

标准号：GB/T 29747-2013

中文标准名称：煤炭直接液化 生成气的组成分析 气相色谱法

煤炭直接液化 生成气的组成分析 气相色谱法 GB/T 29747-2013

ICS 73 040
D 21



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
中国国家标准化管理委员会 发布

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 工业用化学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 Al₂O₃“S”毛细管色谱柱对 C₁~C₅ 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:C₁~C₅ 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的体积分数的二分之一;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二分之一,也不大于该组分体积分数的二倍。

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 Al₂O₃“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。

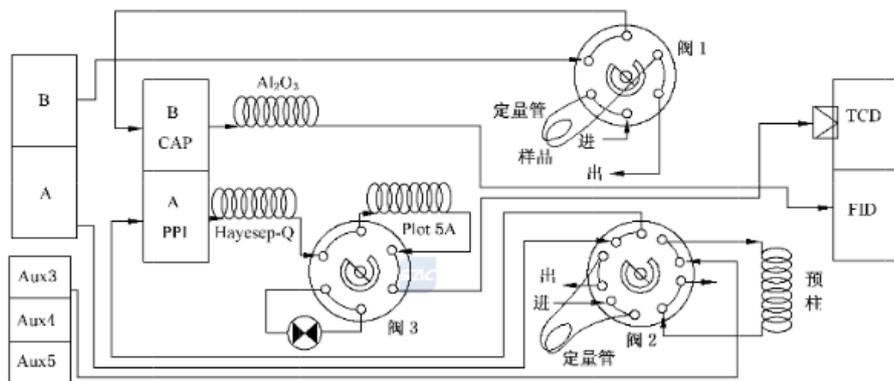


图 1 气相色谱仪系统连接图

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/ μ m				15
柱长/m	1	2	5	50
柱内径/mm	2	2	2	0.53
最高使用温度/ $^{\circ}$ 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。

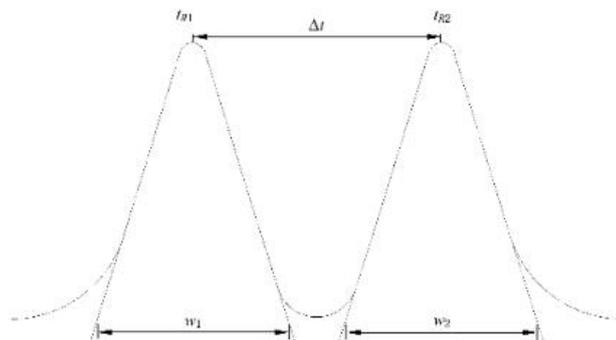


图 2 色谱柱的分离度

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 °C,运行 10 min,然后以 15 °C/min 的升温速率升至 190 °C,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/°C	150	150
	载气类型	氮气	氮气
	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。

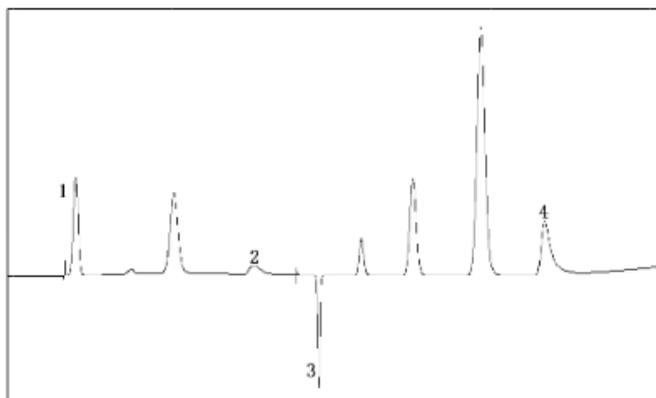
8.3 试样的导入和组分测定

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。

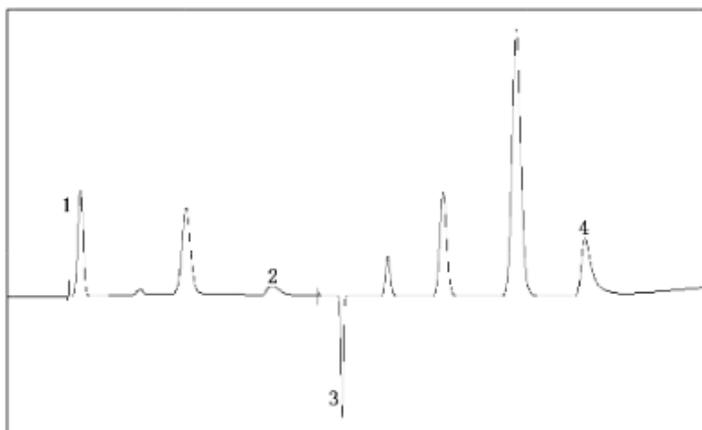
8.3.2 组分的定性分析

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:

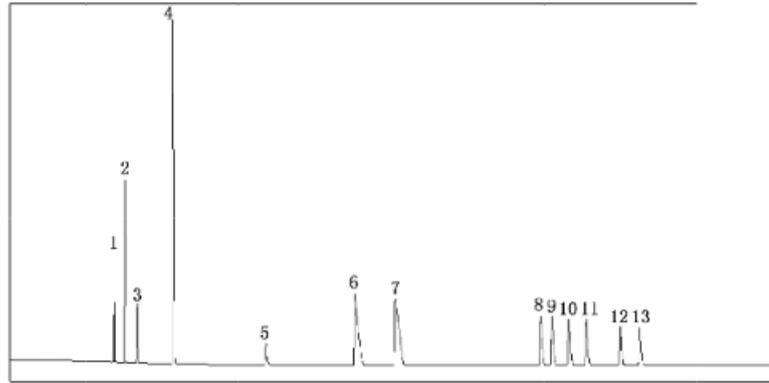
- 1——二氧化碳色谱峰;
- 2——硫化氢色谱峰;
- 3——氢气色谱峰;
- 4——一氧化碳色谱峰。



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

GB/T 29747—2013

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。

$$v_s = v_n \times \frac{A_s}{A_n} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- v_s ——样品气中组分 i 的体积分数, %;
- v_n ——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_n ——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：

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