

中华人民共和国国家标准

GB/T 27884—2011

煤基费托合成原料气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的测定 气相色谱法

Determination of hydrogen, nitrogen, carbon monoxide,
carbon dioxide and methane in the coal-based F-T synthesis
feed gas—Gas chromatographic method

2011-12-30 发布

2012-08-01 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 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:中科合成油技术有限公司、中国科学院山西煤炭化学研究所、内蒙古伊泰煤制油有限责任公司、山西潞安煤基合成油有限公司。

本标准主要起草人:李英、李莹、樊改仙、贾瑞、杨勇、李永旺。

煤基费托合成原料气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了煤基费托合成原料气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的气相色谱测定方法。

本标准适用于表 1 所示范围的煤基费托合成原料气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 组分含量的测定。

表 1 煤基费托合成原料气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的测定范围

组 分	测定范围(体积分数)/%
氢气	45~70
氮气	0.1~5.0
一氧化碳	25~40
二氧化碳	0.1~5.0
甲烷	0.1~15

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 4946 气相色谱法术语

GB/T 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法

GB/T 10410 人工煤气和液化石油气常量组分气相色谱分析法

3 术语和定义

GB/T 4946 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

费托合成 Fischer-Tropsch synthesis

煤间接液化技术之一,它以合成气(CO 和 H_2)为原料在催化剂(主要是铁系)和适当反应条件下合成以石蜡烃为主的液体燃料的工艺过程。

3.2

煤基费托合成原料气 feed gas for coal-based F-T synthesis

以煤或焦炭为原料经气化制成的、用于费托合成的混合气体。

4 方法提要

试样被载气(氩气)带入色谱柱,在以碳分子筛为固定相的色谱柱内 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 被分

离,通过热导检测器检测并记录其色谱图,把试样组分的色谱峰与标准气相应组分的色谱峰相比,根据保留时间进行各组分定性,按校正面积归一化法计算各组分的含量。

5 试剂与材料

5.1 载气:氩气,纯度 $>99.99\%$ 。

5.2 标准气

分析需要的标准气可采用国家二级标准物质,按 GB/T 5274 制备。

标准气的所有组分必须处于均匀的气态。与样品相比,对于浓度不大于 5% 的组分,标准气中相应组分的浓度应不大于 10% ,也不低于样品中相应组分浓度的 50% 。对于浓度大于 5% 的组分,标准气中相应组分的浓度,应不低于样品中组分浓度的 50% ,也不大于该组分浓度的 50% 。

6 仪器与设备

6.1 气相色谱仪

配有填充柱进样口、六通进样阀及热导检测器(TCD)。

6.2 色谱柱

6.2.1 柱管

用对被测组分呈惰性和无吸附性的材料制成。可选用不锈钢管、铜管、铝管或玻璃管,优先选用不锈钢管。长度与内径见表 2。

6.2.2 固定相

碳分子筛,规格见表 2。

6.2.3 色谱柱的填充

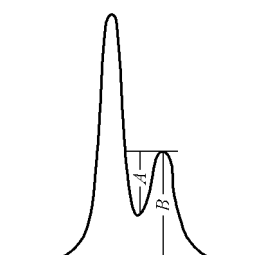
将柱管内部洗净烘干后在柱出口端填入少量玻璃棉,并用纱布裹好与真空泵连接,然后从柱入口端装入固定相,装填过程中应轻轻敲打柱管,装满后填入适量玻璃棉。色谱柱应填充紧密均匀。

6.2.4 色谱柱的老化

将装填好的色谱柱与色谱仪连接,断开检测器,通入载气,柱箱温度调节到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 40 mL/min 的载气流速老化 $4\text{ h}\sim 8\text{ h}$ 。

6.2.5 色谱柱的分离

按 GB/T 10410 规定,以相邻两峰的谷深 A 与较小峰的峰高 B 的比值 A/B 为分离度(在小组分相邻于大组分时,取小峰的斜率作为基线,见图 1),当组分含量大于 5% 时, A/B 应大于 0.8 ;当组分含量小于 5% 时, A/B 应大于 0.4 。

a) A/B 比率的图例

A —— 两峰间峰谷深；

B —— 两相邻峰高于基线的较小峰的高。

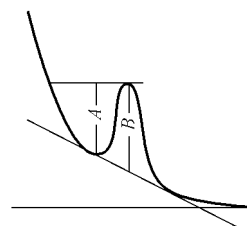
b) 对小组分峰 A/B 比率的图例

图 1 组分在色谱柱上的分离效果

7 取样

7.1 取样要求

取样应选择在流路的截面组分浓度基本均一的位置,避开合流点附近。

警示 1:应注意取样容器及其管线的密封性,防止气体泄露导致的中毒、爆炸等危险发生。

警示 2:应注意取样位置的隔热,防止烫伤。

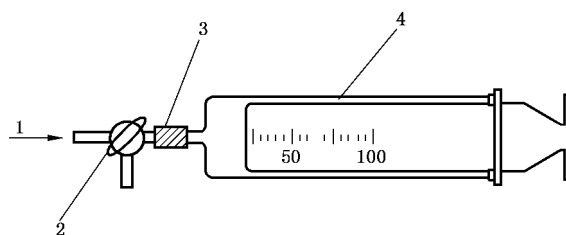
7.2 取样方法

7.2.1 直接采取试样

当气源离分析装置距离较近时,可以直接使试样通过取样管或导管直接进入气相色谱仪。取样前应排除取样管中的余气,至少置换 3 次。

7.2.2 使用试样容器采取试样

在常压状态下可采用玻璃注射器(图 2)或金属采样袋(图 3)采取试样。取样前应排除取样管中的余气,至少置换 3 次。取样后应在 2 h 内进行分析。



1——试样；

2——三通旋塞；

3——塑料管；

4——100 mL 玻璃注射器。

图 2 玻璃注射器

单位为毫米

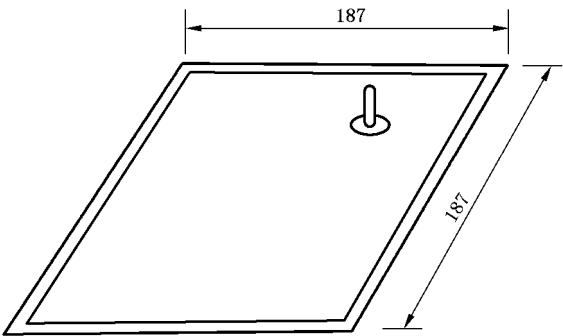


图 3 1 L~2 L 金属气体袋

8 测定步骤

8.1 色谱工作条件

测定煤基费托合成原料气的气相色谱典型工作条件见表 2。

表 2 典型色谱工作条件

项 目	内 容
柱长/m	2
柱内径/mm	3
固定相	碳分子筛(TDX-01),0.178 mm~0.150 mm (80 目~100 目)
柱箱温度/℃	80~90
载气及流速/(mL/min)	氩气 25~40
汽化室温度/℃	120
检测器温度/℃	120
定量管/mL	1.0
注：也可采用能达到同等或更高分析效果的其他色谱工作条件。	

8.2 标准气的测定

用定量管采取标准气,通过切换六通阀进样装置导入色谱柱,用色谱工作站进行数据处理。重复测定三次,若三次色谱峰面积的相对偏差不大于 1%,取三次重复测定数值的平均值作为标准值。

8.3 试样的测定

将试样容器或导管接到六通阀进样装置,用试样反复吹洗定量管后,试样通过切换六通阀进样装置导入色谱柱,用色谱工作站进行数据处理。重复测定两次,取两次重复测定数值的平均值作为分析值。

9 结果表述

9.1 组分的定性

试样中各组分的出峰次序见图 4。把试样组分的色谱峰与标准气相应组分的色谱峰相比,根据保留时间进行组分定性。

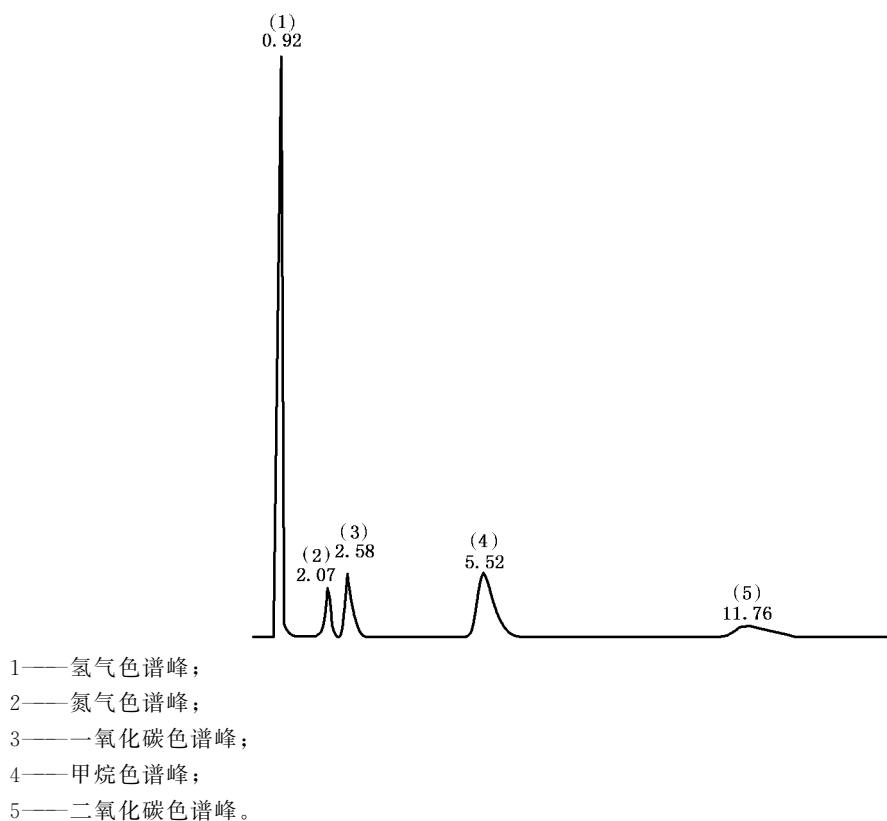


图 4 TDX-01 碳分子筛柱色谱图

9.2 组分的定量

9.2.1 校正因子测定

9.2.1.1 按照表 2 规定的实验条件,待仪器稳定后,往色谱仪注入标准气(5.2),记录色谱图、各组分的峰面积和含量。

9.2.1.2 根据进入检测器中组分的量与检测器产生的相应峰值的比值即可求出组分 i 的校正因子 (f_i),组分 i 与氮气校正因子的比值即为该组分的相对校正因子,计算见式(1)。

$$f_{s,i} = \frac{v_i/A_i}{v_s/A_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$f_{s,i}$ ——组分 i 的相对校正因子;

v_s ——氮气的体积分数, %;

A_s ——氮气的峰面积,单位为平方厘米(cm^2);

v_i ——组分 i 的体积分数, %;

A_i ——组分 i 的峰面积,单位为平方厘米(cm^2)。

9.2.1.3 相对校正因子随实验条件的变化而有所不同。在本标准给定的测定条件下,各组分相对校正因子的参考值见表 3。

表 3 各组分相对校正因子的参考值

组 分	校 正 因 子
氢气	0.10
氮气	1.00
一氧化碳	1.06
二氧化碳	1.27
甲烷	0.36

9.2.2 计算

用校正面积归一化法,按式(2)计算煤基费托合成原料气中 H₂、N₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 的体积分数(%)。

$$v_i = \frac{A_i f_{s,i}}{\sum A_i f_{s,i}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：
v_i ——组分 i 的体积分数，%；
A_i ——组分 i 的峰面积,单位为平方厘米(cm²)；
f_{s,i}——组分 i 的相对校正因子。

10 测试精密度

10.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值应符合表 4 要求。

10.2 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不相同的设备,按相同的测试方法,对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值应符合表 4 要求。

表 4 分析结果的重复性限和再现性限

组分含量(体积分数)/%	重复性限 r(体积分数)/%	再现性限 R(体积分数)/%
<1	0.10	0.20
1~5	0.20	0.30
5~25	0.40	0.50
>25	0.70	0.80

11 试验报告

试验报告至少应包括以下信息：
a) 试样标识；

- b) 依据标准；
 - c) 使用的方法；
 - d) 试验结果；
 - e) 与标准的任何偏离；
 - f) 试验中出现的异常现象；
 - g) 试验日期。
-