

# 使用 Agilent 990 微型气相色谱仪分析 炼厂气

## 作者

Jie Zhang  
安捷伦科技有限公司

## 前言

炼厂气分析 (RGA) 是一种基于气相色谱的常用测试方法，用于表征原油精炼过程中产生的气体，包括烟囱排放物、火焰和重整气流。尽管气体组成不尽相同，但通常都含有 C<sub>1</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃、C<sub>6+</sub> 烷烃、C<sub>2</sub> 至 C<sub>5</sub> 烯烃以及非冷凝气体。

Agilent 990 微型气相色谱仪提供快速 RGA 解决方案，相比常规实验室 GC 解决方案可大大缩短分析时间，例如从 6–8 分钟缩短至 2–3 分钟。

之前，已基于 Agilent 490 微型气相色谱仪开发了两种 RGA 解决方案<sup>[1,2]</sup>。其中一种为四通道配置，在分子筛通道分析除 CO<sub>2</sub> 以外的永久性气体，在 PoraPLOT U 通道分析 C<sub>2</sub> 烷烃/烯烃、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 和硫化氢 (H<sub>2</sub>S)，在氧化铝通道分析 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 的烷烃/烯烃，以及在 CP-Sil 5CB 通道分析 C<sub>6+</sub> 烷烃。另一种 RGA 解决方案为三通道配置，其中通道 1 和 2 与四通道配置中相同。第三个通道为氧化铝通道，带有反吹至检测器 (BF2D) 选件，可分离 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 的烷烃/烯烃，并将 C<sub>6</sub>/C<sub>6+</sub> 烷烃作为组合峰反吹至检测器，从而对 C<sub>6</sub>/C<sub>6+</sub> 进行整体测量。在 990 微型气相色谱上实现这两种配置，并将之应用于炼厂气标气分析。

## 仪器

### 通道 1

10 m CP-Molesieve 5 Å 通道，带有常规的反吹选件 (BF)，用于除 CO<sub>2</sub> 外的永久气体分析。标配的保留时间稳定配件用于实现更出色的长期保留时间稳定性。

### 通道 2

10 m CP-PoraPLOT U 通道，带有常规的反吹选件，用于分析 CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> 烷烃/烯烃和 H<sub>2</sub>S。990 微型气相色谱仪的样品流路表面（包括样品进样口及其与每个通道的连接管线）经过专利的金属去活技术处理，具有更好的惰性，更有利于检测几 ppm 浓度的活性组分（如 H<sub>2</sub>S），并获得令人满意的信噪比。

### 四通道解决方案的通道 3

10 m CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL 通道，常规反吹配置，用于分析 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃

### 三通道解决方案的通道 3

10 m CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL 通道，反吹至检测器配置，用于分析 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃，并对 C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>+ 烷烃进行整体分析

### 通道 4

8 m CP-Sil 5CB 直型通道，用于分析 C<sub>6</sub> 和 C<sub>6</sub>+ 烷烃

表 1. 两种 RGA 解决方案配置

RGA 配置 1	分析的化合物	RGA 配置 2	分析的化合物
10 m CP-Molesieve 5 Å 反吹通道带 (RTS)	永久性气体 (CO <sub>2</sub> 除外)	10 m CP-Molesieve 5 Å 反吹通道 (RTS)	永久性气体 (CO <sub>2</sub> 除外)
10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S	10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S
10 m CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL 反吹通道	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> 烷烃和 C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> 烯烃	10 m CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL 反吹至检测器通道	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> 烷烃和 C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> 烯烃； C <sub>6</sub> /C <sub>6</sub> + 烃类总量
8 m CP-Sil 5CB 直型通道	详细的 C <sub>6</sub> 和 C <sub>6</sub> + 烃类分析		

表 2. 每种通道的分析条件

通道类型	10 m CP-Molesieve 5 Å 反吹通道 (RTS)	10 m CP-PoraPLOT U 反吹通道	10 m CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL 反吹通道	8 m CP-Sil 5CB 直型通道	10 m CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL 反吹至检测器通道
载气	氩气	氩气	氩气	氩气	氩气
进样器温度	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
进样时间	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms
柱头压	200 kPa	150 kPa	100 kPa	200 kPa	300 kPa
柱温	80 °C	100 °C	90 °C	150 °C	100 °C
反吹时间	7 秒	7.5 秒	25 秒	不适用	4.5 秒
信号反转	不适用	不适用	不适用	不适用	从 5 到 12 秒

表 3. 模拟炼厂气样品

峰编号	化合物	浓度
1	氢气	12.9%
2	氧气	0.098%
3	氮气	平衡气
4	甲烷	4.99%
5	一氧化碳	0.989%
6	二氧化碳	2.96%
7	乙烯	2.07%
8	乙烷	3.94%
9	乙炔	1.06%
10	硫化氢	1%
11	丙烷	1.99%
12	丙烯	0.980%
13	丙二烯	1.01%
14	异丁烷	0.295%

峰编号	化合物	浓度
15	丁烷	0.295%
16	反式-2-丁烯	0.303%
17	1-丁烯	0.295%
18	异丁烯	0.307%
19	顺式-2-丁烯	0.306%
20	丙炔	1.01%
21	异戊烷	0.104%
22	1,3-丁二烯	0.311%
23	戊烷	0.097%
24	反式-2-戊烯	0.098%
25	2-甲基丁烯	0.049%
26	1-戊烯	0.104%
27	顺式-2-戊烯	0.094%
28	己烷	0.024%

图 1A 和 1B 展示了在 CP-Molesieve 5 Å 色谱柱上分离氢气、氧气、氮气、甲烷和一氧化碳获得的色谱图。当永久性气体 (CO<sub>2</sub> 除外) 进入分子筛色谱柱时, 反吹功能会在预设的反吹时间自动启动, 使预柱中的气流反向, 将重质组分吹扫出预柱。本测试采用氦气作为氢气测定的载气。一氧化碳在 100 秒内流出。

图 2 展示了在 CP-PoraPLOT U 色谱柱上分析二氧化碳、乙烯、乙烷、乙炔和 H<sub>2</sub>S 获得的色谱图。由于样品流路的出色惰性, H<sub>2</sub>S 获得了对称的峰形。H<sub>2</sub>S 在 60 秒内流出。

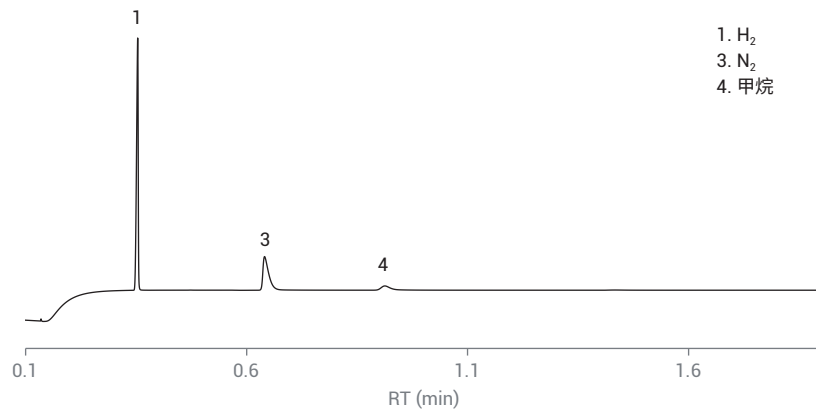


图 1A. CP-Molesieve 5 Å 色谱柱 (通道 1) 上的模拟 RGA

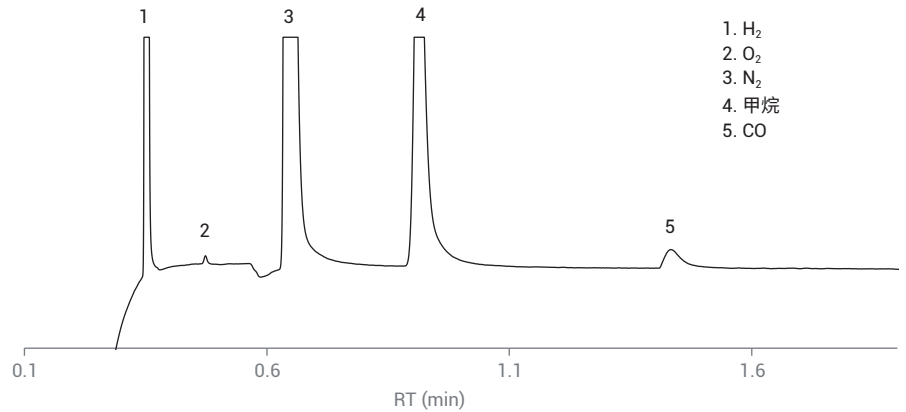


图 1B. CP-Molesieve 5 Å 色谱柱 (通道 1) 上的模拟 RGA (放大色谱图)

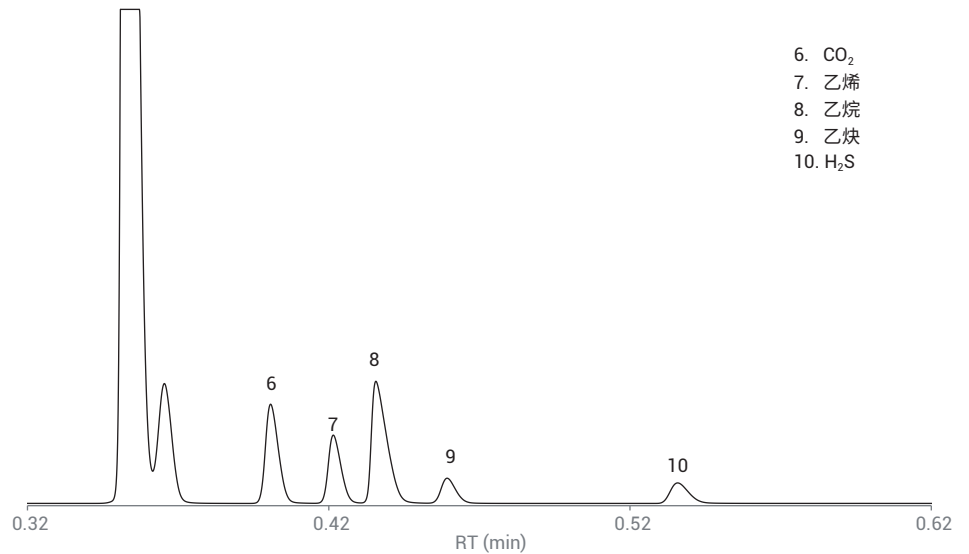


图 2. CP-PoraPLOT U 色谱柱 (通道 2) 上的模拟 RGA

图 3 为在带有常规反吹选件的氧化铝色谱柱上获得的 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃色谱图。C<sub>6</sub> 和 C<sub>6</sub>+ 烷烃在进入氧化铝分析柱之前被反吹出预柱。优化反吹时间以确保 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃完全从分析柱流出，而 C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>+ 烷烃不会进入分析柱。在此测试通道上，于所采用的分析条件下，顺式-2-戊烯在 180 秒内流出。

图 4 展示了在 8 m CP-Sil 5CB 通道上分析模拟炼厂气获得的色谱图。此通道用于 C<sub>6</sub> 和 C<sub>6</sub>+ 烃类的分析。己烷与 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃充分分离。在 80 秒内实现了 C<sub>6</sub> 至 C<sub>9</sub> 烃类混合物的分析。

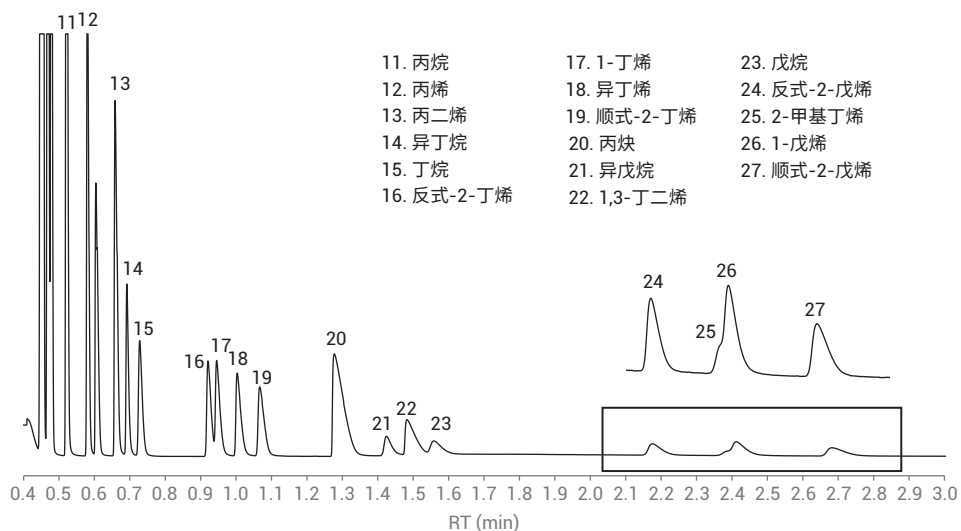


图 3. 在 CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL 色谱柱（常规反吹配置，通道 3）上分析炼厂气标准品

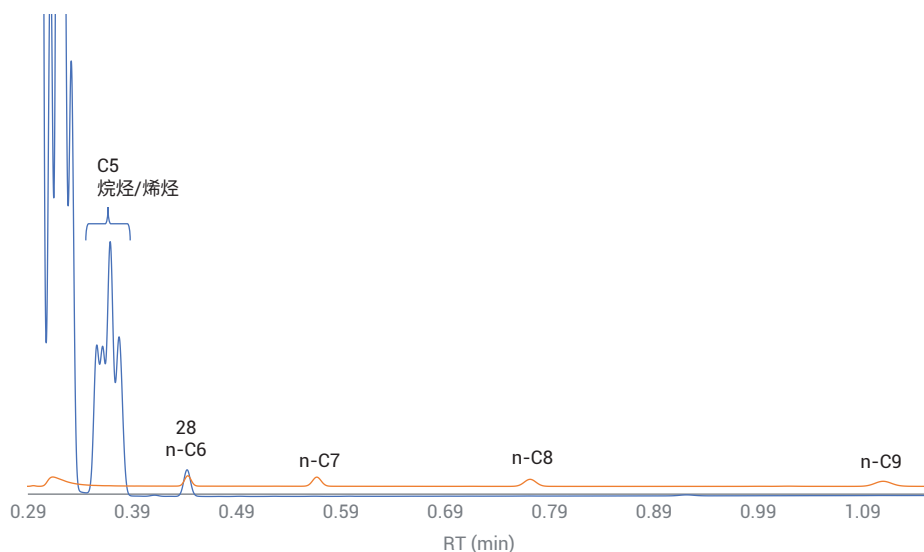


图 4. 在 8 m CP-Sil 5CB 色谱柱（通道 4）上分析炼厂气标准品（蓝色迹线）和 C<sub>6</sub> 至 C<sub>9</sub> 烃类混合物（红色迹线）

图 5 展示了在 CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL BF2D 通道上获得的 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃以及 C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>+ 烷烃合峰的色谱图。C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>+ 烷烃被反吹经过参比柱到达检测器。可以将谱图中的负峰转换为正峰（峰 28）以进行定量分析。此测试通道的总分析时间少于 120 秒。

对比图 3 和图 5，CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL BF2D 通道上 2-甲基丁烯/1-戊烯的分离效果优于常规 CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL 反吹通道。两种氧化铝色谱柱反吹选件的预柱固定相不同。此外，BF2D 选件中预柱内径较小，使得 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烃类进入氧化铝分析柱时峰型更窄，因此最终分离度也更出色。

涂覆氧化铝的色谱柱具有很强的吸附性能，一些化合物（如水或二氧化碳）会积聚在色谱柱上，导致所分析化合物的保留时间发生变化。在低柱温（特别是 < 100 °C）下操作时更容易出现上述现象。因此，建议定期在较高温度下<sup>[3]</sup>活化色谱柱表面，以获得更好的 RT 稳定性。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China\_800@agilent.com

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、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，2019  
2019 年 8 月 29 日，中国出版  
5994-1043ZHCN

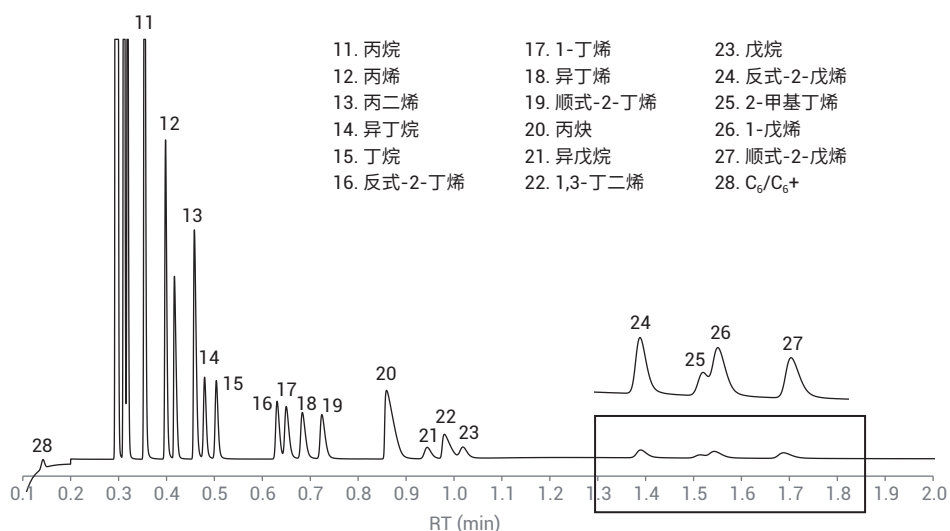


图 5. 在 CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL 色谱柱（带反吹至检测器选件）上分析 C<sub>3</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃

## 结论

本研究展示了基于 Agilent 990 微型气相色谱仪的快速炼厂气分析。有两种 RGA 解决方案可供选择。两种方法都可以分析永久性气体、H<sub>2</sub>S 和 C<sub>2</sub> 至 C<sub>5</sub> 烷烃/烯烃。三通道配置能够分析 C<sub>6</sub>+ 烷烃的总含量。四通道配置可提供单个 C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>+ 烃类的详细信息。选择哪一种方法用于炼厂气分析取决于样品组成和分析要求。在 RGA 质量控制和精炼工艺优化中，如果单个重质烃类 (≥ C<sub>6</sub>) 的浓度结果不那么重要，那么三通道配置是快速炼厂气分析的理想选择。如需获得 C<sub>6</sub>+ 烃类化合物的详细信息，则推荐使用四通道配置。

## 参考文献

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD (使用四通道配置 Agilent 490 微型气相色谱仪快速分析炼厂气, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 SI-02233, 2012)
2. Zhang, J. 使用配备反吹至检测器选件的三通道配置 490 微型气相色谱仪对炼厂气进行超快分析, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-0040ZHCN, 2018
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, Chapter 5, Gas-Solid Chromatography, Elsevier Inc., 2012