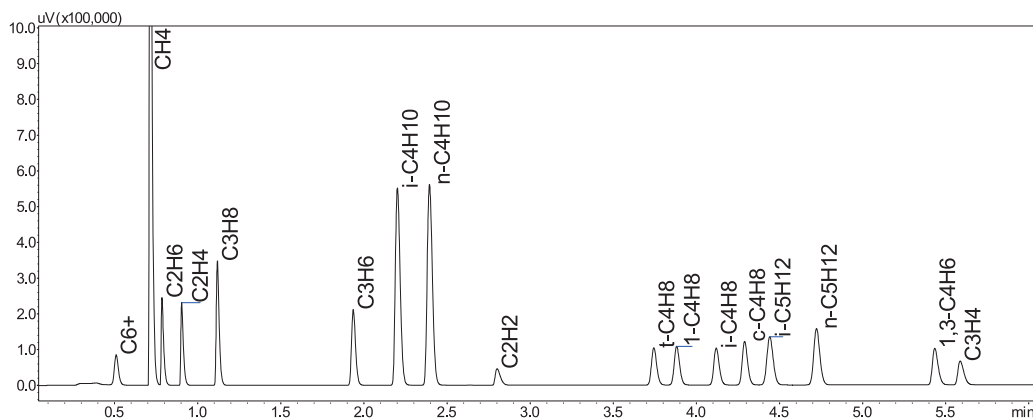


图3 炼厂气色谱图(FID1)

表2 烃类C₁-C₆组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	CAS号	保留时间(min)
1	C6+	-	0.509
2	CH ₄	74 - 82 - 8	0.715
3	C ₂ H ₆	74 - 84 - 0	0.785
4	C ₂ H ₄	74 - 85 - 1	0.904
5	C ₃ H ₈	74 - 98 - 6	1.119
6	C ₃ H ₆	115 - 07 - 1	1.936
7	i-C ₄ H ₁₀	75 - 28 - 5	2.201
8	n-C ₄ H ₁₀	106 - 97 - 8	2.394
9	C ₂ H ₂	74 - 86 - 2	2.801
10	t-C ₄ H ₈	624 - 64 - 6	3.744
11	1-C ₄ H ₈	106 - 98 - 9	3.881
12	i-C ₄ H ₈	115 - 11 - 7	4.119
13	c-C ₄ H ₈	590 - 18 - 1	4.29
14	i-C ₅ H ₁₂	78 - 78 - 4	4.442
15	n-C ₅ H ₁₂	109 - 66 - 0	4.723
16	1,3-C ₄ H ₆	106 - 99 - 0	5.434
17	C ₃ H ₄	74 - 99 - 7	5.587

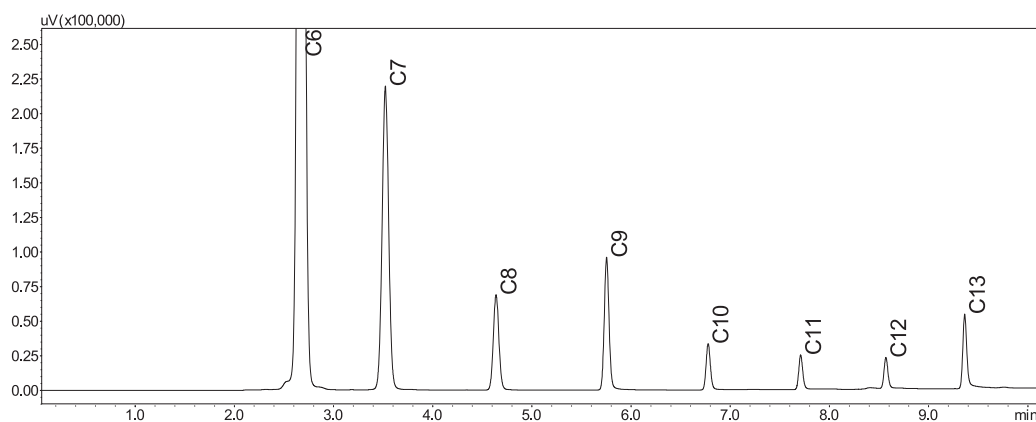


图4 炼厂气色谱图(FID2)

表3 烃类C₆-C₁₃组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	CAS号	保留时间(min)
1	C ₆ H ₁₄	107 - 83 - 5	2.672
2	C ₇ H ₁₆	142 - 82 - 5	3.523
3	C ₈ H ₁₈	111 - 65 - 9	4.639
4	C ₉ H ₂₀	921 - 47 - 1	5.753
5	C ₁₀ H ₂₂	1072 - 16 - 8	6.777
6	C ₁₁ H ₂₄	17302 - 28 - 2	7.709
7	C ₁₂ H ₂₆	1632 - 71 - 9	8.569
8	C ₁₃ H ₂₈	17312 - 77 - 5	9.363

2.3 检出限及重复性

使用标准炼厂气，依据上述条件，分流比为 3:1，以 3 倍信噪比计算检出限，无机气体 (BID) 各组分检出限见表 1；分流比为 22:1，以 3 倍信噪比计算检出限，有机气体 (FID1) 各组分检出限见表 2；分流比为 20:1，以 3 倍信噪比计算检出限，有机气体 (FID2) 各组分检出限见表 2；重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 0.5%。

表4 炼厂气峰面积重复性及最低检测限(BID)(n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD (ppm)
1	H ₂	1221080	1217638	1220585	1221434	1219877	1221352	1220328	0.12	6.12
2	O ₂	1201943	1201078	1203779	1201378	1199380	1203229	1201798	0.13	1.85
3	N ₂	1514715	1511981	1517955	1514142	1514211	1518090	1515182	0.16	3.39
4	CO	486535	487959	489768	487103	487895	488835	488016	0.24	1.15
5	CO ₂	1334791	1337904	1338552	1336785	1331065	1326637	1334289	0.35	1.24
6	C ₂ H ₄	1510314	1513120	1514393	1512294	1504769	1499412	1509050	0.38	0.61
7	C ₂ H ₆	2109195	2114540	2115465	2112086	2102367	2095589	2108207	0.37	0.47
8	C ₂ H ₂	576087	576805	576730	576121	573434	571868	575174	0.35	1.03
9	H ₂ S	512847	508727	510989	511634	508666	511887	510792	0.34	1.51

表5 炼厂气峰面积重复性及最低检测限(FID1)(n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD (ppm)
1	C ₆ +	158635	159528	157812	158950	157935	159468	158721	0.46	0.78
2	CH ₄	2260978	2263842	2260462	2257665	2259217	2260266	2260405	0.09	15.24
3	C ₂ H ₆	250953	252296	250088	250690	250620	251215	250977	0.30	2.62
4	C ₂ H ₄	246691	248406	245741	246742	246307	247263	246858	0.37	2.63
5	C ₃ H ₈	422193	423686	420984	420729	421473	422789	421976	0.27	1.87
6	C ₃ H ₆	359603	360636	358828	358030	359391	359498	359331	0.24	2.85
7	i-C ₄ H ₁₀	1122725	1124390	1121285	1116596	1120435	1122212	1121274	0.24	2.15
8	n-C ₄ H ₁₀	1215908	1215589	1213446	1207766	1213136	1214267	1213352	0.24	2.14
9	C ₂ H ₂	100365	100322	99905	99464	99998	99892	99991	0.33	6.66
10	t-C ₄ H ₈	230623	230484	229812	228829	229949	230079	229963	0.28	2.69
11	1-C ₄ H ₈	245654	245826	245177	244002	245320	245292	245212	0.26	2.78
12	i-C ₄ H ₈	235678	235537	234706	233834	235066	235184	235001	0.28	2.93
13	c-C ₄ H ₈	275596	274932	274172	273547	274261	274654	274527	0.26	2.51
14	i-C ₅ H ₁₂	360506	360475	359229	358347	358743	358699	359333	0.26	2.24
15	n-C ₅ H ₁₂	409180	408223	408125	406197	407397	407559	407780	0.24	1.93
16	1,3-C ₄ H ₆	245078	244855	244317	243179	244158	244869	244409	0.29	2.97
17	C ₃ H ₄	166867	166934	166314	165446	166053	166660	166379	0.34	4.79

表6 炼厂气面积重复性及最低检测限(FID2)(n=6)

No.	组分名	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%	LOD (ppm)
1	C ₆ H ₁₄	5546550	5553548	5535946	5541872	5546550	5546550	5545169	0.11	2.78
2	C ₇ H ₁₆	1018848	1028846	1023021	1019161	1028345	1028345	1024428	0.46	1.24
3	C ₈ H ₁₈	271844	272315	273850	274521	273765	275368	273611	0.48	2.83
4	C ₉ H ₂₀	330625	331098	330956	330576	331289	331963	331084	0.15	1.93
5	C ₁₀ H ₂₂	102720	103219	102187	103165	102267	102980	102756	0.43	1.54
6	C ₁₁ H ₂₄	71138	71563	71765	71237	71986	71683	71562	0.45	2.73
7	C ₁₂ H ₂₆	62221	62976	62367	62843	62356	62667	62572	0.48	3.13
8	C ₁₃ H ₂₈	163457	162980	162789	163126	163583	162891	163138	0.20	3.76

结论

采用岛津公司的 Tracera-ERGA 气相色谱仪器，具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点，可以快速地、有效的用于炼厂气的定性、定量分析。结合岛津热值计算软件，可以自动计算炼厂气中的热值、分子重量、相对密度、沃泊指数等参数。同时，岛津公司能根据用户的要求，提供单炉箱扩充炼厂气分析仪器和其他不同配置的炼厂气分析仪器。