

中华人民共和国国家标准

GB/T 29747—2013

煤炭直接液化 生成气的组成分析 气相色谱法

Coal direct liquefaction—Determination of composition for coal direct
liquefaction gas—Gas chromatographic method

2013-09-18 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国煤炭工业协会提出。

本标准由全国煤炭标准化技术委员会(SAC/TC 42)归口。

本标准起草单位：煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院。

本标准主要起草人：朱肖曼、杜淑凤、毛学锋、吴艳、周铭、颜丙峰、石智杰、赵渊、王雨、张帆。

煤炭直接液化 生成气的组成分析 气相色谱法

1 范围

本标准规定了测定煤炭直接液化生成气中 $C_1 \sim C_5$ 烃及氢气、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢含量的气相色谱方法。

本标准适用于表 1 所示范围的煤炭直接液化生成气。

表 1 气体组分及测量范围

组分	范围(体积分数,%)	组分	范围(体积分数,%)
甲烷	1.00~20	异丁烯	0.01~1
乙烷	0.50~10	顺丁烯	0.01~1
乙烯	0.01~2	正戊烷	0.01~2
丙烷	0.20~10	异戊烷	0.01~2
丙烯	0.01~5	二氧化碳	0.20~10
异丁烷	0.01~5	氢气	70~95
正丁烷	0.01~5	一氧化碳	0.50~10
反丁烯	0.01~1	硫化氢	0.10~5
正丁烯	0.01~1		

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3723 工业用化工产品采样的安全通则

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 23251—2009 煤化工用煤技术导则

3 术语和定义

GB/T 23251—2009 界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

煤炭直接液化 coal direct liquefaction

煤炭在高压、高温和催化剂的作用下与氢气进行加氢反应,从而直接转化为液体燃料的过程。

[GB/T 23251—2009,定义 3.8]

4 方法提要

采用多维(双通道)气相色谱仪对煤炭直接液化生成气进行组分分析。

样品分两路进入色谱系统,通过阀的切换,进入不同色谱柱对组分进行分离和检测。

通道 A:试样被载气(He)带入色谱柱,用 Hayesep-Q 和 5A 分子筛填充色谱柱对氢气、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢进行分离,用热导检测器(TCD)检测。

通道 B:试样被载气(He)带入色谱柱,用 PLOT Al_2O_3 “S”毛细管色谱柱对 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃类进行分离,用氢火焰离子化检测器(FID)检测。

用色谱工作站,将试样组分与标准气相应组分的色谱峰对比,根据保留时间对各组分定性,采用外标法对各组分定量。

5 试剂和材料

5.1 载气与辅助气

5.1.1 氦气:纯度大于 99.999%。

5.1.2 氢气:纯度大于 99.999%。

5.1.3 空气:纯度大于 99.99%,进仪器前用分子筛脱水。

5.1.4 氮气:纯度大于 99.999%。

5.2 标准气

经有资质机构标定的有证标准物质: $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃、氢气、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的混合气。

标准气的所有组分应处于均匀的气态。与样品相比,对于体积分数不大于 5%的组分,标准气中相应组分的体积分数不大于 10%,也不低于样品中相应组分体积分数的 1/2;对于体积分数大于 5%的组分,标准气中相应组分的体积分数应不低于样品中组分体积分数的 1/2,也不大于该组分体积分数的 2 倍。

标准气应在有效期内使用,使用前摇匀。

5.3 取气袋

复合膜取气袋:3 L~5 L。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪

双通道气相色谱仪(钝化处理)。通道 A 为 Hayesep-Q 预柱, Hayesep-Q 填充柱及 5A 分子筛柱和 TCD 检测器;通道 B 为 PLOT Al_2O_3 “S”毛细管色谱柱和 FID 检测器;色谱仪配有六通阀和十通阀气体进样系统;配置填充柱进样口和毛细管柱分流/不分流进样口;色谱工作站。气相色谱仪的系统连接图见图 1。

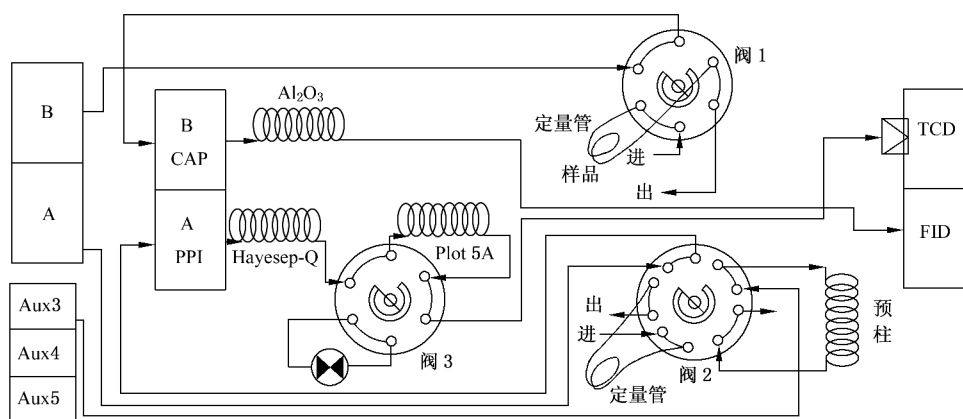


图 1 气相色谱仪系统连接图

6.2 色谱柱

6.2.1 色谱柱类型

采用四根色谱柱(钝化处理)对待测气体进行组成分析。色谱柱及其技术参数见表 2。

表 2 色谱柱及其技术参数

色谱柱	Hayesep-Q 预柱	Hayesep-Q	5A 分子筛	PLOT Al ₂ O ₃ “S”
固定相	高分子多孔小球	高分子多孔小球	A 型分子筛	涂渍氧化铝的多孔层开管柱
粒度/mm	0.18~0.15	0.18~0.15	0.18~0.15	
膜厚/ μm				15
柱长/m	1	2	5	50
柱内径/mm	2	2	2	0.53
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	275	275	350	200

6.2.2 色谱柱的分离度

煤液化生成气的各组分在色谱柱上的分离度 R 应不小于 1.5。

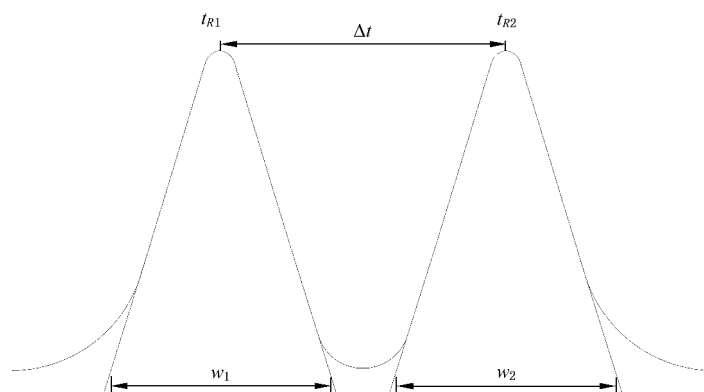


图 2 色谱柱的分离度

色谱柱的分离度按式(1)计算:

$$R=2\times\frac{t_{R2}-t_{R1}}{w_1+w_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- R —— 分离度;
- t_{R1}, t_{R2} —— 相邻两色谱峰的保留时间,见图 2;
- w_1, w_2 —— 相邻两色谱峰的峰宽,即在峰两侧拐点处所作切线与峰底相交,得出的两点间的距离,见图 2。

6.2.3 色谱柱的老化

将 4 根色谱柱按要求与色谱仪连接,断开检测器,在载气流量为 40 mL/min 的条件下,采用程序升温方式对色谱柱进行老化。操作条件为:初始温度 60 ℃,运行 10 min,然后以 15 ℃/min 的升温速率升至 190 ℃,运行 15 min。重复进行上述操作,直至分离度达到 6.2.2 的要求。

7 取样

7.1 取样方式

气体取样按 GB/T 3723 和 GB/T 6681 的规定进行。

可采用实时在线方式取样,也可用取气袋取样。在条件允许的情况下建议采用实时在线方式采集样品;使用取气袋取样时,推荐使用复合膜取气袋。

7.2 取气袋取样程序

- a) 打开取气袋取样口阀门,将袋中余气全部放散。
- b) 将管路中取样口的阀门缓慢打开,放出取样管路中的气体。然后将取气袋的橡胶口套在取样口上,将样品气充入取气袋中,关闭取样口阀门,取下取气袋,将取气袋中气体全部挤出,尽量减少死体积,重复充放气 3 次后,将取气袋内充入样品气,关闭取样口阀门,取下取气袋并密封好,防止漏气。
- c) 取气袋要做好标记,注明样品名称、取样地点、取样时间和取样人员等。取样后应立即分析。

8 测定步骤

8.1 色谱仪工作条件

典型色谱仪工作条件见表 3 和表 4。

表 3 典型色谱仪工作条件

进样系统	进样口	通道 A	通道 B
	进样口模式	吹扫填充柱	分流模式
	汽化室温度/℃	150	150
	载气类型	氦气	氦气
	载气流量/(mL/min)	38.0	
	分流比		50 : 1
	压力/kPa		5.0

表 3 (续)

色谱柱	色谱柱类型	填充柱	毛细管色谱柱
	进样口	前进样口	后进样口
	出样口	TCD 检测器	FID 检测器
	流量模式	恒定流量	恒定压力
	压力/kPa		5.0
	载气流量/(mL/min)	38.0	
柱箱	最高温度/℃	200	
	程序升温	60 ℃ 运行 10 min, 然后以 15 ℃/min 的升温速率升至 150 ℃, 再运行 4 min, 共运行 20 min	
检测器	检测器类型	TCD 检测器	FID 检测器
	检测器温度/℃	250	250
	尾吹气类型		氮气
	参比流量/(mL/min)	40.0	
	氢气流量/(mL/min)		40.0
	空气流量/(mL/min)		450.0
	尾吹气流量/(mL/min)		45.0
	点火补偿值/pA		2.0
注: 也可采用能达到等同或更高分析效果的其他色谱工作条件。			

表 4 阀切换时间和运行状态

阀切换时间/min	阀号	运行状态
0.01	阀 1	打开
0.01	阀 2	打开
1.00	阀 1	关闭
1.70	阀 3	打开
3.20	阀 2	关闭
8.80	阀 3	关闭

8.2 标准气导入和仪器标定

仪器稳定后,将标准气接到色谱仪阀进样装置口,待用标准气反复吹扫进样定量管后,切换六通阀、十通阀进样装置使之导入色谱柱,用色谱工作站进行数据处理。重复测定两次,若两次测量峰面积的相对偏差不大于 1%,取两次测定的平均值作为标准气中该组分的峰面积。每次开机均需用标准气进行标定。

8.3 试样的导入和组分测定

8.3.1 试样的导入

将试样容器或导管接到色谱仪阀进样装置口,待用试样反复吹扫进样定量管后,切换六通阀、十通阀进样装置使之导入色谱柱,用色谱工作站进行数据处理。重复测定两次,若两次测量峰面积的相对偏差不大于1%,取两次测定的平均值作为试样被测组分的峰面积。

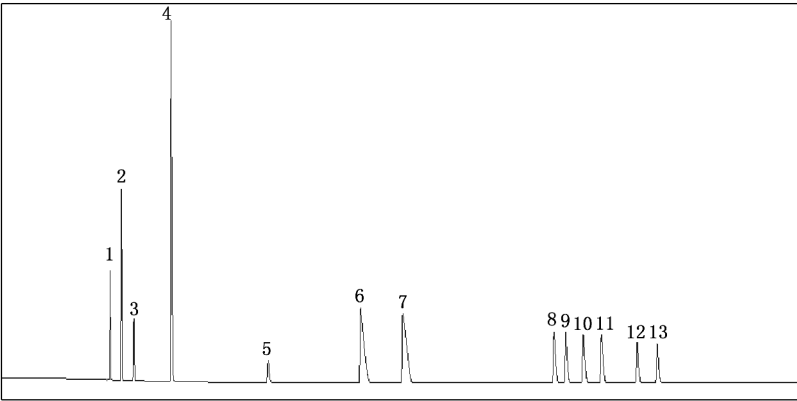
8.3.2 组分的定性分析

试样中组分的出峰次序见图3、图4。把试样组分的色谱峰与标准气相应组分的色谱峰相比,根据保留时间进行定性。



说明:
1——二氧化碳色谱峰;
2——硫化氢色谱峰;
3——氢气色谱峰;
4——一氧化碳色谱峰。

图3 Hayesep-Q和5A分子筛填充柱色谱图



说明:
1 —— 甲烷色谱峰; 2 —— 乙烷色谱峰; 3 —— 乙烯色谱峰;
4 —— 丙烷色谱峰; 5 —— 丙烯色谱峰; 6 —— 异丁烷色谱峰;
7 —— 正丁烷色谱峰; 8 —— 反丁烯色谱峰; 9 —— 正丁烯色谱峰;
10 —— 异丁烯色谱峰; 11 —— 顺丁烯色谱峰; 12 —— 异戊烷色谱峰;
13 —— 正戊烷色谱峰。

图4 PLOT Al₂O₃“S”毛细管色谱柱谱图

8.3.3 组分的定量分析

采用外标法按 8.3.1 对气体组分进行定量分析,根据样品气和标准气中相应组分的峰面积之比按式(2)计算各组分含量。取两次重复测定结果的平均值报出。

$$v_{s'} = v_s \times \frac{A_{s'}}{A_s} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$v_{s'}$ ——样品气中组分 i 的体积分数, %;

v_s ——标准气中组分 i 的体积分数, %;

$A_{s'}$ ——样品气中组分 i 的峰面积;

A_s ——标准气中组分 i 的峰面积。

9 方法精密度

9.1 重复性限

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值在 95% 置信概率下应不大于表 5 规定的数值。

表 5 煤炭直接液化生成气组分测定的方法精密度

范围/%	重复性限/%	再现性限/%
<1	0.02	0.05
1~10	0.05	0.20
>10	0.20	0.40

9.2 再现性限

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值在 95% 置信概率下应不大于表 5 规定的数值。

10 试验报告

试验报告至少应包括以下信息:

- 样品标识;
- 依据标准;
- 试验结果;
- 与标准的任何偏离;
- 试验中出现的异常现象;
- 试验日期。