

中华人民共和国国家标准

GB/T 27885—2011

煤基费托合成尾气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烃的测定 气相色谱法

Determination of hydrogen, nitrogen, carbon monoxide,
carbon dioxide and $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ hydrocarbons in the coal-based F-T
synthesis tail 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。

煤基费托合成尾气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烃的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了煤基费托合成尾气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 饱和烃和不饱和烃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尾气中 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 饱和烃和不饱和烃组分含量的测定。

表 1 煤基费托合成尾气主要组分的测定范围

组 分	测定范围(体积分数)/%
氢	25~70
氮	0.1~15
一氧化碳	5.0~30
二氧化碳	1.0~25
甲烷	10~40
乙烷	0.1~10
乙烯	0.1~10
丙烷	0.1~5.0
丙烯	0.1~5.0
正丁烷	0.1~3.0
正丁烯	0.1~3.0
正戊烷	0.05~0.5
正戊烯	0.05~1.0
正己烷	0.01~0.3
正己烯	0.01~0.5
正庚烷	0.01~0.1
正庚烯	0.01~0.3
正辛烷	0.01~0.1
正辛烯	0.01~0.2

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

煤基费托合成尾气 tail gas for coal-based F-T synthesis

费托合成反应后,经气液分离后的气体。

4 方法提要

采用两台气相色谱仪进行煤基费托合成尾气的测定。

- 1) 以氮气做载气,通过 PLOT/ Al_2O_3 石英毛细管色谱柱进行组分分离、用氢火焰离子化检测器(FID)完成烃类($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 饱和烃和不饱和烃)的测定;
- 2) 以氩气做载气,通过碳分子筛(TDX-01)柱进行组分分离、用热导检测器(TCD)完成 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 的测定;

采用校正面积归一化法计算各组分的含量;两台色谱仪的结果用甲烷关联做归一化处理。

5 试剂与材料

5.1 材料

5.1.1 高纯氢气;纯度大于 99.999%。

5.1.2 空气;纯度大于 99.999%(用分子筛脱水)。

5.1.3 高纯氮气;纯度大于 99.999%。

5.1.4 氩气;纯度大于 99.99%。

5.2 标准气

5.2.1 组成

标准气组成应与费托合成工艺相匹配,保质期 1 年;有以下两种:

- 1) 由 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 组成的混合气;
- 2) 由 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 饱和烃和不饱和烃组成的混合气。

5.2.2 一般要求

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

使用两台气相色谱仪。其中一台配有热导检测器,另一台配有氢火焰离子化检测器。采用气体六通阀进样器进样,材质为不锈钢。

6.2 色谱柱

6.2.1 TDX-01 柱

6.2.1.1 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。

6.2.1.2 固定相

碳分子筛,规格见表 2。

6.2.1.3 柱管填充

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。

6.2.1.4 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 ℃,以 40 mL/min 的载气流速老化 4 h~8 h。

6.2.2 PLOT/AL₂O₃ 柱

6.2.2.1 柱管

推荐使用长 50 m,内径 0.53 mm 的 PLOT/AL₂O₃ 熔融石英毛细管商品标准柱,或其他能满足本标准精密度要求的毛细管柱。要求相邻组分色谱峰的分离度满足 6.2.4 的规定。

6.2.2.2 色谱柱的老化

色谱柱在工厂已经老化和调整并给出所需的分离和时间选择。初次实验时,按表 3 所述色谱条件操作,柱箱温度达到 190 ℃,恒温 2 h,以除去色谱柱中可能残留的组分,然后降到室温。

6.2.3 色谱柱及使用条件

色谱柱及其使用条件见表 2。

表 2 色谱柱及使用条件

色谱柱	TDX-01	PLOT/AL ₂ O ₃
固定相	碳分子筛	涂渍氧化铝的多孔层开管柱
粒度	0.178 mm~0.150 mm (80 目~100 目)	0.07 mm

表 2 (续)

色谱柱	TDX-01	PLOT/ Al_2O_3
柱长	2 m	50 m
柱内径	3 mm	0.53 mm
柱温	室温~300 ℃	-60 ℃~200 ℃

6.2.4 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。

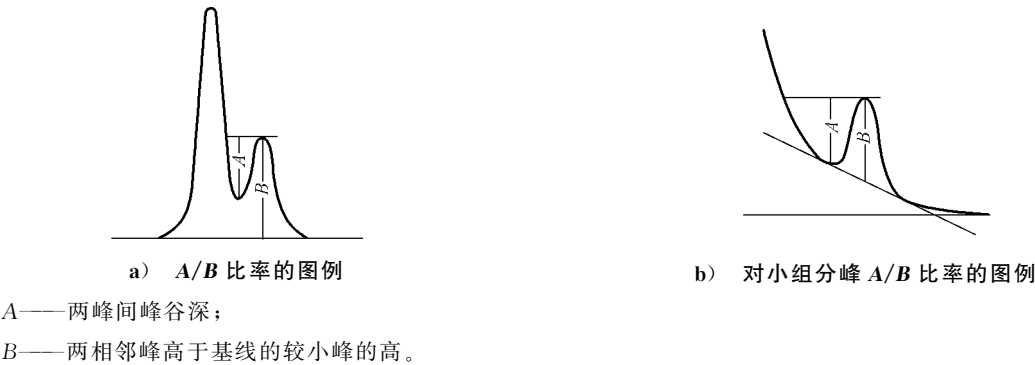


图 1 组分在色谱柱上的分离效果

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

在常压状态下可用图 2 所示的金属气体袋干法采样。取样前应排除取样管中的余气,至少置换 3 次。取样时需保证采样口温度保持在 60 ℃~80 ℃(可用蒸汽保温),以保证 C_5 以上组分不冷凝。取样后应在 2 h 内进行分析。

单位为毫米

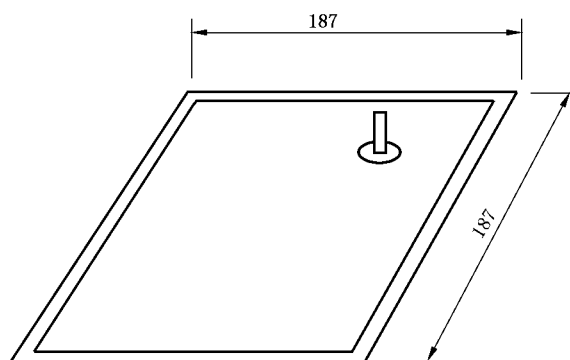


图 2 1 L~2 L 金属气体袋

8 测定步骤

8.1 色谱工作条件

测定煤基费托合成尾气的气相色谱典型工作条件见表 3。

表 3 典型色谱工作条件

工作条件	仪 器 A	仪 器 B
检测器类型	热导检测器(TCD)	氢火焰离子化检测器(FID)
载气	氩气,浓度不低于 99.99%	氮气,浓度不低于 99.99%
色谱柱	碳分子筛填充柱 0.178 mm~0.150 mm (80 目~100 目)	氧化铝多孔层开管毛细管柱 0.07 mm
柱长度/内径	2 m/3 mm	50 m/0.53 mm
定量管	1.0 mL	1.0 mL
气化室温度	120 ℃	220 ℃
柱箱温度	80 ℃~90 ℃	40 ℃保持 3 min,以 5 ℃/min 升至 75 ℃后, 以 10 ℃/min 升至 190 ℃后,再保持 24.5 min, 结束回到初始状态
检测器温度	120 ℃	250 ℃
载气流量	25 mL~40 mL	4 mL~10 mL
分析组分	H ₂ 、N ₂ 、CO、CH ₄ 、CO ₂	C ₁ ~C ₈ 烃
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,根据保留时间进行组分定性。

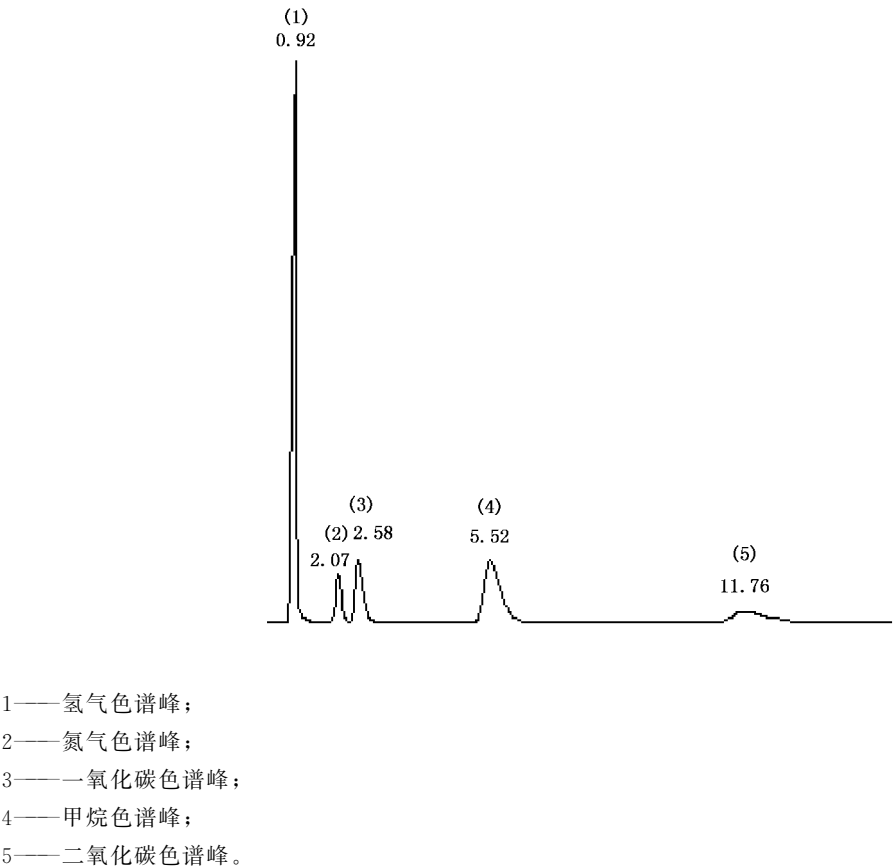
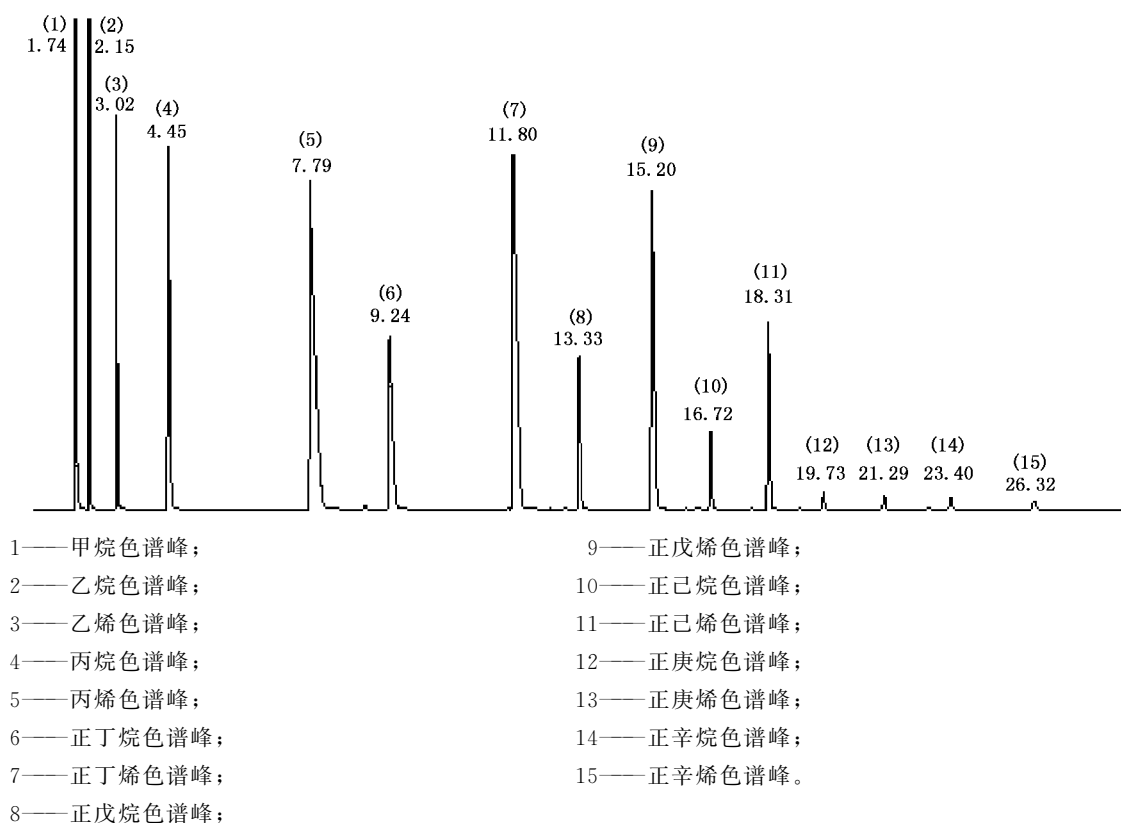


图3 TDX-01 碳分子筛柱色谱图

图 4 PLOT/AL₂O₃ 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 3 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),永久性气体(H₂、N₂、CO、CO₂ 和 CH₄)以氮气的校正因子 (f_s) 为基准,烃类(C₁~C₈)组分以甲烷的校正因子 (f_s) 为基准,按式(1)计算各组分的相对校正因子 ($f_{s,i}$)。

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

式中:

$f_{s,i}$ ——组分 i 的相对校正因子;

V_s ——氮气(或甲烷)的体积分数, %;

A_s ——氮气(或甲烷)的峰面积,单位为平方厘米(cm²);

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)。

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 4、表 5。

表 4 H₂、N₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 组分相对校正因子的参考值(以氮气为基础)

出峰序号	组分名称	相对校正因子
1	氢气	0.10
2	氮气	1.00
3	一氧化碳	1.06
4	二氧化碳	1.27
5	甲烷	0.36

表 5 C₁~C₈ 烃组分相对校正因子的参考值(以甲烷为基础)

出峰序号	组分名称	相对校正因子
1	甲烷	1.000
2	乙烷	0.526
3	乙烯	0.518
4	丙烷	0.354
5	丙烯	0.348
6	正丁烷	0.242
7	正丁烯	0.259
8	正戊烷	0.203
9	正戊烯	0.217
10	正己烷	0.167
11	正己烯	0.170
12	正庚烷	0.143
13	正庚烯	0.146
14	正辛烷	0.125
15	正辛烯	0.128

9.2.2 计算

根据峰面积计算出试样中各组分的含量,再分别计算 FID 与 TCD 两通道各组分的含量之和,以检查其是否为 100%,若试样中两通道各组分含量之和都达到 98.00%~102.00%,用式(2)、式(3)和式(4)分别计算试样中以甲烷关联的各组分含量的归一化值。

1) H₂、N₂、CO、CO₂ 及 CH₄ 组分的含量

$$V_i = \frac{(A_i f_{s,i})_{\text{TCD}}}{\Gamma} \times \frac{(A_{c1} f_{s,c1})_{\text{FID}}}{(A_{c1} f_{s,c1})_{\text{TCD}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

2) C₂~C₈ 各组分含量

$$V_i = \frac{(A_i f_{s,i})_{\text{FID}}}{\Gamma} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\Gamma = \sum \frac{(A_i f_{s,i})_{\text{TCD}} (A_{c1} f_{s,c1})_{\text{FID}}}{(A_{c1} f_{s,c1})_{\text{TCD}}} + \sum (A_i f_{s,i})_{\text{FID}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

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(cm^2)；
 $f_{s,i}$ ——组分 i 的相对校正因子；
 A_{cl} ——甲烷的峰面积，单位为平方厘米(cm^2)；
 $f_{s,\text{cl}}$ ——甲烷的相对校正因子；
 Γ ——甲烷关联的归一化总面积；
 $\frac{(A_{\text{cl}}f_{s,\text{cl}})_{\text{FID}}}{(A_{\text{cl}}f_{s,\text{cl}})_{\text{TCD}}}$ ——用甲烷关联的 FID 与 TCD 两通道间的响应比；
 $(A_if_{s,i})_{\text{TCD}}$ ——组分 i 在 TCD 上的相对校正因子与峰面积之积，单位为平方厘米(cm^2)；
 $(A_if_{s,i})_{\text{FID}}$ ——组分 i 在 FID 上的相对校正因子与峰面积之积，单位为平方厘米(cm^2)。

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 6 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 6 要求。

表 6 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(体积分数)/%	再现性限(体积分数)/%
0~0.1	0.03	0.05
0.1~1.0	0.10	0.20
1.0~5.0	0.20	0.30
5.0~25	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：

- 试样标识；
- 依据标准；
- 使用的方法；
- 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。