

气相色谱法 6 分钟内完成含硫化氢的炼厂气分析

GC-204

摘要：本文采用岛津 GC-2014 气相色谱仪，建立了在 6 min 内可分析包含硫化氢在内的炼厂气组分的快速分析方法。该方法由四阀八柱系统构成，对重烃反吹合峰，三个检测器同时检测，TCD1 分析永久性气体与硫化氢，检出限 < 100 ppm；TCD2 分析氢气，检出限 < 20 ppm；FID 分析烃类，检出限 < 5 ppm。该方法重复性良好，所有组分峰面积 RSD < 1%，可用于石油化工、煤化工工艺过程相似组成气体及天然气分析。

关键词：气相色谱 快速分析 炼厂气 四阀八柱 三检测器

炼厂气是石油炼制过程中产生的一种复杂的气体混合物，往往含有烃类、永久性气体和硫化物等，随工艺来源不同各组分含量存在较大差异。在当前双碳背景下，为了准确反应工艺过程状态变化，同时更充分的提取利用炼厂气资源，减少排放造成的污染和浪费，对炼厂气及过程气体的分析时间和精度要求不断提高。

通常采用多阀多柱为基础的多通道色谱技术进行炼厂气分析，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，但常规快速方法包括硫化氢分析时分析周期基本在 8~12 min 左右，更快速准确的分析一直是客户追求的目标。

本文利用岛津 GC-2014 气相色谱仪，建立了在 6min 内可分析包含硫化氢在内的炼厂气组分的快速分析方法。该方法由四阀八柱系统构成，对重烃反吹合峰，三个检测器同时检测，方法灵敏度高，重复性好，不仅可用于石油化工炼厂气快速分析，亦可用煤化工及相关工艺过程气及天然气的分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2014 气相色谱仪

1.2 测定原理

气体样品通过进样口管路与三个十通阀串联，使用阀切换进样。载气把 4 个定量环中的样品分别带到四根预柱进行预分离。永久性气体经过 PN 预柱分离后，使用两根毛细管柱同时分析，在 Rt-Q-BOND PLOT 毛细管色谱柱上，H₂S 之后的重组分被反吹，CO₂ 和乙烯、乙烷、乙炔等 C₂ 组分和 H₂S 完全分离，在 Rt-MSieve 5A PLOT 毛细管色谱柱上，CO₂ 及之后的组分被反吹，O₂、N₂、CH₄、CO 被全分离后，被 TCD1 两个流路分别检测，通过检测器极性转换实现一张谱图分析。He 和 H₂ 使用氮气做载气在一个单独通道上进行分析，与烃类组分共用一个十通阀同时进样，样品先经过 PN 预柱，通过控制 APC-3 和 APC-4 的压力大小并配合 PB 阀同步打开实现空气以后组分的反吹，He 和 H₂ 经过 5A 分子筛填充柱完全分离后被 TCD2 检测。样品中所有烃类组分在使用 FID 检测分析，进样口样品先经过分流不分流进样口，到达 OV-1 预柱，C₆ 以下烃类组分进入氧化铝毛细管色谱柱后，通过六通阀切换，预柱流向切换 C₆+ 被反吹合峰直接进入 FID，其余组分分离后再进入 FID 检测。

1.3 分析条件

柱箱升温程序：60°C (0.5 min) → 15°C/min →
143°C

FID 温度：200°C

SPL 温度：200°C

分流比：20:1

APC-3(N₂): 230 kPa(0.9 min) → 300 kPa/min →
50 kPa(4.5 min)

APC-4(N₂): 150 kPa(0.9 min) → 200 kPa/min →
320 kPa(4.25 min)

APC-5(N₂): 110 kPa

TCD1 温度: 170°C 120 mA

TCD2 温度: 170°C 60 mA

进样方式: 阀进样

定量环: 100 μ L, 100 μ L, 100 μ L, 500 μ L

阀箱辅助加热 1: 70°C; 辅助加热 2: 70°C

APC-1(He): 150 kPa(0.5 min) \rightarrow 150 kpa/min \rightarrow 210 kpa(5.1 min)

APC-2(He): 220 kPa

色谱柱:

P-N 80/100 mesh 3.2 mm \times 2.1 mm \times 1.0 m*3MS 5A 60/80 mesh 3.2 mm \times 2.1 mm \times 3.0 mRt-MSieve 5A PLOT 30 m \times 0.53 mm \times 50 μ mRt-Q-BOND PLOT 30 m \times 0.53 mm \times 20 μ mSilicone OV-1 10% Celite545 80/100 mesh, 3.2 mm \times 2.1 mm \times 0.5 mHP-PLOT Al/S 30 m \times 0.53 mm \times 15 μ m

1.4 阀控制时间程序

预运行程序:

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1
2	0.01	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	1
3	0.30	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	0
4	0.35	继电器	继电器 2(0:Off/1:On)	0
5	0.01	继电器	继电器 1(0:Off/1:On)	1

时间程序:

	时间	设备	事件	设定值
1	0.01	继电器	继电器 92(0:Off/1:On)	1
2	0.01	继电器	继电器 93(0:Off/1:On)	1
3	0.64	继电器	继电器 92(0:Off/1:On)	0
4	0.68	继电器	继电器 94(0:Off/1:On)	1
5	0.90	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	1
6	1.40	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	1
7	2.60	TCD1	极性 1 (+)	1
8	5.00	继电器	继电器 91(0:Off/1:On)	0
9	6.00	继电器	继电器 3(0:Off/1:On)	0
10	6.00	继电器	继电器 93(0:Off/1:On)	0
11	6.00	继电器	继电器 94(0:Off/1:On)	0

■ 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 (% (mol/mol))

No.	中文名称	浓度	No.	中文名称	浓度
1	正己烷	0.0985	12	顺 -2- 丁烯	0.537
2	乙烷	0.979	13	异戊烷	0.500
3	乙烯	0.998	14	正戊烷	0.500
4	丙烷	0.975	15	1,3- 丁二烯	0.494
5	丙烯	0.975	16	丙炔	0.485
6	异丁烷	1.990	17	氢气	14.67

7	正丁烷	2.060	18	氧气	4.97
8	乙炔	0.510	19	氮气	9.78
9	反-2-丁烯	0.509	20	一氧化碳	1.01
10	正丁烯	0.574	21	二氧化碳	1.98
11	异丁烯	0.504	22	甲烷	54.902

标气 2 组成为 (mol/mol): H₂S 0.310%, 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、1.4 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 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 使用氦气作为载气分离由 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 1~3 所示, 各组分保留时间列于表 2~4 中。

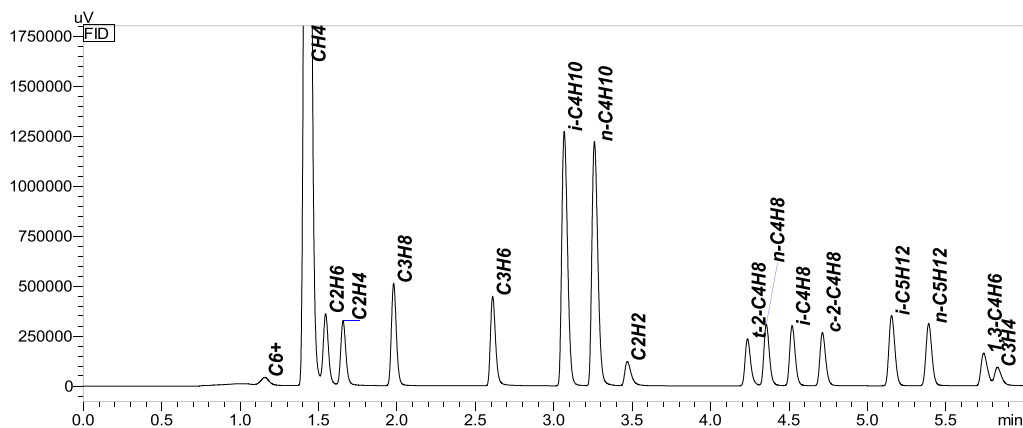


图 1 FID 通道色谱图

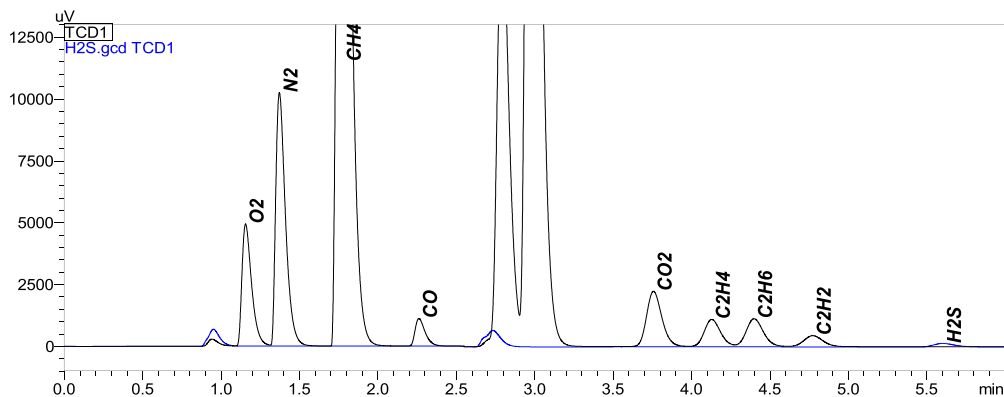


图 2 TCD1 通道色谱图

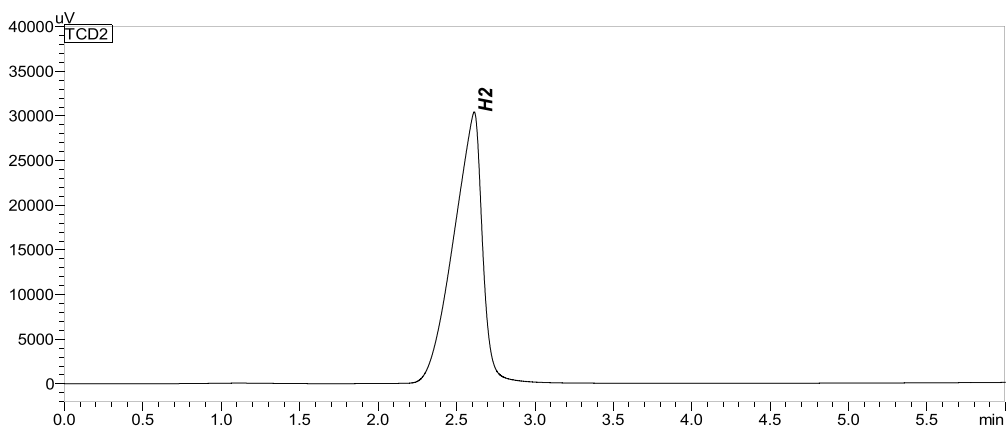


图3 TCD2 通道色谱图

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	1.157
2	甲烷	Methane	74-82-8	1.429
3	乙烷	Ethane	74-84-0	1.545
4	乙烯	Ethylene	74-85-1	1.656
5	丙烷	Propane	74-98-6	1.978
6	丙烯	Propene	115-07-1	2.610
7	异丁烷	Isobutane	75-28-5	3.067
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	3.259
9	乙炔	Acetylene	74-86-2	3.469
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	4.236
11	正丁烯	1-Butene	106-98-9	4.356
12	异丁烯	2-methylpropene	115-11-7	4.521
13	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	4.714
14	异戊烷	Isopentane	78-78-4	5.155
15	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	5.391
16	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	5.742
17	丙炔	Propyne	74-99-7	5.831

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	氧气	Oxygen	7782-44-7	1.156
2	氮气	Nitrogen	7727-37-9	1.371
3	甲烷	Methane	74-82-8	1.775
4	一氧化碳	Carbon monoxide	630-08-0	2.260
5	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	3.756
6	乙烯	Ethylene	74-85-1	4.128
7	乙烷	Ethane	74-84-0	4.399
8	乙炔	Acetylene	74-86-2	4.773
9	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	5.603

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	氢气	Hydrogen	1333-74-0	2.614

3.2 实验重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 3 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=3) 及检出限 (FID)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	正己烷	0.266	1.7
2	甲烷	0.139	—
3	乙烷	0.223	2.0
4	乙烯	0.230	2.3
5	丙烷	0.210	1.4
6	丙烯	0.277	1.6
7	异丁烷	0.185	1.2
8	正丁烷	0.190	1.3
9	乙炔	0.565	3.1
10	反丁烯	0.269	1.6
11	正丁烯	0.231	1.4
12	异丁烯	0.253	1.3
13	顺丁烯	0.262	1.5
14	异戊烷	0.231	1.1
15	正戊烷	0.152	1.2
16	1,3- 丁二烯	0.408	2.3
17	丙炔	0.339	4.0

表 6 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 (TCD1)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	氧气	0.036	39.5
2	氮气	0.038	37.5
3	甲烷	0.036	56.3
4	一氧化碳	0.065	35.6
5	二氧化碳	0.042	34.8
6	乙烯	0.028	35.8
7	乙烷	0.083	34.2
8	乙炔	0.019	45.8
9	硫化氢	0.945	70.5

表 7 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=3) 及检出限 (TCD2)

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	氢气	0.038	19.8

■ 结论

本文利用岛津 GC-2014 气相色谱仪建立了 6 min 内分析炼厂气及类似样品组成的快速分离方法。该方法以四阀八柱为基础，程序自动阀切换实现对重烃反吹合峰，永久性气体、硫化氢和烃类在不同流路的独立分离和三个检测器同时检测。该方法稳定可靠，所有分离组分峰面积 RSD<1%，灵敏度高，TCD1 对永久性气体与硫化氢的检出限< 100 ppm；TCD2 对氢气的检出限< 20 ppm；FID 对烃类的检出限< 5 ppm。该方法可用于石油化工、煤化工工艺过程相似组成气体及天然气组分的快速分析检测。

岛津应用云

