

基于 Agilent 7890B 气相色谱系统以及 采用微填充色谱柱的 G3507A 大阀箱的 快速炼厂气分析系统

应用简报

石化行业

作者

Roger L Firor
安捷伦科技公司
3850 Centerville Rd
Wilmington, De 19808

摘要

使用三通道 Agilent 7890B 气相色谱系统测定炼厂气。通道 1 使用了 FID 检测器和氧化铝 PLOT 色谱柱，用于测定从甲烷到 C6+ 的烃类。通道 3 使用氮气为载气，用于测定氢气。通道 2 采用了 G3507A 大阀箱 (LVO)，在恒温条件下以氦气为载气，用于测定永久性气体和硫化氢。永久性气体通道使用的是微填充柱（外径 1/16 英寸，内径 1.00 mm）。对位于 7890B 气相色谱系统主柱温箱内的通道 1 和 3 的色谱柱进行程序升温。包括硫化氢在内的平均分析时间大约为 8.5 分钟。



Agilent Technologies

前言

炼厂气分析是炼厂作业中必不可少的测量环节。通常需要对 C5 以上的烃类进行详细测定，其中 C6 以及碳原子数更多的烃类 (C6+) 以混合峰的形式报告。除了烃类，还必须测定永久性气体。另外还需测定宽浓度范围的氢气。最后，也可能需要测定含硫化合物，比如硫化氢和羰基硫。

除了用于烃类分离的 PLOT 色谱柱外，本文介绍的炼厂气分析仪 (RGA) 系统均使用 UltiMetal 1/16 英寸微填充色谱柱。三根用于永久性气体和硫化氢分离的 1/16 英寸色谱柱位于大阀箱 (LVO) 内，整个运行中保持恒温。这些色谱柱绕在两个 1 5/6 英寸的轴上。这样可以更为灵活地微调分离，还可以使氧的测定更稳定。如果对这些色谱柱进行程序升温，多孔聚合物会使氧的响应随时间而降低。使用恒温 G3507A 大阀箱则可避免这种现象的发生。

实验部分

色谱柱和阀配置见图 1。系统总共使用 7 根色谱柱。色谱柱 1~3 是可直接加热的微填充柱，位于大阀箱内。色谱柱绕在两个 1.625 英寸的轴上，以保证卓越的温度稳定性。色谱柱 4 和 5 位于 7890B 主柱温箱内，填充粒径为 1/8 英寸。色谱柱 6 和 7 为毛细管柱，同样位于 7890B 主柱温箱内，用于烃类分离（可分离 C9 烃类）。系统不能分析碳原子数超过 9 的烃类样品。安装在侧部的 TCD 专门用于氢气的测定，它的载气为氮气。使用两个 PCM 和一个分流/不分流进样口提供气流源。

选定的系统参数见表 1。

表 1. 系统参数

分流/不分流进样口	120 °C, 氮气为载气, 100:1 分流比
FID (前检测器)	250 °C
TCD (后检测器)	260 °C, 氮气为载气, 参比气流速 30 mL/min, 尾吹气流速 2 mL/min
TCD (侧部)	250 °C, N ₂ 为载气, 参比气流速 45 mL/min, 尾吹气流速 2 mL/min, 负极性
主柱温箱程序	60 °C (1 分钟), 然后以 20 °C/min 的速率升至 80 °C 再以 30 °C/min 的速率升至 190 °C
大阀箱	65 °C 和 70 °C, 恒温

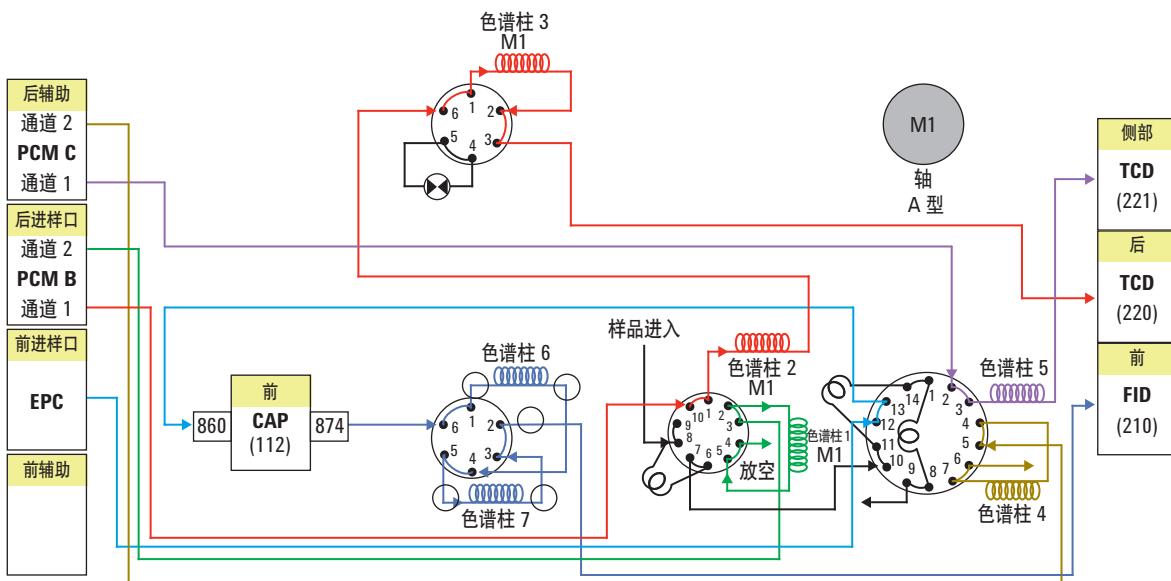


图 1. 系统配置 色谱柱 1、2 和 3 绕在 1.833 英寸的轴上

结果与讨论

部分选定的炼厂气组分的重现性结果见表 2，该表给出了 LVO 温度为 70 °C 时的保留时间及峰面积的 % RSD。典型 RGA 分析物的定量范围见表 3。如果需要测定 H₂S 和 COS，色谱柱管线必须经过 UltiMetal 去活处理，而且阀的材质必须为 Hastelloy C，另外样品定量环也必须经过 UltiMetal 去活处理。

表 2. 运行 50 次, LVO 温度为 70 °C 时 RGA 化合物的 %RSD

化合物	浓度 (%)	保留时间 (RSD)	峰面积 (RSD)
C6+	0.06	0.027	0.28
甲烷 (FID)	4.99	0.006	0.14
乙烷 (FID)	4.00	0.011	0.15
正丁烷	0.30	0.045	0.15
反-2-丁烯	0.30	0.059	0.17
1-丁烯	0.30	0.059	0.21
正戊烷	0.10	0.038	0.20
氢气	12.10	0.036	0.15
氧气	2.98	0.026	0.64
氮气	平衡气	0.022	0.18
一氧化碳	1.52	0.035	0.15
二氧化碳	2.01	0.086	0.15
甲烷 (TCD)	4.99	0.031	0.16
乙烷 (TCD)	4.00	0.09	0.16
硫化氢	0.50	0.215	4.80

表 3. 选定化合物的 MDL 指南

化合物	限度
烃类	0.01 mol%
硫化氢	500 ppm
羰基硫	300 ppm
氢气	0.01 mol%
O ₂ 、N ₂ 、CO、CO ₂	0.01 mol%

当使用 RGA 和 NGA 分析永久性气体时，如果使用程序升温，往往会造成氧气的响应随时间而损失，这是因为氧气与多孔性聚合物发生化学吸附。使用大阀箱则不会出现这种问题，因为它会对与永久性气体分析相关的色谱柱进行恒温控制。图 2A 和 2B 分别显示了 LVO 温度为 70 °C 和 75 °C 时 45 个运行序列的氧气的峰面积。为了消除系统启动效应，最开始的两次运行没有包括在内。两个温度下峰面积的稳定性都非常出色。

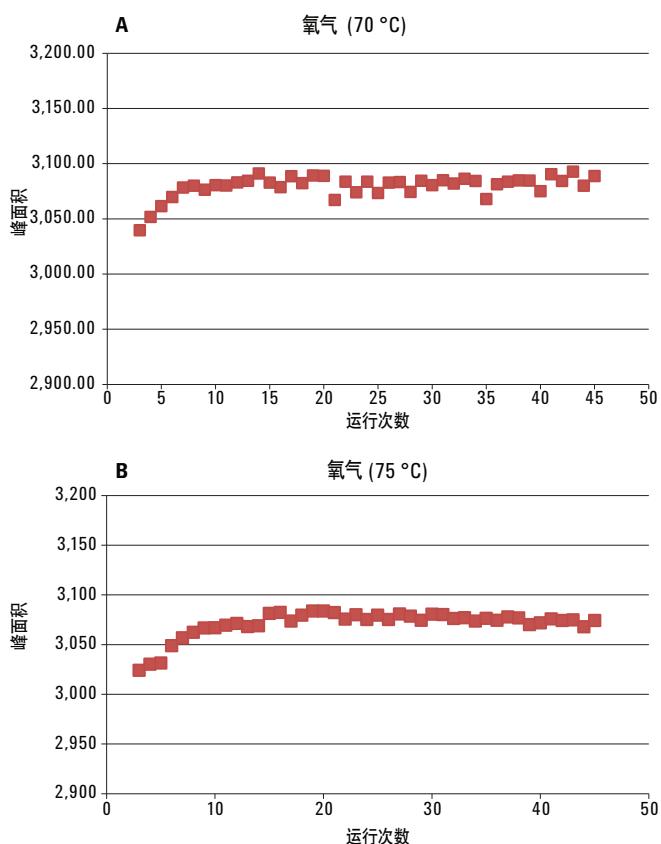


图 2. A) 氧气在 45 次运行序列中的响应, LVO 温度为 70 °C
B) 氧气在 45 次运行序列中的响应, LVO 温度为 75 °C

图 3 显示了 FID 通道使用氧化铝 PLOT 色谱柱分离炼厂气校验样品（部件号 5190-0519）的谱图。0.50% 硫化氢在永久性气体通道 (TCD1) 的分离图见图 4。大阀箱温度为 70 °C 时，运行时间只有 8 分钟多一点。

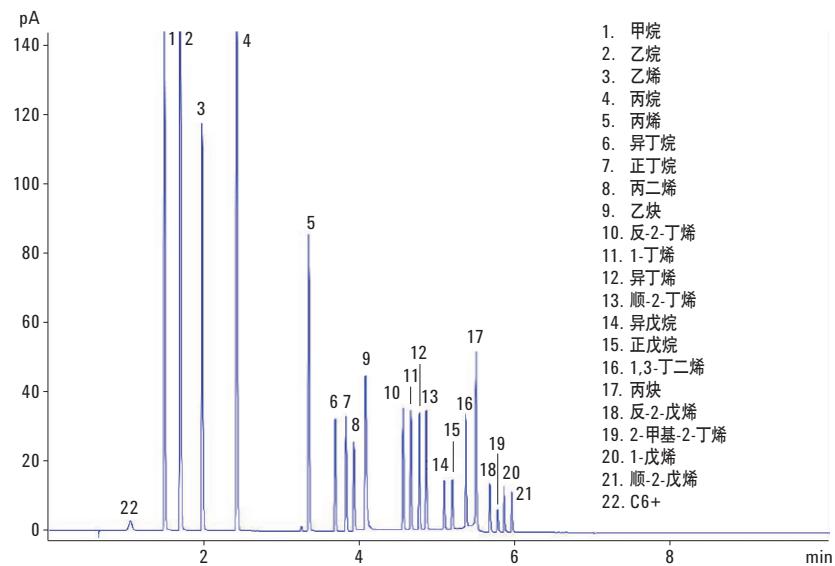


图 3. 标注化合物名称的FID 通道谱图。RGA 校验样品 5190-0519

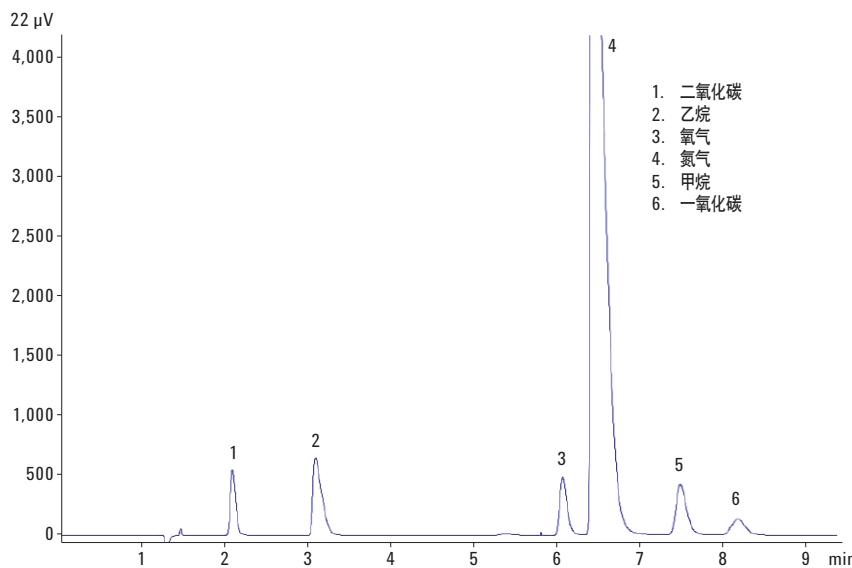


图 4. LVO 温度为 70 °C 时的永久性气体通道 (TCD1) 的谱图。高浓度组分 (如氮气) 造成的轻微色谱柱超载会使色谱峰变得不对称，但不影响定量

结论

G3507A 大阀箱可提高基于传统填充柱的炼厂气分析仪的分析性能和灵活性。LVO 的温度控制完全独立于 7890B 主柱温箱。微填充柱能够在分析速率和分析能力之间实现很好的平衡。系统能够在 8 分钟内实现完整的 RGA 分析。对于典型 RGA 化合物浓度范围，该系统表现良好。如果使用系统分析极端浓度（极高或极低）的烃类，结果将有所不同。由于用于永久性气体通道分离的微填充柱保持在一个相对低的温度（低于 80 °C）下，所以氧气的响应也很稳定。通过调整阀切换时间，还对硫化氢和羰基硫进行了分析，运行时间稍微长一些。所有 RGA 典型组分的 %RSD 都非常出色。LVO 在温度控制方面独立于采用程序升温的 7890B 柱温箱，因此，当主柱温箱升至 190 °C 时，LVO 还能保持所设定的恒定温度。

LVO 最多可容纳 6 个加热阀。其中一个阀位置由大色谱柱轴占据。大轴可容纳多达 15 英尺长 1/8 英寸内径的金属色谱柱。阀可为 4、6、10 和 14 通阀。

订货信息

如果您需要订购 RGA 系统，请具体说明：

G3445B#532 — 带大阀箱并采用微填充柱的快速炼厂气分析仪

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2013
2013年11月21日, 中国印制
5991-3534CHCN



Agilent Technologies