

多维气相色谱分析焦炉气合成天然气中过程气体通用方法的建立

高 丽, 司瑞刚*

(新地能源工程技术有限公司 北京技术研发中心, 北京 100176)

摘要:建立了四阀六柱多维气相色谱法分析焦炉气合成天然气中的过程气体中的18种气体含量的方法。该方法将目标组分流到3条通道,通道1用于检测氢气和氧气,以氦气为载气,依次用Porapak Q填充色谱柱和MolSieve 5A分子筛色谱柱分离,采用热导检测器(TCD)检测;通道2用于检测一氧化碳、二氧化碳和氮气,以氦气为载气,分别以2根Porapak Q填充色谱柱和MolSieve 5A分子筛色谱柱分离,采用TCD检测;通道3用于检测甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、丁烯、正戊烷、戊烯、正己烷、己烯、苯、甲苯,以氮气为载气,以HP-AL/KCL毛细管色谱柱分离,采用氢火焰离子化检测器(FID)检测。试验结果显示,18种气体组分的体积分数和其对应的色谱峰面积均在一定范围内呈线性关系,且线性相关系数均达到了0.999 5以上,检出限(3S/N)为 $1.27 \times 10^{-5} \% \sim 2.00 \times 10^{-2} \%$ 。分析了18种组分的标准气体,绝对误差为 $-0.026 \% \sim 0.019 \%$ 。用本方法分析了焦炉气样品,测定值的相对标准偏差($n=8$)为 $0.015 \% \sim 2.4 \%$ 。

关键词: 多维气相色谱; 焦炉气; 天然气; 过程气体; 通用方法

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2020)08-0872-06

焦炉气是炼焦过程中产生的尾气,其主要组分为甲烷、氢气、一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气、硫化物和少量烷烃,最初其主要作为民用燃料直接使用,但SO₂污染严重,目前主要用于发电^[1]、制氢^[2]和甲醇合成^[3]等领域。

基于大气污染的整治及环境保护的要求,国家出台了支持天然气应用的政策,促使了近年来焦炉气合成天然气项目集中上马。在天然气合成过程中,工艺气体主要以焦炉气组分(氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氮气、氧气、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷)为主,由于各工段工艺参数不同,工艺气体中可能存在少量副产物(苯、甲苯、己烯、己烷),生产中需要监测各工段气体组分含量波动,以便及时控制或调整工艺参数、反映合成进度情况,实现对产品的质量的控制。本试验以焦炉气为例,建立了一套涵盖各工段气体种类和含量的通用分析方法。

目前,焦炉气等煤、石化气体组分的测定方法

主要为气相色谱法,也有部分工厂采用奥氏气体分析法(GB/T 12208—2008)。气相色谱法的国家标准主要为GB/T 10410—2008和GB/T 28901—2012,这2种方法的测定原理基本相同,均采用3个热导检测器(TCD)流路,一路单独测定氢气,另外2路测定氧气、氮气、甲烷、一氧化碳和乙烯、乙烷、丙烯、丙烷等。已有文献对采用气相色谱法测定天然气^[4-7]、催化裂化气^[8]、炼厂气^[9-10]、液化石油气^[11]等方法进行了探讨与改进。在焦炉气测试方面,文献[12]对焦炉气的主要成分的测定方法进行了探讨,文献[13]应用两台色谱仪分别分析了焦炉气中烷烃和其他主要组分。但关于焦炉气合成天然气中过程气体的通用、简洁的测定方法的报道较少,本工作采用了多维气相色谱法将焦炉气样品引入三条检测通道中,对其中的氢气等18种组分的含量进行了测定,以期对焦炉气合成天然气中过程气体的质量控制提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B型气相色谱仪;WASSON-ECE

收稿日期: 2020-02-07

作者简介: 高丽,工程师,硕士,主要从事工业气体的分析检测工作

* 通信联系人。siruigang@126.com

INSTRUMENTATION 型气体稀释仪;英思科 40PRO 型微量氧分析仪。

氢气、氮气、氩气、氧气、氮气的纯度均不小于 99.95%;甲烷、一氧化碳纯度为 99.90%;二氧化碳纯度为 99.50%;合成空气:20%(体积分数,下同)氧气和 80%(体积分数,下同)氮气。

多组分混合标准气体:0.503%甲烷、0.498%乙烷、0.549%乙烯、0.502%丙烷、0.502%丙烯、0.010%正丁烷、0.199%丁烯、0.101%正戊烷、0.102%戊烯、0.051%正己烷、0.054%己烯、10.011%氧气、10.012%氮气、8.031%二氧化碳、5.011%一氧化碳、44.612%氢气,以氮气为底气。

苯系物标准气体:0.030%苯和 0.012%甲苯,以氮气为底气。

低浓度点 4 种组分标准混合气体:2.991%二氧化碳、3.002%一氧化碳、5.011%氢气、35.514%甲烷,以氮气为底气。

高浓度点常规组分(甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气、氢气)标准气体,均经气体稀释仪用底气氮气稀释相应的气体制得;氮气是经气体稀释仪用氩气稀释制得。

1.2 仪器工作条件

气相色谱仪配有 2 个十通切换阀,3 个六通切换阀,3 个定量环,2 个 TCD,1 个氢火焰离子化检测器(FID),1 个 split/splitless 进样口。进样口温度 250 °C;分流进样,分流比 6 : 1;隔垫吹扫速率 3 mL · min⁻¹。FID 温度 300 °C,氢气流量 30 mL · min⁻¹,空气流量 400 mL · min⁻¹,尾吹流量 25 mL · min⁻¹;TCD 温度 250 °C,参比流量 50 mL · min⁻¹,尾吹流量 2 mL · min⁻¹。柱升温程序:初始温度 60 °C,保持 5 min;以 10 °C · min⁻¹ 速率升温至 170 °C,保持 5 min。

本试验通过阀切换系统将目标组分分流到 3 条检测通道,每条通道色谱参数见表 1。

表 1 色谱参数

Tab. 1 Chromatographic parameters

检测通道	检测器	色谱柱	载气	待测组分
通道 1	TCD 1	柱 1:Porapak Q 填充色谱柱(0.91 m × 2 mm, 0.173 mm/0.140 mm) 柱 2: MolSieve 5A 分子筛色谱柱(1.83 m × 2 mm, 0.212 mm/0.173 mm)	氩气	氢气、氧气
通道 2	TCD 2	柱 3:Porapak Q 填充色谱柱(0.91 m × 2 mm, 0.173 mm/0.140 mm) 柱 4:Porapak Q 填充色谱柱((1.83 m × 2 mm, 0.212 mm/0.173 mm) 柱 5: MolSieve 5A 分子筛色谱柱(1.83 m × 2 mm, 0.212 mm/0.173 mm)	氢气	二氧化碳、氮气、一氧化碳
通道 3	FID	柱 6: HP-AL/KCL 毛细管色谱柱(50 m × 0.53 mm, 15 μm)	氮气	甲烷、乙烷、丙烷、丙烯、丁烷、正丁烷、戊烷、正戊烷、正己烷、己烯、苯、甲苯

1.3 试验方法

1.3.1 测试流程

启动四阀六柱色谱仪,待色谱仪稳定后,将标准气体钢瓶与气相色谱仪进样管线连接,打开标准气体钢瓶,以合适流量置换阀系统。置换完全后通过阀 1、2、4 将试样引入 3 个流路,按照仪器工作条件进行测定,待测组分分别在 3 个通道中同时得到分析,流程图见图 1。

在检测通道 1 中,以氩气作载气,通过十通阀 1 将样品引入色谱流路,各待测组分在色谱柱 1 上得到预分离,当氢气、氧气流出后,对色谱柱 1 进行反吹,其他所有组分被反吹放空,而氢气、氧气通过色

谱柱 2 后进入 TCD 1 得到检测。

在检测通道 2 中,以氢气作载气,通过十通阀 2 将样品引入色谱流路,各待测组分在柱 3 上得到预分离,当氢气、氧气、氮气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳流出后,对色谱柱 3 进行反吹,其他组分被反吹放空,二氧化碳之前的气体进入色谱柱 4 得到进一步分离,继续流经色谱柱 5 后,切换六通阀 3,此时二氧化碳之前的气体保留在柱 5 中,二氧化碳经旁路阻尼进入 TCD 2 得到检测。待二氧化碳进入 TCD 2 后,切换六通阀 3,色谱柱 5 中氧气、氮气、甲烷、一氧化碳依次流出,进入 TCD 2,氮气、一氧化碳得到检测(氧气和甲烷不在此通道进行定量)。

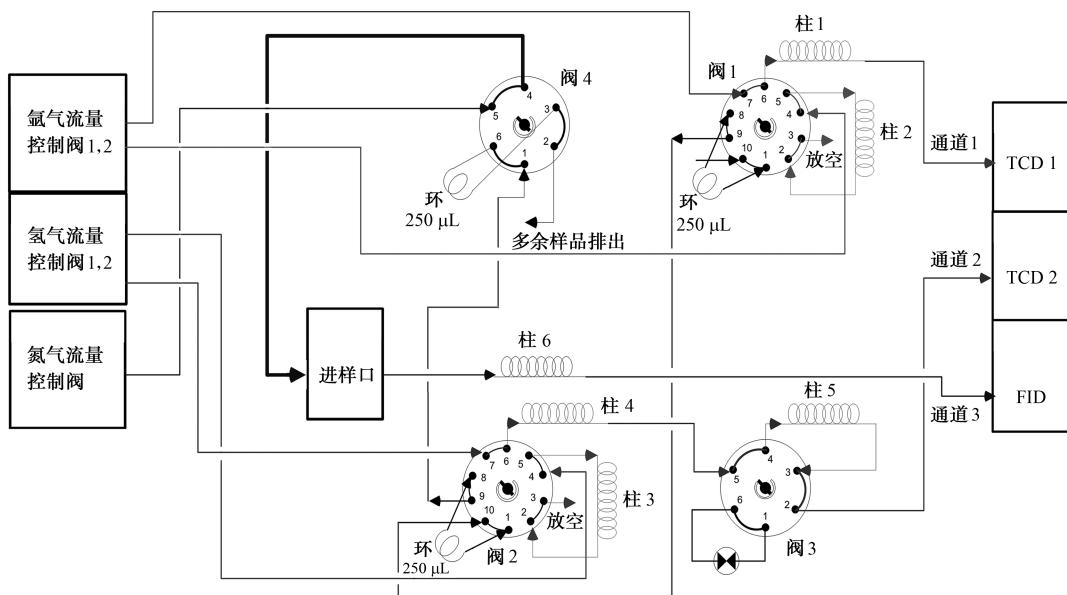


图 1 色谱流程图

Fig. 1 Chromatographic flow chart

检测通道 3 主要用于测定碳氢化合物,以氮气作载气,通过六通阀 4 将样品引入色谱流路,组分经色谱柱 6 分离后,依次进入 FID 得到检测。

1.3.2 结果计算

测定每个组分的峰面积,试样中各组分体积分数按以下公式计算:

$$\varphi_i = \varphi_{si} (S_i / S_{si}) \quad (1)$$

式中: φ_i 为试样中 i 组分体积分数; φ_{si} 为标准气体

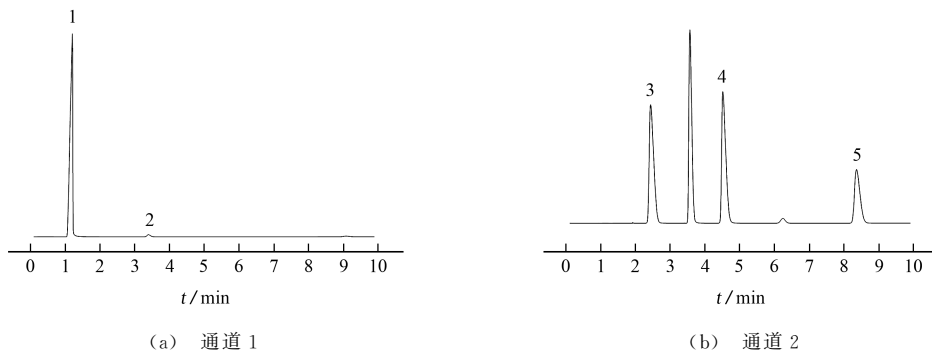
中 i 组分体积分数; S_i 为试样中 i 组分峰面积; S_{si} 为标准气体中 i 组分峰面积。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

通道 1 得到的氢气、氧气的色谱图和通道 2 得到的二氧化碳、氮气和一氧化碳的色谱图见图 2。

通道 3 得到的碳氢化合物的谱图见图 3。



1—氢气;2—氧气;3—二氧化碳;4—氮气;5—一氧化碳

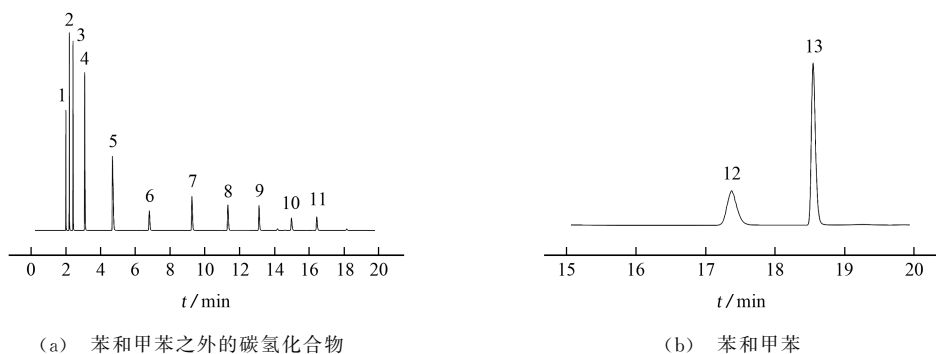
图 2 通道 1 和通道 2 得到的标准气体色谱图

Fig. 2 Chromatogram of the standard gases obtained by channel 1 and channel 2

由图 2 和图 3 可知:氢气、氧气、二氧化碳、氮气、一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、丁烯、正戊烷、戊烯、正己烷、己烯、苯和甲苯的保留时间分别为 1.189, 3.395, 2.434, 4.511, 8.354, 1.998, 2.197, 2.411, 3.083, 4.684, 6.800, 9.254, 11.325, 13.118, 14.985, 16.436, 17.325, 18.547 min。

2.2 氢气分析中载气的选择

以氮气为底气,采用气体稀释仪分别将氢气稀释至 1%, 5%, 10%, 20%, 50%, 在仪器工作条件下分别对以上氢气标准气体系列进行测定,考察了分别采用氢气和氩气作载气时对氢气的响应值、标准曲线的线性系数和检出限的影响,结果见表 2。



1-甲烷;2-乙烷;3-乙烯;4-丙烷;5-丙烯;6-正丁烷;7-丁烯;8-正戊烷;9-戊烯;10-正己烷;11-己烯;12-甲苯;13-苯

图3 通道3得到的标准气体色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the standard gases obtained by channel 3

表2 载气的影响

Tab. 2 Effect of carrier gas

载气	不同 φ_{H_2} 对应的色谱响应值/ μV					线性回归方程	相关系数	检出限 $\varphi/\%$
	1%	5%	10%	20%	50%			
氦气	14	75	163	363	1 070	$y=21x-38.81$	0.997 5	0.04
氙气	645	3 223	6 274	12 159	30 285	$y=602x+148.59$	1.000	0.000 5

由表2可以看出:用氙气作载气时,氢气的响应值、标准曲线的线性参数、检出限都明显优于氦气作载气时的测定结果,因此,试验选择氙气作氢气分析时的载气。

2.3 氧气分析中载气的选择

试验考察了载气分别为氙气和氢气时对氧气测定值的影响,并以微量氧分析仪的测定值为参考进行对比。

表3 载气的影响

Tab. 3 Effect of carrier gas

测定方法	测定值 $\varphi/\%$
本方法-氙气作载气	1.454,1.461,1.467
本方法-氢气作载气	1.690,1.687,1.696
微量氧分析仪分析法	1.482,1.498,1.480

由表3可以看出:采用氙气作载气时,氧气测定

值和与微量氧分析仪的测定值一致,而氢气作载气时的测定结果偏高,分析原因是由于在氢气作载气时,样品中氧气与氙气在通道2分子筛柱5中不能有效分离,所标记氧气峰实际为氧气与氙气的合峰,这可能引起氧气的测定值偏大的现象。因此,试验选择氙气作氧气分析的载气,以消除氧气测定中氙气的影响。

2.4 标准曲线和检出限

试验以氙气为底气,采用气体稀释仪对18种目标气体进行稀释,得到涵盖焦炉气合成天然气过程中各工段气体组分范围的标准气体系列,按照仪器工作条件对标准气体系列进行测定,以18种目标气体的体积分数为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果见表4。

以3倍信噪比(S/N)计算方法的检出限(3S/N),结果见表4。

表4 线性参数和检出限

Tab. 4 Linearity parameters and detection limits

检测通道	组分	线性范围 $\varphi/\%$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\varphi/\%$
通道1	氢气	5.01~64.0	$y=6.260 \times 10^2 x + 4.331 \times 10$	0.999 8	5.12×10^{-4}
	氧气	0.200~50.0	$y=7.200 \times 10 x - 1.399 \times 10$	0.999 9	1.95×10^{-4}
通道2	二氧化碳	0.300~55.0	$y=2.742 \times 10^3 x - 8.028 \times 10^2$	0.999 9	2.00×10^{-2}
	氮气	0.201~50.0	$y=1.981 \times 10^3 x + 9.543 \times 10^2$	0.999 7	4.52×10^{-5}

表 4(续)

检测通道	组分	线性范围 φ / %	线性回归方程	相关系数	检出限 φ / %
通道 3	一氧化碳	0.103~12.0	$y=2.324 \times 10^3 x + 1.089 \times 10^2$	0.999 8	1.81×10^{-4}
	甲烷	0.503~80.0	$y=3.164 \times 10^3 x + 2.257 \times 10^3$	1.000	8.86×10^{-5}
	乙烷	0.002 5~0.498	$y=9.542 \times 10^3 x - 1.746 \times 10$	0.999 9	5.05×10^{-5}
	乙烯	0.002 8~0.549	$y=9.442 \times 10^3 x - 1.684 \times 10$	0.999 9	5.79×10^{-5}
	丙烷	0.002 5~0.502	$y=1.446 \times 10^4 x - 1.985 \times 10$	0.999 9	5.66×10^{-5}
	丙烯	0.002 5~0.502	$y=1.421 \times 10^4 x - 1.891 \times 10^2$	0.999 9	7.71×10^{-5}
	正丁烷	0.000 498~0.099 6	$y=1.985 \times 10^4 x - 5.990$	1.000	1.27×10^{-5}
	丁烯	0.000 995~0.199	$y=1.583 \times 10^4 x - 9.170$	0.999 9	3.79×10^{-5}
	正戊烷	0.000 5~0.101	$y=2.557 \times 10^4 x - 6.920$	0.999 9	2.34×10^{-5}
	戊烯	0.000 5~0.102	$y=2.260 \times 10^4 x - 5.740$	0.999 9	2.42×10^{-5}
	正己烷	0.000 25~0.05	$y=2.826 \times 10^4 x - 4.140$	1.000	2.50×10^{-5}
	己烯	0.000 25~0.05	$y=2.762 \times 10^4 x - 3.160$	0.999 9	1.55×10^{-5}
	苯	0.015~0.21	$y=2.339 \times 10^4 x - 3.203 \times 10$	0.999 9	2.60×10^{-4}
	甲苯	0.005~0.22	$y=2.183 \times 10^4 x + 7.598 \times 10$	0.999 8	2.20×10^{-4}

2.5 准确度和精密度试验

按照仪器工作条件对多组分混合标准气体和苯系物标准气体进行测定,结果见表 5。

表 5 准确度试验结果
Tab. 5 Results of test for accuracy %

组分	认定值	测定值	绝对误差
氢气	44.612	44.599	-0.013
二氧化碳	8.031	8.025	-0.006
氧气	10.011	9.985	-0.026
氮气	10.012	10.031	0.019
一氧化碳	5.011	5.003	-0.008
甲烷	0.503	0.501	-0.002
乙烷	0.498	0.497	-0.001
乙烯	0.549	0.551	0.002
丙烷	0.502	0.500	-0.002
丙烯	0.502	0.504	0.002
正丁烷	0.010	0.009	-0.001
丁烯	0.199	0.198	-0.001
正戊烷	0.101	0.098	-0.003
戊烯	0.102	0.106	0.004
正己烷	0.051	0.049	-0.002
己烯	0.054	0.052	-0.002
苯	0.030	0.032	0.002
甲苯	0.012	0.011	-0.001

由表 5 可见:标准气体测定值与认定值的绝对误差为 -0.026%~0.019%,表明本方法具有较高的准确度。

2.6 样品分析

取某工厂气柜出口焦炉气为样品,按照试验方法对其平行测定 8 次,计算测定值的相对标准偏差(RSD),结果见表 6。

表 6 焦炉气样品的分析结果(n=8)
Tab. 6 Analytical results of coke oven gas sample(n=8)

组分	测定值 φ / %	平均值 φ / %	RSD/ %
氢气	58.691,58.678,58.689,58.773, 58.775,58.778,58.742,58.738	58.733	0.071
二氧化碳	3.661,3.657,3.622,3.661, 3.677,3.667,3.637,3.677	3.657	0.53
氧气	0.303,0.301,0.297,0.302, 0.300,0.298,0.302,0.300	0.300	0.69
氮气	3.993,4.021,4.014,3.987, 3.982,3.949,4.028,3.989	3.995	0.64
一氧化碳	9.142,9.121,9.169,9.223, 9.177,9.189,9.213,9.222	9.182	0.41
甲烷	21.425,21.419,21.418,21.421, 21.419,21.417,21.426,21.422	21.421	0.015
乙烷	0.866,0.868,0.872,0.870, 0.864,0.867,0.871,0.873	0.873	0.36
乙烯	1.629,1.626,1.635,1.633, 1.627,1.628,1.625,1.637	1.630	0.27
丙烷	0.059,0.060,0.058,0.059, 0.062,0.061,0.060,0.062	0.062	2.4
丙烯	0.211,0.210,0.212,0.209, 0.213,0.212,0.209,0.214	0.211	0.87

本工作通过将 3 个通道 3 个定量环及 6 个色谱柱串联实现同时置换并通过阀切换技术将样品引入

三个流路,建立了使焦炉气合成天然气中过程气体分别在三个通道中同时得到分析的方法,该方法能快速分析多种组分气体样品,测定涵盖范围广,能同时满足焦炉气合成天然气过程中各工段工艺气体监测要求,可为合成天然气行业及相近组分气体分析检测提供参考。

参考文献:

[1] 生扬,王湘宁,朱万美.焦炉煤气发电技术及经济性分析[J].煤气与热力,2009,29(10):21-23.
 [2] 裴一,倪红军,吕帅帅,等.制氢技术的研究现状及发展前景[J].现代化工,2013,33(5):31-35.
 [3] 张艳.中国焦炉煤气利用现状评述[J].山东化工,2019,48(16):172-173.
 [4] 张苏敏,江月军,韩啸宇,等.气相色谱法快速测定天然气中14种组分的含量[J].理化检验-化学分册,2015,51(9):1213-1216.
 [5] 黄合庭,税蕾蕾,黎燕凌,等.多维气相色谱法分析天然气组成与轻烃[J].化工管理,2014(35):1-2.

[6] 张爱平,陆彩霞,王红卫,等.五阀七柱气相色谱法快速测定进口天然气的组分[J].理化检验-化学分册,2016,52(8):884-888.
 [7] 马仕聪,简志文,李莉欧.GC2014天然气分析系统结构及原理[J].化工管理,2014(23):30-30.
 [8] 李文辉.多维气相色谱法测定催化裂化气体组成[J].分析化学,2001,29(6):738-738.
 [9] 刘嘉敏,于世建.毛细管多维气相色谱法分析炼厂气[J].分析化学,2000,28(10):1263-1266.
 [10] 于杰,马涛,苗翠华,等.用Agilent 7890A气相色谱仪分析炼厂气组成[J].当代化工,2015,44(5):1179-1181.
 [11] 王红卫,张晓冬,丁黎,等.气相色谱法分析液化石油气组分的含量[J].分析试验室,2008,27(SI):276-278.
 [12] 曹战钊,李凤霞,周淑珍,等.气相色谱法测定焦炉煤气成分的探讨[J].河南冶金,2006,14(1):29-30.
 [13] 徐贺明,屈一新,王际东,等.气相色谱甲烷关联法分析焦炉煤气成分研究[J].现代化工,2015,35(5):172-176.

Establishment of A General Method for Analysis of Process Gas in the Synthesis Natural Gas from Coke Oven Gas by Multi-Dimensional Gas Chromatography

GAO Li, SI Ruigang*

(Beijing Research and Development Center, Xindi Energy Engineering Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: A method of multi-dimensional gas chromatography with four valves and six columns was established for analysis of 18 gases in the process of synthesis of natural gas from coke oven gas. The target components were divided into three channels in this method. Channel 1 was used to analyze hydrogen and oxygen with argon as carrier gas, where hydrogen and oxygen were separated and determined by Porapak Q packed chromatographic column, MolSieve 5A chromatographic column and TCD; channel 2 was used to analyze carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen with hydrogen as carrier gas, where the 3 gases were separated and determined by two Porapak Q packed chromatographic columns, molsieve 5A chromatographic column and TCD; channel 3 was used to analyze methane, ethane, ethylene, propane, propylene, *n*-butane, butene, *n*-pentane, pentene, *n*-hexane, hexene, benzene and toluene with nitrogen as carrier gas, where the 11 gases were separated and determined by HP-AL/KCL capillary chromatographic column and FID, respectively. The results showed that linear relationships between the volume fractions of 18 components and their corresponding peak areas were found in the definite ranges, and values of linear correlation coefficients found were all above 0.999 5. The detection limits (3S/N) were in the range of $1.27 \times 10^{-5} \% - 2.00 \times 10^{-2} \%$. The standard gases of the 18 components were analyzed, giving values of absolute error in the range of $-0.026 \% - 0.019 \%$. The prescribed method was used in analyzing the sample of coke oven gas, and RSDs ($n = 8$) of the determined values were ranged from 0.015% to 2.4%.

Keywords: multi-dimensional gas chromatography; coke oven gas; natural gas; process gas; general method