

用于炼厂气分析的多维气相色谱系统

刘俊涛* 童海颖 钟思青

(中国石化股份有限公司上海石油化工研究院 上海 201208)

摘要 简述多维气相色谱系统。文章通过对炼厂气分析方法的比较指出单台多维气相色谱系统优于三台色谱或两台色谱系统。单台色谱法有三种系统配置:四阀五柱双 TCD 检测器系统,三阀四柱 TCD、FID 检测器系统及四阀五柱 TCD、FID 检测器系统。

关键词 炼厂气 多维气相色谱 TCD FID

石油炼制过程中产生的炼厂气中除含有 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 以及 COS 、 H_2S 等硫化物组分外,重要的是含有大量可用作化工原料的 $C_1 \sim C_5$ 等轻烃组分。因此,炼厂气的成分分析可靠性、准确性和时效性是有效利用炼厂气中轻烃组分的重要前提。

有关炼厂气的分析方法是随着色谱柱技术及分析仪器的不断发展改进的。早期由于色谱柱及分析仪器比较落后,分离及检测手段的局限,使得人们不得不采用多台色谱,一种样品多次进样来达到分离分析的目的。因而操作烦琐、费力、费时且易产生误差。惠普公司 20 世纪 80 年代开发商品化的炼厂气色谱分析仪,该系统采用的是全填充柱的双 TCD 检测器的多维色谱。后来,随着气相色谱仪多年的发展,特别是色谱柱的制备技术,以及色谱仪器性能的提高,尤其是三氧化铝多孔层开管柱 (Al_2O_3 PLOT) 的出现。极大推动炼厂气分析方法的发展。相继出现毛细管柱和填充柱混合色谱柱的多维色谱系统,该方法采用 TCD 和 FID 检测器,分离效果和测定的灵敏度都有较大改善。后来又出现自动切换载气的炼厂气分析仪,从而实现各种工艺炼厂气样品全组分的分离检测,包括氢气和其它永久性气体的同时检测,且操作简便,重复性好,准确度高。

本文就目前应用较多的几种主要炼厂气的分析方法做简要叙述。概括地讲主要包括三台色谱法、两台色谱法及单台色谱多阀多柱切换的多维气相色谱系统炼厂气分析方法。

1 三台色谱完成炼厂气分析方法

目前国内部分炼油厂仍采用三台色谱仪进行炼厂气分析,其基本方法为:一台色谱采用 TCD 检测器用于氢气的测定,一台用 FID 检测器完成烃类的分析,另外一台完成永久性气体的分析,最后将三台

色谱仪分析的结果归一处理。显然这种方法所用仪器多,操作繁琐,数据处理复杂,误差较大。这种方法应用的厂家比较少,正逐渐被新的方法取代。

2 两台色谱仪完成炼厂气分析

两台色谱仪完成炼厂气的分析还比较普遍,其基本原理是:一台色谱专用于氢气的分析,另一台色谱采用多阀多柱完成氢气之外的组分的测定。

齐鲁石化公司第一化肥厂,隋清英¹、许勇采用双热导检测器,4 根填充柱串联、1 个 10 通阀、2 个 6 通阀对 GC-4000A 色谱仪气路进行改装,实现 $C_1 \sim C_5$ 烃类以及 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 的分离。气样中的氢气采用另一台 5A 分子筛柱分析及外标定量。石油化工研究院陈才杰² 采用国产的四、六通平面阀和邻苯二甲酸二丁酯、改性硅胶、GD X-301 等多根填充色谱柱组成的分析组件,安装在带有热导检测器的色谱仪上,构成炼厂气分析专用色谱仪,一次进样,可分析非烃(氢组分除外)和 $C_1 \sim C_6$ 烃类,气样中的氢气采用另一台 5A 分子筛柱分析及外标定量。这种采用两台色谱仪完成炼厂气的分析方法虽然在一定程度上减少工作量,简化操作程序,但在分析样品的适应性,检测的灵敏度等方面还存在待改进的地方。

3 一台色谱仪完成全分析

为最大限度提高分析效率,提高分析的自动化程度,人们一直希望采用一台色谱完成炼厂气的快速准确全分析。目前,归结起来,炼厂或一些研究机构采用的一台色谱完成炼厂气的分析方法有下面几种:四阀五柱双 TCD 检测器方法,三阀四柱 TCD、FID 检测器方法及四阀五柱 TCD、FID 检测器方法。

3.1 四阀五柱双 TCD 检测器系统

典型的四阀五柱双 TCD 检测器单台色谱实现

*通信联系人:刘俊涛, 021-68462197-6317, liujt73@sohu.com 或 liujuntao@sript.com.cn。

炼厂气全组分分析的色谱流程图(见图1)。

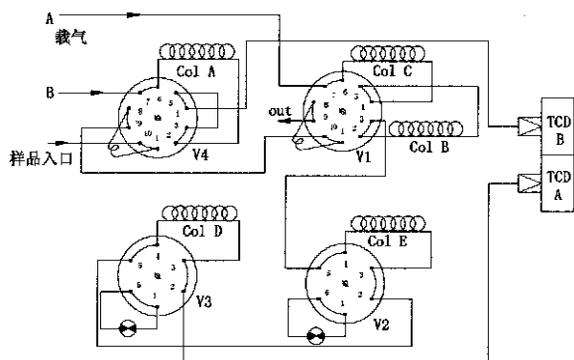


图1 四阀五柱双 TCD 检测器色谱流程图

整个系统分为两个气路, B 气路为氮气作载气气路, 流经阀 4、柱 A, 通过 TCD 检测器 B 分析氢气含量; 其中柱 A 主要用于分离氢气。

A 气路是用氢气做载气气路, 通过控制不同时间的阀切换, 使样品流经阀 1、柱 B、柱 C、阀 2、柱 E、阀 3、柱 D, 经 TCD 检测器 A 检测, 完成氢气以外的组分的分离分析。具体过程为: 通过阀 1 切换, 样品顺序经过柱 B、柱 C, 柱 B 的主要作用是将 C₅ 以上的组分与其余组分分开, 柱 C 的主要作用是分离出氧、氮、甲烷、一氧化碳混合组分, 乙烷、乙烯混合组分及 C₃ 至 C₅ 各单体烃类组分。C₅ 以上组分通过阀 1 反吹成合峰的形式。当氧、氮、甲烷、一氧化碳混合组分进入柱 D 后, 切换阀 3 使氧、氮、甲烷、一氧化碳混合组分屏蔽在柱 D 中, 同样将乙烯, 乙烷屏蔽在柱 E 中, 柱 E 的主要作用是分离 C₂, 柱 D 的主要作用是分离氧、氮、甲烷、一氧化碳。当其它组分(C₅ 以上组分合峰, CO₂、C₃、C₄ 和 C₅) 通过检测器 A 检测后, 再切换阀 2, 放出柱 E 中的 C₂ 组分, 并将乙烯和丙烯分开, 然后切换阀 3, 将氧、氮、甲烷、一氧化碳混合组分分离开来, 并通过检测器检测。从而实现炼厂气全组分的分离分析。图 1 中两个阻尼阀在相应的切换阀切换时起平衡系统压力的作用。

抚顺石化分公司石油二厂质检站李文辉³ 采用上述色谱流程实现炼厂气全组分的分离检测。

具体配置是: HP5890 型气相色谱仪(双 TCD 检测器); HP3396 型积分仪色谱柱: Colum A :13X 分子筛(1.2m ×3.2mm i. d); Colum B:癸二腈(0.6m ×3.2mm i. d); Colum C:癸二腈(9m ×3.2mm i. d); Colum D:13X 分子筛(3m ×3.2mm i. d); Colum E:Porapak Q(1.8m ×3.2mm i. d)。采用该 HP5890 型气相色谱仪的多维气相色谱系统, 一台仪器一次进样, 可以检测炼厂气中包括碳 6 以上总

共 19 个组分。原料分析站陈管容⁴ 用 HP-6890 气相色谱仪, 采用上述色谱流程原理, 在特定的操作条件下对永久性气体和一般称为炼厂气的 C₁ ~ C₅ 饱和烃及不饱和烃类进行分离分析, 运用外标法与校正归一法相结合对各组分进行定量。

上述色谱流程特点是: 双 TCD 检测器, 四个切换阀五根填充柱。其优点是: 可以采用一台色谱仪完成炼厂气的全组分分析。但是, 由于填充柱的柱效率低, 分离效果差; 采用 TCD 检测器检测烃类灵敏度低, 所以, 对样品组分含量有一定要求。

3.2 三阀四柱 TCD、FID 检测器系统

为克服上述方法采用 TCD 检测器检测烃类灵敏度低以及填充柱分离效率低的缺点, 同时随着分析炼厂气烃类的最佳色谱柱三氧化铝多空层开管柱(Al₂O₃ PLOT) 的出现, 以及色谱仪器性能的提高, 人们开发毛细管柱与填充柱混装以及 TCD + FID 的多维色谱系统。其典型色谱流程图(见图 2)。

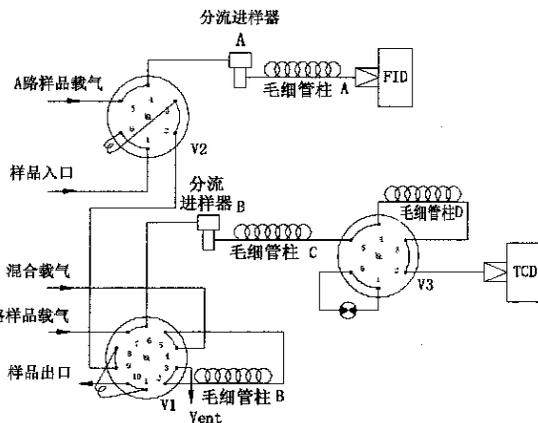


图2 三阀四柱 TCD、FID 检测器色谱流程图

该色谱流程中典型采用的色谱柱如下:

A. 50m ×0.53mm ×15μm. PLOT AL₂O₃(用于分离 C₁ 到 C₈ 烃类)

B. 6ft. ×1/8 in. Haysep Q (or Porapak Q), 60/80 (预柱, 主要用于有机气体与无机气体分开)

C. 30m ×0.53mm ×40μm. PLOT Q(主要用于分离 H₂S, CO₂ 及 CH₄, CO, O₂, N₂, H₂ 混合组分)

D. 30m ×0.53mm ×25μm. PLOT 5A MS(用于分离 CH₄, CO, O₂, N₂, H₂)

整个系统同样分为两个气路, 一个气路为氮气作载气气路, 与 FID 相连用于分析炼厂气中的烃类组分, 另一个气路用氢气做载气与 TCD 相连, 用于无机气体的分析。具体分离过程为: 在所选定的实验条件下, 样品分两路进入分析系统, A 路样品经进样器 A 分流后通过毛细管柱 A 分离 C₁ 到 C₈ 烃类,

经 FID 检测器检测实现炼厂气中烃类组分的分离分析; B 路样品先经填充柱 B 预分离有机气体 (C_2 以上烃类) 与无机气体, 其中有机气体通过阀 1 切换被反吹放空, 而无机气体 (H_2S , CO_2 及 CH_4 , CO , O_2 , N_2 , H_2) 经分流进样器 B 分流后, 依次进入毛细管柱 C 和柱 D, 当柱 C 上 CH_4 , CO , O_2 , N_2 , H_2 进入柱 D 但 CO_2 进入前, 阀 3 切换, CH_4 , CO , O_2 , N_2 , H_2 组分屏蔽在柱 D 中, 待柱 C 中 H_2S , CO_2 经检测器 TCD 检测后, 阀 3 回切, 柱 D 内的组分依次进入 TCD 检测器检测。两个检测器并行工作, 并通过色谱工作站校准处理数据, 绘制色谱图。

这套色谱流程的特点是: 兼备毛细管色谱柱的高效, 高选择性和填充柱的高柱负荷, 高稳定性的特点。采用三氧化铝多孔层开管柱配用 FID 检测器, 实现对烃类的高效, 快速, 灵敏度测定; 同时沿用 TCD 检测器对永久性气体高灵敏度的优点。对于氢气含量 (10%) 的炼厂气, 采用上述色谱流程比较理想。但是, 当氢气含量较低时, 由于氢气和氮气的导热系数比较接近, 对氢气的检测灵敏度下降。另外采用氮气作载气, 成本也比较高。对于体系中不关心 H_2 的用户来说, 采用该色谱流程比较理想。

刘嘉敏、赵盛伟⁵ 等, 采用 HP6890 气相色谱仪及上述类似的色谱流程, 用加强型色谱工作站控制气动切换阀切换气体走向, 并完成 TCD/FID 检测器数据的转换校正和归一化定量计算。用已知物对照法定性, 测定炼厂气中 20 余种组分, 其准确性和再现性良好。中国石化安庆分公司科研开发中心, 王春晓、闫荣广⁶ 采用上述三阀四柱色谱流程, 双检测器 (TCD 和 FID), 双通道分析。FID/ AL_2O_3 PLOT 柱通道分析 $C_1 \sim C_8$ 的烃类, TCD/PLOTQ 分子筛柱通道分析 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2S , 一次进样完成炼厂气的全分析。用氮气作载气, 采用多级校正, 对氢气含量大于 5% 时炼厂气样品取得了理想的分析效果。

3.3 四阀五柱 TCD、FID 检测器系统

从目前色谱分析发展的水平来看, 要想增加样品分析灵活性, 提高分析的灵敏度, 同时适应各种炼厂工艺气的分析要求, 从理论上讲, 色谱仪应配置两个 TCD 检测器, 一个 FID 检测器。其中一个 TCD 用于测定氢气, 另一个 TCD 用于测定其它永久性气体。FID 检测器用于测定炼厂气中的烃类组分。但是, 现在国内外市场上的色谱仪, 大部分同时只能安装或使用两个检测器。为解决这个矛盾, 一些分析人员对色谱仪进行特殊的设计, 用自动切换载气的方法, 把一个 TCD 检测器当作两个 TCD 检测器来使用, 先用氢

气作载气, 用来分析 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 , 然后将氢气载气自动切换成氮气作载气, 测定氢气。典型色谱流程见参考文献[7], 色谱仪器 (除辅助气箱除外) (见图 3), 资料中阀的状态均默认为处于 OFF 状态。



图 3 四阀五柱 TCD、FID 双检测器色谱仪器图

仪器: HP6890 气相色谱仪; 三个 10 通切换阀, 一个 6 通切换; 氢焰检测器 (FID) 和热导检测器 (TCD) 各一个、HP6890 气相色谱工作站色谱柱: column 1: HP - PLOT Al_2O_3 (50m \times 0.53mm \times 15 μ m); column 2: 6ft \times 1/8 in., 13X 分子筛; column 3: 10ft \times 1/8 in., 13X 分子筛; column 4: 3ft \times 1/8 in., 多孔聚合物; column 5: 6ft \times 1/8 in., 多孔聚合物。

整个分离分析系统主要分为三部分: 永久性气体 (O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 等气体) 分离分析, 氢气分离分析和烃类 ($C_1 \sim C_5$) 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 检测器完成检测; 烃类 ($C_1 \sim C_5$) 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, 色谱启动, 阀 1 处于 ON 状态, 辅助气 3 (N_2) 通过阀 1 定量管 3 将样品带入柱 4, 待样品中氢气与其余组分得到分离, 且氢气离开柱 4 通过 TCD 检测器, 而其余组分还停留在柱上时, 阀 2 迅速切换处于 ON 状态, 此时已完成氢气的分离检测, 并且柱 4 处于反吹状态, 热导检测器也完成载气及参考气的切换。TCD 处于分析永久性气体的待命状态。在阀 1 切换处于 ON 状态时, 辅助气 1 (N_2) 通过阀 1 定量管 2 将样品带入毛细管分流进样口 B (CAP), 完成分流后的样品经 HP PLOT/ Al_2O_3 毛细管柱 (柱 5) 完成烃类 ($C_1 \sim C_5$) 的分离, 然后进入 FID 检测器进行检测。在阀 1 切换后, 阀 2 也迅速切换处于 ON 状态, 此时 B 路载气 (H_2) 经填充柱进样口将定量管 1 内的样品带入预分离柱 1, 此时柱 1、柱 2、柱 3、TCD 检测器处于串联状态。样品中组分在柱 1 上进行初步分离且 C_3 以前组分均离开柱 1 后, 阀 4 切换回 OFF 状态, 此时 C_3 及其以后的组分被反吹放空, 进入柱 2 的组分继续进行分离。当 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 进入柱 3 后, 而 CO_2 进入柱 3 前, 阀 3 切换至 ON 状态, 此时 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 被关在柱 3 内, CO_2 、乙烷、乙烯后续组

分经阻尼(Reducer)进入 TCD 检测器进行检测。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 依次分离进入 TCD 检测器完成检测。整个过程,TCD、FID 检测器并行工作,双通道信号由工作站控制同时采集,分析时间仅 24min。

目前,具有上述类似配置的四阀五柱 TCD、FID 检测器的多阀多柱切换的多维气相色谱系统已在多家炼厂使用。

这套分析方法的特点是:除采用 TCD 和 FID 检测器,充分利用 FID 检测器对有机组分灵敏度高而 TCD 检测器对无机组分灵敏度高特点外,还增设载气切换装置,从而实现各种工艺炼厂气全组分的分离检测。其显著特点是对氢气含量没有严格限制,灵活性比较大。

4 结论

多阀多柱切换的多维气相色谱系统单台色谱法是炼厂气分析的主要方法。四阀五柱 TCD、FID 检

测器色谱系统分析炼厂气具有灵敏度高和灵活性大等优点。

参考文献

- 1 隋清英,许勇. 多柱串联色谱法分析炼厂气组分,辽宁化工,2003,32(3):131~133
- 2 陈才杰. 自装炼厂气分析仪及其应用,石油炼制与化工,1994,25(2):59~62
- 3 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
- 4 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
- 5 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):1263~1266
- 6 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):59~60,21
- 7 Zou Naizhong, A New Approach to Petroleum Gas Analysis by Multi - dimensional Gas Chromatography, for technicians ' reference in Beijing Research Institute of Science and Network Technology

Multi - dimensional gas chromatography for analysis of refinery gas

Liu Juntao Tong Haiying Zhong Siqing

(SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology ,Shanghai 201208 ,China)

Abstract The multi - dimensional gas chromatography was briefly reviewed . It was indicated in the paper that the all - in - one multi - dimensional gas chromatographic system has the advantage over the system configured with either three or two gas chromatographic equipments in terms of comparison of their features. There are three patterns in the all - in - one system: four - valve - five - column system with two TCD detectors , three - valve - four - column system with TCD and FID detectors , four - valve - five - column system with TCD and FID detectors.

Key words Refinery gas Muti - dimensional gas chromatograph TCD FID

仪器信息网《人物专栏》栏目开通

仪器信息网自 1999 年成立以来,始终关注着本行业的最新热点议题,密切注视中国分析测试领域的前沿技术发展,及时追踪国内外各仪器厂商的最新市场及产品动向。当前,广大网友已不满足于对于本行业所发生的重大事件、热点话题所进行的一般性的新闻报道,迫切希望能够全面了解分析测试及仪器行业所发生的深刻变化,更深入了解这些重大事件背后的幕后英雄。有鉴于此,在 2004 年 7 月全新推出《人物专访》栏目,以深度报道分析测试及仪器行业热点话题及相关人士为主,平均每三周一期。至今为止,“人物专访”已在网上连续刊登六期,涉及中药分析、环境有毒化学污染物分析、蛋白质组学、农产品品质检测、低场脉冲核磁共振和二噁英检测等目前最受人们关注的焦点话题,深入报道那些奋战在分析测试领域技术前沿的一线科技工作者。

《人物专访》栏目形式上采用现场录音采访、文字加工整理以及本网点评相结合,最终以图文并茂的形式在仪器信息网首页发布。目前栏目主要定位在涉及国内分析测试技术及仪器最新进展的当事人和热点领域方面的资深专家,今后还将进一步向企业方面拓展,深入报道国内外仪器厂商高层管理者的经营之道、管理特色、市场决策以及重大事件等。

我们殷切希望能有更多业内人士的参与,热诚欢迎大家对栏目的建设及今后的发展提出宝贵的意见。同时,也希望大家能够为我们推荐更多的业界精英人物。我们会不断努力,将《人物专访》打造成为仪器信息网的一个精品栏目,使之成为讲述“中国仪器人”自己故事的全新窗口。

仪器信息网(www.instrument.com.cn)供稿