

炼厂气快速分析—岛津双柱箱四阀八柱系统的应用

GC-189

摘要：本文采用岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了双柱箱四阀八柱系统，并应用于炼厂气及类似组成样品分析的方法。该方法采用十通阀和十四通阀同步进样，三个通道同时分析，灵敏度高，TCD 检测器分析永久性气体与硫化氢的检出限 < 20 ppm；FID 检测器分析烃类检出限 < 0.3 ppm，方法重复性良好，所有组分峰面积 RSD < 0.8%，完成分析包括硫化氢在内所有组分的时间 13 min 以内。该系统可用于石化炼厂气快速分析，亦可用于煤热解、焦油加氢等工艺类似气体以及天然气组成分析。

关键词：气相色谱 双柱箱 十四通阀 炼厂气 快速分析

传统的炼厂气概念是指石油炼制过程中产生的一种复杂的多种气体混合物。炼厂气不仅是副产气体，更是作为进一步深度加工的宝贵原料。泛化的炼厂气不仅来源于原油加工过程中的加氢裂化、催化裂化、重整、加氢精制，也来源于煤炭热解、加氢热解、催化热裂化、焦油加氢、煤基油品精制等过程。虽然来源和组成非常复杂，但典型的炼厂气通常都含有烃类、永久性气体和硫化物等。

采用单通道色谱系统很难实现炼厂气分离，随着以多阀多柱为基础的多通道色谱技术发展，比如四阀五柱和五阀七柱的多检测器组合系统，分析效率和检出限都有较大幅度提升，但也使操作维护变得复杂，

实际样品组成往往复杂多变，单柱温箱中色谱柱使用温度的限制使系统表现出适用性不强，容易造成分子筛吃氧等问题。

本文利用岛津 GC-2030 气相色谱仪，建立了双柱箱四阀八柱系统并应用于炼厂气及类似组成样品的分析方法。该方法采用两个柱温箱，克服了填充柱和毛细柱使用温度不同的限制，十通阀和十四通阀同步进样，可在三个通道同时分析，分离包含硫化氢在内的组分整体时间 13min 以内。该分析系统灵敏度高，重复性好，可用于石化炼厂气快速分析，亦可用于煤热解、焦油加氢等工艺类似气体以及天然气组成分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2030 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样口管路与一个十通阀和一个十四通阀串联相连接，通过两个阀切换进样。载气把 3 个定量环中的样品分别带到三根预柱预分离，永久性气体经过 PN 预柱分离后，H₂S 之后的重组分被反吹，CO₂ 和乙烯、乙烷、乙炔等 C₂ 组分在 PN 色谱柱上完全分离，O₂、N₂、CH₄、CO 通过六通阀切换至 13X 分子筛色谱柱全分离后，均被 TCD1 检测；He 和 H₂ 在另一个通道上使用氮气做载气进行分析，同样的样品先经过 PN 预柱，除需要检测的组分外，其余组分全部被反吹，He 和 H₂ 经过 5A 分子筛色谱柱完全分离后被 TCD2 检测；样品中的所有烃类组分在第三个通道使用 FID 检测分析，C₆₊ 通过六通阀上预柱流向切换被反吹直接进入 FID，其余烃类组分经过氧化铝毛细管柱分离后再进入 FID 检测器。毛细管色谱柱和 PN 柱安装在柱温箱 1 中，13X 分子筛柱安装在柱温箱 2 中。

1.3 分析条件

柱箱 1 升温程序: 60°C (2 min) → 10°C /min → 160°C (6 min)	定量环: 1 mL
柱箱 2 温度: 60°C	阀箱温度: 60°C
FID 温度: 200°C	色谱柱:
分流比: 20:1	P-N 80/100 mesh 1.0M*3
TCD1 温度: 170°C 90 mA	MS-13X 80/100 mesh 3.0M*2
TCD2 温度: 170°C 50 mA	Rtx-1 5M×0.32 mm×5 um
进样方式: 阀进样	ShimCap-PLOT Al S 50M×0.32 mm×8 um

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气, 标气 1 组成与浓度列于表 1。

表 1 标气 1 组分浓度

No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)	No.	中文名称	浓度 (μmol/mol)
1	正己烷	100.31	13	异戊烷	99.45
2	乙烷	502.59	14	正戊烷	101.03
3	乙烯	499.42	15	1,3- 丁二烯	99.45
4	丙烷	100.08	16	丙炔	99.97
5	丙烯	100.57	No.	中文名称	浓度 (mol/mol%)
6	异丁烷	105.65	17	氦气	2.03
7	正丁烷	100.41	18	氢气	15.03
8	乙炔	497.91	19	氧气	2.01
9	反 -2- 丁烯	97.87	20	氮气	10
10	正丁烯	98.05	21	一氧化碳	0.999
11	异丁烯	101.49	22	二氧化碳	2.02
12	顺 -2- 丁烯	97.33	23	甲烷	平衡气

标气 2 组成为 (mol/mol): H₂S 0.302%, 氢气平衡

采用外标法制作标准曲线。

2.2 样品制备

使用气袋或钢瓶采样后, 打开阀门并与分析系统进样口连接, 按程序进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析标准气体, 一次进样, 即可实现样品中所有烃类组分由 PLOT Al₂O₃ 毛细管色谱柱分离并经 FID 检测, 通过阀切换实现反吹 C₆₊ 合峰; 样品中的永久性气体 O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂ 轻烃和 H₂S 使用氢气作为载气分离由 TCD1 进行检测; He 和 H₂ 使用氮气作为载气由 TCD2 进行检测, 使用 TCD 分析永久性气体和轻烃。各通道分离样品的色谱图如图 1~4 所示, 各组分保留时间列于表 2~4 中。

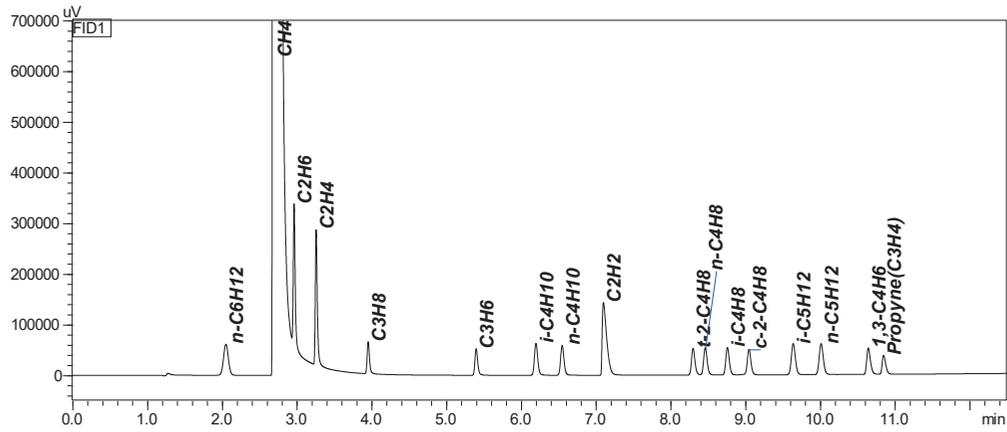


图 1 FID 通道色谱图

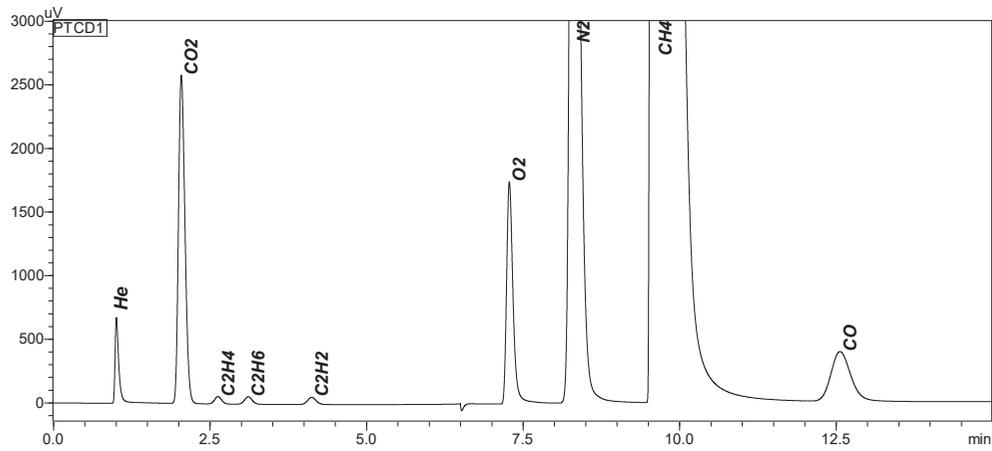


图 2 TCD1 通道色谱图

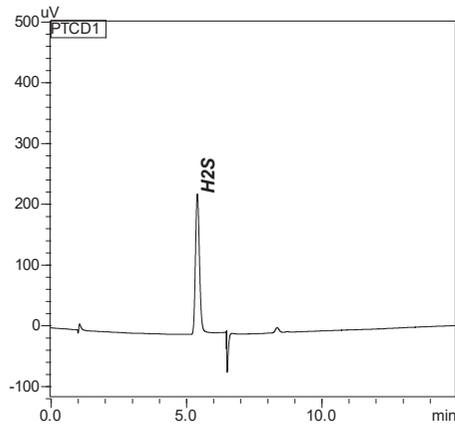


图 3 TCD1 通道硫化氢色谱图

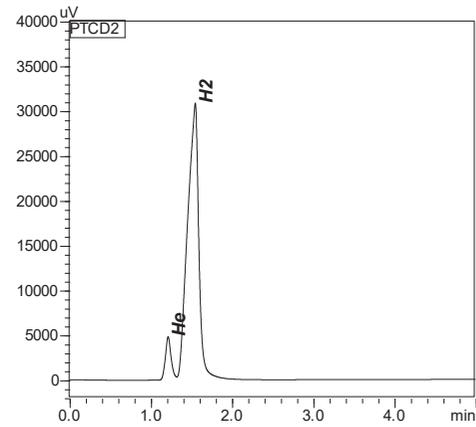


图 4 TCD2 通道色谱图

表 2 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (FID)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	正己烷	n-Hexane	110-54-3	2.053
2	甲烷	Methane	74-82-8	2.696
3	乙烷	Ethane	74-84-0	2.965
4	乙烯	Ethylene	74-85-1	3.260
5	丙烷	Propane	74-98-6	3.956
6	丙烯	Propene	115-07-1	5.400
7	异丁烷	Isobutane	75-28-5	6.200
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	6.551
9	乙炔	Acetylene	74-86-2	7.103
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	8.302
11	正丁烯	1-Butene	106-98-9	8.465
12	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	8.761
13	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	9.050
14	异戊烷	Isopentane	78-78-4	9.641
15	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	10.014
16	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	10.645
17	丙炔	Propyne	74-99-7	10.850

表 3 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD1)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	2.047
2	乙烯	Ethylene	74-85-1	2.631
3	乙烷	Ethane	74-84-0	3.115
4	乙炔	Acetylene	74-86-2	4.129
5	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	5.425
6	氧气	Oxygen	7782-44-7	7.286
7	氮气	Nitrogen	7727-37-9	8.309
8	甲烷	Methane	74-82-8	9.618
9	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	12.567

表 4 气体组分名称、CAS 号以及保留时间 (TCD2)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	氦气	Helium	7440-59-7	1.215
2	氢气	Hydrogen	1333-74-0	1.550

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 6 次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 5~7 中。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 5~7 所示。

表 5 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限 (FID)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	正己烷	0.185	0.137
2	甲烷	0.147	0.309
3	乙烷	0.336	0.157
4	乙烯	0.214	0.158
5	丙烷	0.174	0.133
6	丙烯	0.218	0.161
7	异丁烷	0.163	0.141
8	正丁烷	0.189	0.143
9	乙炔	0.181	0.292
10	反丁烯	0.179	0.156
11	正丁烯	0.358	0.153
12	异丁烯	0.133	0.157
13	顺丁烯	0.292	0.162
14	异戊烷	0.142	0.136
15	正戊烷	0.167	0.139
16	1,3- 丁二烯	0.137	0.161
17	丙炔	0.639	0.229

表 6 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限 (TCD1)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	二氧化碳	0.017	5.58
2	乙烯	0.296	6.06
3	乙烷	0.427	6.09
4	乙炔	0.752	6.26
5	硫化氢	0.738	7.68
6	氧气	0.722	8.14
7	氮气	0.196	9.50
8	甲烷	0.039	22.6
9	一氧化碳	0.160	18.2

表 7 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限 (TCD2)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	氦气	0.013	5.59
2	氢气	0.012	6.48

■ 结论

本文利用岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了双柱箱四阀八柱系统，并成功应用于炼厂气及类似样品的组成分析测定。该方法采用十通阀和十四通阀一次同步进样，在两个 TCD 和一个 FID 上同时分析检测，13 min 以内可完成包括硫化氢的全部组分分析。该方法灵敏度高，TCD 检测器分析永久性气体和硫化氢的检出限 < 20 ppm；FID 检测器分析甲烷检出限 < 0.3 ppm，系统稳定可靠，结果重复性良好，所有组分峰面积 RSD < 0.8%。双柱箱的应用不仅解决了不同色谱柱使用温度的限制，方便了色谱柱老化，更使得该方法应用的灵活和适用性增强，可用于石油化工炼厂气快速分析，亦可用于煤化工中煤热解、焦油加氢等工艺类似气体，以及天然气生产加工过程的气体组成分析。

岛津应用云

