

# 基于 Agilent 7890B 气相色谱系统和 G3507A 大阀箱的填充柱炼厂气分析系统

## 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。通道 1 和 3 为程序升温，而通道 2 为恒温，其温度控制独立于主柱温箱。根据 G3507A LVO 的温度和阀切换时间，分析时间从 15 到 18 分钟不等。

## 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 以内的烃类以及 C6 和 C6+ 进行详细测定，其中 C6 及 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，某些含硫化物，比如硫化氢和羰基硫也可能需要被测定。

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 1/8 英寸填充柱。三根用于永久性气体和硫化氢分离的 1/8 英寸色谱柱位于 G3507A 大阀箱内，在整个运行中保持恒温。这样可以更为灵活地微调分离，还可以使氧的测定更稳定。氧在多孔聚合物上的响应会随着色谱柱柱温的升高而逐渐降低使用恒温 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 到 5 是 1/8 英寸填充柱。在这五根填充柱中，1~3 号柱位于大阀箱内，并缠绕在 1 5/8 英寸和 1 英寸的组合轴上，以保证卓越的温度稳定性。图 2 为拆除盖的大阀箱的图片。请注意，色谱柱可直接与特定的轴一起加热。色谱柱 6 和 7 为毛细管柱，安装在 7890B 气相色谱柱温箱内，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源源。

选定的系统参数见表 1。

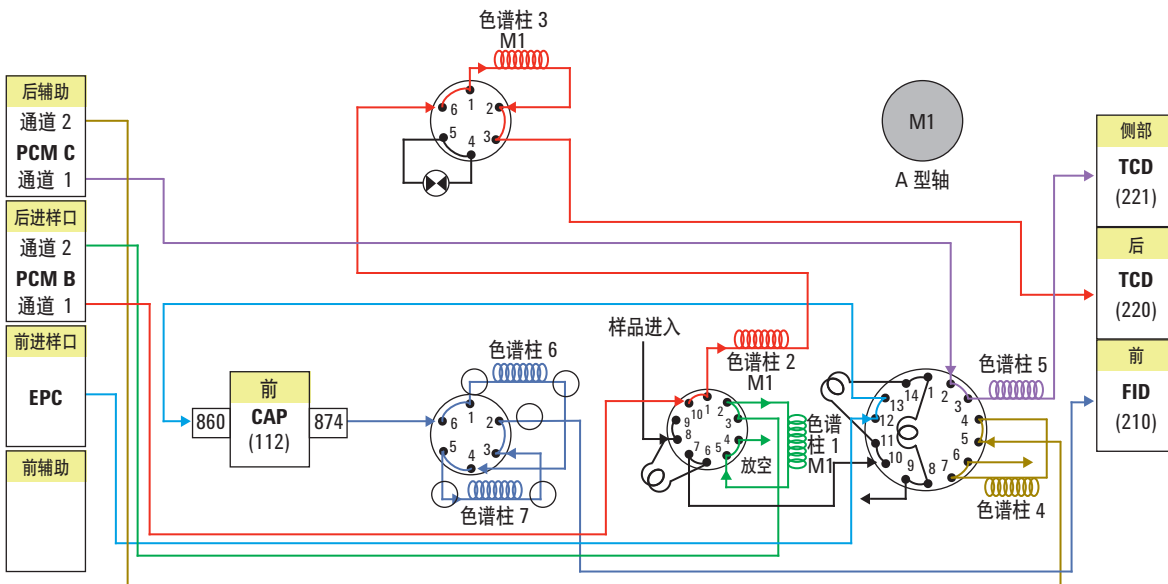


图 1. 系统阀示意图。色谱柱 1 绕在 1 英寸的轴上，色谱柱 2 和 3 绕在 1 5/8 英寸的轴上



图 2. 已安装色谱柱且拆盖的大阀箱。所示为色谱柱 1、2 和 3

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, 氮气为载气, 参比气流速 45 mL/min, 尾吹气流速 2 mL/min, 负极性
主柱温箱升温程序	60 °C 保持 1 分钟, 然后以 20 °C/min 的速率升至 80 °C, 再以 30 °C/min 升至 190 °C
大阀箱	65 °C 和 70 °C 恒温

## 结果与讨论

定制混合气中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 65 °C 和 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 H<sub>2</sub>S 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. 大阀箱温度为 65 °C 和 70 °C 时, RGA 组分的保留时间 (RT) 和峰面积 %RSD

化合物	浓度 (%)	保留时间		峰面积	
		65 °C	70 °C	65 °C	70 °C
C6+	0.06	0.026	0.022	0.35	0.31
甲烷 (FID)	4.99	0.009	0.011	0.19	0.12
乙烷 (FID)	4.00	0.020	0.016	0.21	0.15
正丁烷	0.30	0.103	0.038	0.23	0.16
反-2-丁烯	0.30	0.130	0.055	0.22	0.19
1-丁烯	0.30	0.130	0.056	0.34	0.26
正戊烷	0.10	0.082	0.034	0.29	0.22
氢气	12.10	0.021	0.037	0.13	0.10
氧气	2.98	0.015	0.010	1.36	0.70
氮气	平衡气	0.026	0.017	0.18	0.12
一氧化碳	1.52	0.044	0.023	0.16	0.12
二氧化碳	2.01	0.110	0.048	0.13	0.14
甲烷 (TCD)	4.99	0.031	0.020	0.25	0.13
乙烷 (TCD)	4.00	0.099	0.055	0.22	0.14

表 3. 选定的检出限指南

化合物	检出限
烃类	0.01 mol%
硫化氢	500 ppm
羰基硫	300 ppm
氢气	0.01 mol%
O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub>	0.01 mol%

使用 RGA 和 NGA 分析永久性气体时，由于氧气与多孔性聚合物的化学吸附作用，当采用程序升温时，氧气的响应会逐渐减小。使用大阀箱则不会出现这种问题，因为分析永久性气体的色谱柱均采用恒温控制。图 3 显示了 LVO 温度为 65 °C 时 60 多个运行序列的氧气的峰面积。虽然最初氧的响应有小幅下滑，但峰面积的长期稳定性非常出色。为了消除初始系统启动效应，最开始的几次运行没有包括在内。

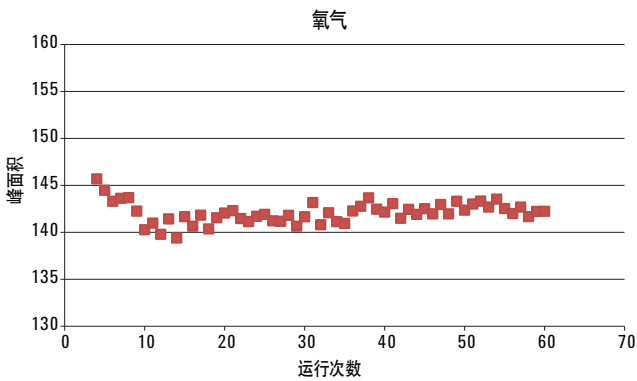


图 3. G3507A LVO 温度为 65 °C 时氧气分析的稳定性

图 4 显示了所有三个通道（FID、TCD1 和 TCD2）分离炼厂气校验样品（部件号 5190-0519）的谱图。大阀箱温度设置为 70 °C。总运行时间只需不到 18 分钟。图 5 显示了 FID 通道进行烃类化合物鉴定的谱图。图 6 为测试样品在永久性气体通道 (TCD1) 的分离图，该测试样品是全 RGA 混合物的一小部分，包含 0.50% 的硫化氢。最后，图 7 是大阀箱温度为 65 °C 时的永久性气体通道分析的谱图。请注意，阀切换时间仅适用于不含硫化氢的样品。总运行时间为 16 分钟。

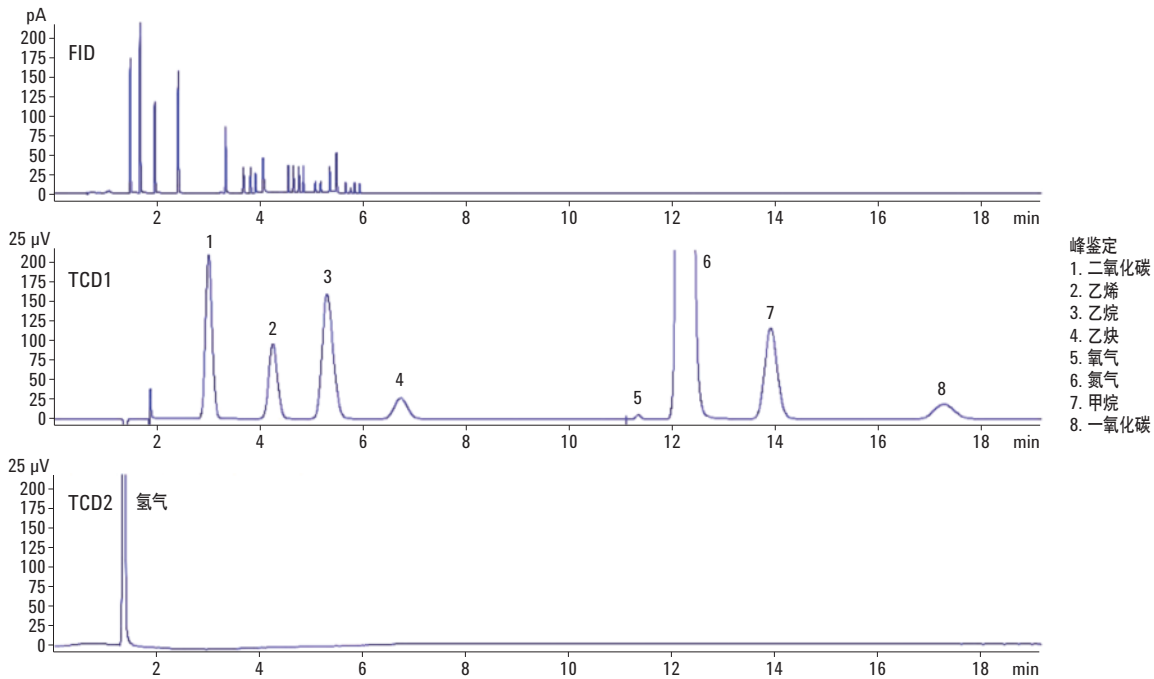


图 4. RGA 分析仪的全部三个通道样品为 RGA 校验样品 5190-0519。TCD1 的峰号为：1. 二氧化碳；2. 乙烯；3. 乙烷；4. 乙炔；5. 氧气；6. 氮气；7. 甲烷；8. 一氧化碳。TCD2：氢气

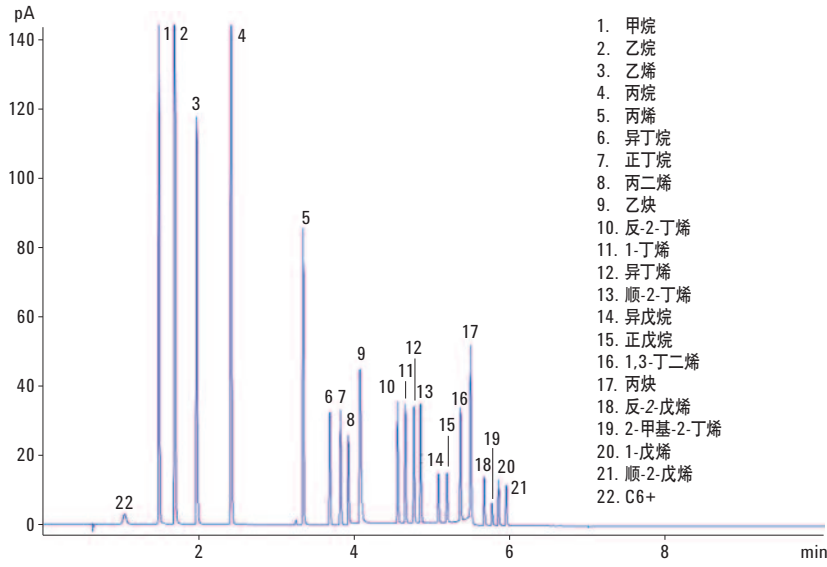


图 5. FID 通道进行烃类化合物鉴定的谱图。样品是 RGA 校验样品 5190-0519

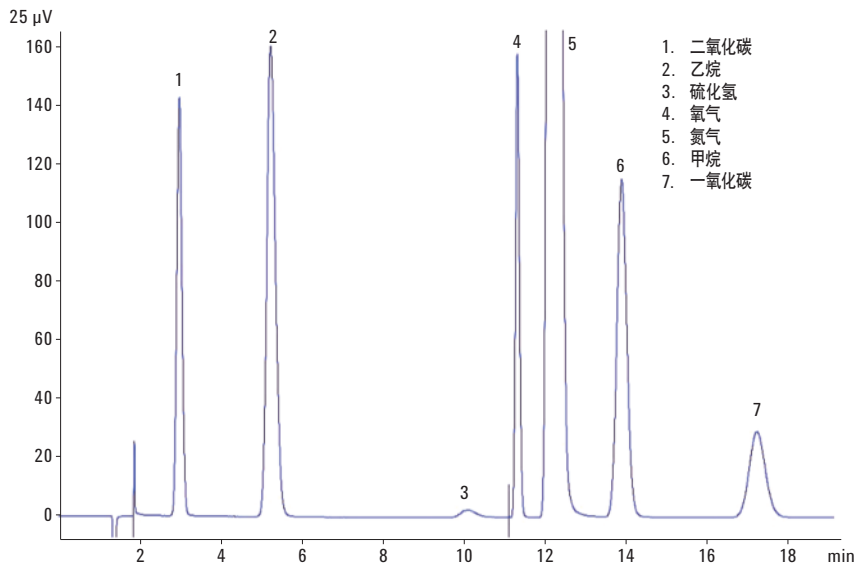


图 6. TCD1 通道进行硫化氢分析的谱图。LVO 温度为 70 °C

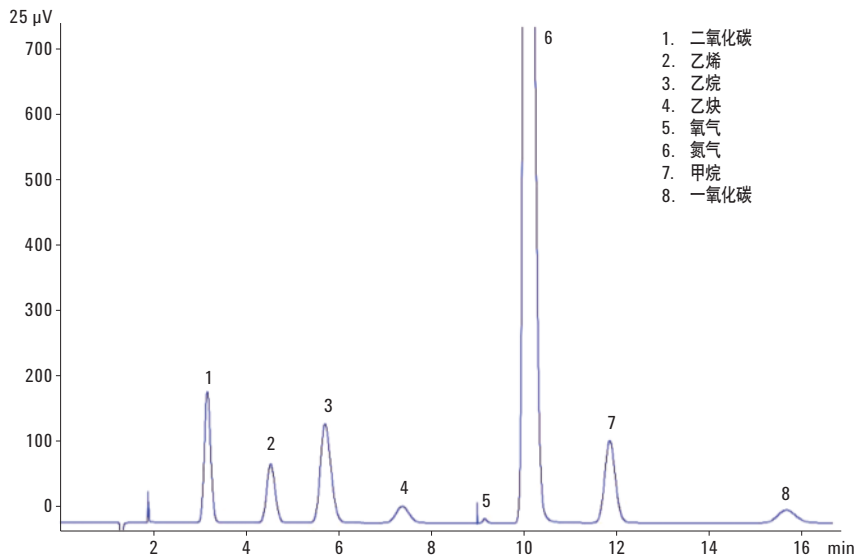


图 7. LVO 温度为 65 °C 时的 TCD1 通道的谱图。样品是 RGA 校验样品 5190-0519

## 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。分析永久性气体通道的色谱柱保持在一个相对低的恒温下，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。

大阀箱在温度控制方面独立于采用程序升温的 Agilent 7890B 气相色谱系统柱温箱。当采用于 PLOT 柱分离，主柱温箱程序升温至 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 #531 — 带大阀箱并采用标准填充柱的炼厂气分析仪

## 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](http://www.agilent.com/chem/cn)

[www.agilent.com/chem/cn](http://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 25 日，中国印刷

5991-3535CHCN



**Agilent Technologies**