

# 气相色谱甲烷关联法分析焦炉煤气成分研究

徐贺明<sup>1,2</sup>, 屈一新<sup>1</sup>, 王际东<sup>1</sup>, 王志彦<sup>2\*</sup>, 李洪娟<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 开滦煤化工研发中心, 河北 唐山 063611)

**摘要:**利用2台气相色谱4根色谱柱对净焦炉煤气成分进行全组分分析, 确立了合适的分析方法。建立了6种硫化物3次标准曲线, 对硫化物外的其他组分以CH<sub>4</sub>作为基准物质, 利用甲烷关联法校正气体组分峰面积, 由校正面积归一化法求得各组分含量, 并验证了方法精密性。该分析方法可为催化剂筛选、动力学研究、生产工艺控制等提供数据支持。

**关键词:**甲烷关联法; 校正面积归一化法; 硫化物; 有机物; 焦炉煤气

中图分类号: TQ547.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)05-0172-05

## Analysis on components of coke oven gas by gas chromatography-methane correlation method

XU He-ming<sup>1,2</sup>, QU Yi-xin<sup>1</sup>, WANG Ji-dong<sup>1</sup>, WANG Zhi-yan<sup>2\*</sup>, LI Hong-juan<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Kailuan Coal Chemical R&D Center, Tangshan 063611, China)

**Abstract:** Two gas chromatography and 4 columns are used to analyze all of the components of coke oven gas. The standard curves of 6 kinds of sulphides are established. Methane correlation method in combination with calibration area normalization method is used to determine the other components of the coke oven gas and verify the accuracy. This method provides the data supporting for selection of catalysts, kinetics study and control of production process.

**Key words:** methane correlation method; calibration area normalization method; sulphides; organic substance; coke oven gas

焦炉煤气成分复杂<sup>[1-2]</sup>, 靠单一分析方法很难确定其中组分。根据焦炉煤气的组成特点, 一般可将气体成分分为永久性气体、烃类化合物、含硫化合物3部分<sup>[3]</sup>。研究人员大多利用气相色谱分析技术检测焦炉煤气气体成分中的某一部分组成, 利用气相色谱将焦炉煤气全部组分进行检测<sup>[4-7]</sup>, 并进行关联归一计算的分析方法未见报道。

笔者以合成甲醇的净煤气为研究对象, 通过在线气相色谱技术, 利用2台气相色谱4根色谱柱对净焦炉气成分中全组分进行了定量分析, 并通过甲烷关联法确定各组分准确含量。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**实验装置:**经过压缩后的2.4 MPa净焦炉煤气一部分直接进入气相色谱, 另一部分进入精脱硫固定床评价装置, 经过预热器、反应器、ZnO脱硫器、冷凝器、高压分离器后连接在线气相色谱, 实现对加氢

脱硫前后气体分析。

Agilent 7890A气相色谱仪; 福立 GC 9790 II气相色谱仪; 中惠普氢气发生器; 氮气发生器; 全自动空气源; Agilent ADM1000气体流量计。高纯氦气(质量分数≥99.99%); 硫化物标准气体共3瓶, 为了保证气体稳定性, CH<sub>3</sub>SH与COS各单独配置1瓶标气, 气体质量分数分别为502、505 μg/g; 其余组分配置1瓶标气, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH、CS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S质量分数分别为511、504.8、997、99.6 μg/g, 平衡气均为N<sub>2</sub>; 烃类标准气体1瓶, 气体组成为: CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>(CH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>质量分数分别为10.3、14.3、11.2、5.1、5.0、5.0、2.1、5.0 μg/g, 平衡气为H<sub>2</sub>; 永久性气体标气1瓶, 气体组成为: CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>体积分数分别为26.9%、4.9%、2.00%、4.62%、0.50%, 平衡气为H<sub>2</sub>; 焦炉煤气标准气体1瓶, 气体组成为: H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>体积分数分别为58%、7%、2.7%、25%、4%、2%、

0.6%、0.7%, H<sub>2</sub>S 与有机硫的质量分数分别为 20、250 μg/g。

## 1.2 实验条件

Agilent 7890A 气相色谱有 2 套分析系统,其中一套配有在线稀释系统,最大可稀释 1 000 倍,通过自动六通阀进样经过 KB-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 色谱柱后,采用 FPD 检测器分析硫化物组分含量;另外一套系统采用手动进样,经过 PONA 毛细管柱分离后,用 FID 检测器分析烃类化合物组分含量,色谱柱参数及色谱分析条件如表 1 所示。GC 9790 II 福立气相色谱通过 2 个手动六通阀进样,分别将待测气体分时进入到并联的 5 Å 分子筛和 TDX-01 色谱柱中,采用 1 个 TCD 检测器进行检测,分析条件如表 2 所示。

表 1 Agilent 7890A 色谱分析条件

参数	色谱柱	
	KB-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PONA 毛细管柱
色谱柱尺寸	30 m × 0.53 mm × 20 μm	60 m × 0.32 mm
检测器	FID	FPD
柱箱温度/°C	60	60
程序升温速率/(°C·min <sup>-1</sup> )	10	20
最高温度/°C	160	190
程序总时间/min	45	14.5
进样口	分流/不分流	VI
进样口温度/°C	250	250
载气	高纯 N <sub>2</sub>	高纯 N <sub>2</sub>
分流比	3:1	9:1
色谱柱流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	10	9.6809

表 2 GC 9790 II 色谱分析条件

项目	参数值	
色谱柱	5 Å 分子筛	TDX-01
色谱柱尺寸	2 m × 2 mm	1 m × 2 mm
检测器	TCD	TCD
柱箱温度/°C	80	80
进样口 1 温度/°C	150	
进样口 2 温度/°C		150
检测器温度/°C	180	180
电流/mA	正 80	正 80
载气	He	He
载气流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	30	30

## 2 结果与讨论

### 2.1 焦炉煤气组分分类检测

根据固定液化学性质,色谱柱可分为强极性、弱极性、中等极性、手性色谱柱等多种类别<sup>[8]</sup>。根据焦炉煤气特点,笔者用 4 根色谱柱对焦炉煤气组分进行分类检测分析。

#### 2.1.1 硫化物分析

由于硫化物的所有特征响应值都是非线性的,其测量比一般物质要复杂的多<sup>[9]</sup>。利用 Agilent 7890A 气相色谱在线稀释系统,通过色谱本身自动控制稀释气的流量对标准气体进行稀释,可以得到最大稀释比 1 000 以内的任意浓度,然后建立峰面积及硫化物浓度的数学关系。Agilent ADM 1000 流量计用于精确测量稀释后气体流量,也可用于标准气及稀释气流量校正。稀释后标准气体浓度的计算公式为:

$$STD_i = [S/(A + S)] \times B_i \quad (1)$$

式中,  $STD_i$  为稀释后物质浓度;  $A$  为辅助气 (N<sub>2</sub>) 流量, mL/min;  $S$  为标样流量, mL/min;  $B_i$  为标样实际浓度。

稀释后物质的浓度  $STD_i$  与色谱图中对应物质的峰面积可以建立校正曲线,峰面积 =  $f(STD_i)$ 。在本实验范围内,硫化物的标准曲线符合的曲线形式为三次曲线,数学形式如下。

$$A = aX^3 + bX^2 + cX + d \quad (2)$$

通过实验测得 6 种硫化物的系数如表 3 所示。H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>SH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH、C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S 这 5 种硫化物三次曲线的线性相关系数较高,已接近或达到 1, COS 三次曲线线性相关系数相对较低,但是该值 > 0.995,符合《GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范》标准要求。

表 3 各种硫化物的拟合关系式参数值

组分	关系式中常数项				相关系数 R <sup>2</sup>	浓度区间	
	a	b	c	d		最小值	最大值
COS	292.97	-1532.73	21288.50	-26242.10	0.9978	1.20	16.94
H <sub>2</sub> S	205.95	-1922.47	16818.52	-39059.84	0.9999	2.74	19.24
CS <sub>2</sub>	1885.22	-2946.94	17760.87	-24157.41	0.9998	1.38	9.47
CH <sub>3</sub> SH	202.93	-809.55	10657.47	-15838.54	1.0000	1.29	19.93
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	186.48	-491.93	1838.51	-4225.09	1.0000	1.40	9.86
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	682.27	-790.45	413.29	-144.15	0.9998	0.27	1.92

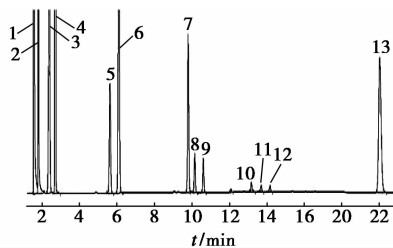
硫化物的定性检测通过色谱柱厂商给出的硫化物标准谱图与硫化物标准气体色谱分析后的出峰顺

序比较得到,出峰顺序为  $\text{COS}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 。

净焦炉煤气经过湿法脱硫后  $\text{H}_2\text{S}$  质量分数为  $20 \mu\text{g/g}$ ,有机硫质量分数为  $250 \mu\text{g/g}$  左右,再经过预脱硫槽进入加氢脱硫反应器,将有机硫进行转化。由色谱图可知,进入一级加氢脱硫反应器前的焦炉煤气中未检测到  $\text{H}_2\text{S}$ ,有机硫主要是  $\text{COS}$  与  $\text{CS}_2$ ,还有少量  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 。由色谱图可以看出,经过加氢脱硫反应后,大部分  $\text{COS}$  与  $\text{CS}_2$  被转化为  $\text{H}_2\text{S}$ ,产物中还出现了大量的  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  和少量  $\text{CH}_4\text{S}$ ,这是由硫化氢与焦炉煤气中的不饱和烯烃继续反应形成的。 $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  在反应前后质量分数无明显变化。

### 2.1.2 有机物分析

焦炉煤气是在煤经过高温干馏过程中产生的,因此含有丰富的有机物,其中部分有机物成分来自装煤过程中的空气与煤反应,但一般经过净化处理后,有机物质量分数大大降低,但是仍含约 1%,这些有机物在加氢脱硫反应器中易高温结焦,堵塞催化剂表面和内部孔道,降低催化剂比表面,从而减少活性中心数目,造成反应器压降大,催化剂活性低,因此,根据有机物的组成可进行生产工艺调整及催化剂改进。在  $\text{KB}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  色谱柱上进行净焦炉煤气中有机物成分分析,可以检测到的物质共有 23 种,但有些物质质量分数很低,为保证主要组分色谱峰的分度,在色谱条件优化与谱图处理过程中进行去除,得到包含 13 种主要组分的色谱图,如图 1 所示。



1— $\text{CH}_4$ ; 2— $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 3— $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 4— $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 5— $\text{C}_3\text{H}_6$  (丙烯);  
6— $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (异丁烷); 7— $\text{C}_4\text{H}_8$  (反-2-丁烯); 8— $\text{C}_4\text{H}_8$  (1-丁烯);  
9— $\text{C}_4\text{H}_8$  (异丁烯); 10— $\text{C}_4\text{H}_6$  (1,3-二丁烯); 11— $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (2-甲基-2-丁烯); 12— $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (1-戊烯); 13— $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (正己烷)

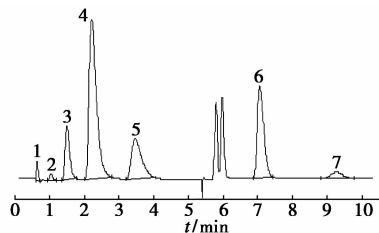
图 1 焦炉煤气中有机物的色谱图

由图 1 可以看出,在该色谱条件下,各有机物峰分离度高。焦炉气中有机物主要成分是烷烃和烯烃,甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正己烷等烷烃类物质质量分数远高于烯烃类物质,但烯烃类物质存在也很好地解释了焦炉气加氢脱硫过程中存在的温度升

高问题<sup>[8]</sup>。另外,实验中还发现,一些微量的成分总是在发生变化,这与配煤有很大关系。

### 2.1.3 永久性气体分析

GC 9790 II 福立色谱中  $5\text{\AA}$  分子筛柱可以分离的物质出峰顺序为  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ , TDX-01 柱可以分离的物质出峰顺序为  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2 + \text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 。焦炉煤气进样由 2 个六通阀控制,可以做到定量进样,提高了测量精度,而且可以将所有物质包含在一张色谱图中,如图 2 所示。



1— $\text{H}_2$ ; 2— $\text{O}_2$ ; 3— $\text{N}_2$ ; 4— $\text{CH}_4$ ; 5— $\text{CO}$ ; 6— $\text{CH}_4$ ; 7— $\text{CO}_2$

图 2 焦炉煤气中永久性气体分析色谱图

由图 2 可以看出,2 根色谱柱均可检测出  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等 4 种气体的质量分数。在  $5\text{\AA}$  分子筛柱上  $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$  峰分离度好,而 TDX-01 柱上  $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$  峰叠加在一起,同时与  $\text{H}_2$  色谱峰也有部分重叠,因此只用于  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  气体质量分数检测,该色谱柱上检测得到的氢气质量分数可用于对比验证 TDX-01 柱检测结果的准确性。图 1 中倒峰为阀切换所致,由于手动控制 TDX-01 柱进样,因此该色谱柱组分的保留时间变化较大,但各组分出峰顺序及出峰时间间隔不变。

## 2.2 甲烷关联法

焦炉煤气中的烃类组分众多,外加大量的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等无机气体,现在的分析技术还很难利用 1 根柱子、1 台色谱完全分析清楚<sup>[6]</sup>。笔者利用 Agilent 7980A 中的  $\text{KB}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  柱分离甲烷、乙烯、乙烷等烃类物质;利用 GC 9790 II 福立色谱中的  $5\text{\AA}$  分子筛柱将  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等分离;用 TDX-01 柱将  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等分离,主要是分离出  $\text{CO}_2$ 。3 种色谱柱都可以分离出  $\text{CH}_4$ ,故将  $\text{CH}_4$  作为基准物质,把其他物质的质量分数折算成  $\text{CH}_4$  的相对质量分数。

### 2.2.1 计算方法

分析的关键是求得各物质的相对校正因子,这可由用标准物质实验测定以及查阅相关文献获得<sup>[7]</sup>,然后结合实验测定的各物质的峰面积,由校正面积归一化法求得各组分质量分数。

绝对因子是相应组分的含量除以对应的峰面积。

$$f_i = c_i/A_i \quad (3)$$

式中: $f_i$ 为绝对校正因子; $c_i$ 为相应组分的含量,可以是浓度,也可以是摩尔分率、体积分率、质量、质量分数等; $A_i$ 为相应组分峰面积。相对校正因子为标准气体中所含组分*i*与基准物质CH<sub>4</sub>的绝对校正因子之比:

$$F_{(i,j)} = f_{(i,j)}/f_{(s,j)} = (c_{(i,j)}A_{(s,j)})/(c_{(s,j)}A_{(i,j)}) \quad (4)$$

式中: $j$ 为第几根色谱柱; $F_{(i,j)}$ 为第*i*种组分在第*j*根色谱柱中的相对校正因子; $c_{(i,j)}$ 为第*i*种组分进入第*j*根色谱柱的含量; $A_{(i,j)}$ 为第*j*根色谱柱中的第*i*种组分所出峰的峰面积; $c_{(s,j)}$ 为基准物质*s*(本实验的基准物质是CH<sub>4</sub>)进入第*j*根色谱柱的含量; $A_{(s,j)}$ 为第*j*根色谱柱中的基准物质*s*所出峰的峰面积。

所有组分进行归一化计算,这里的量是体积分数,所有组分的体积分数相加的总和是1。

$$X_{H_2} + X_{O_2} + X_{N_2} + X_{CH_4} + X_{CO} + X_{CO_2} + X_{C_2H_4} + \dots + X_{C_6H_{14}} = 1 \quad (5)$$

不同色谱柱分离出的各个组分的质量分数相对于基准物质甲烷的质量分数为式(5)中各项均除以甲烷的质量分数。

$$X_{H_2}/X_{CH_4} + X_{O_2}/X_{CH_4} + X_{N_2}/X_{CH_4} + 1 + X_{CO}/X_{CH_4} + X_{CO_2}/X_{CH_4} + X_{C_2H_4}/X_{CH_4} + \dots + X_{C_6H_{14}}/X_{CH_4} = 1/X_{CH_4} \quad (6)$$

式中,各组分相对于甲烷的体积分数可以用相对校正因子和各组分的峰面积表达,关系式如下:

$$X_{(i,j)}/X_{CH_4} = F_{(i,j)}A_{(i,j)}/A_{(CH_4,j)} \quad (7)$$

故可以得到甲烷的体积分数:

$$X_{CH_4} = 1/\left\{ \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n [(F_{(i,j)}A_{(i,j)})/(F_{(CH_4,j)}A_{(CH_4,j)}) - 2] \right\} \times 100\% \quad (8)$$

则各组分的体积分数为:

$$X_{(i,j)} = [(F_{(i,j)}A_{(i,j)})/(F_{(CH_4,j)}A_{(CH_4,j)})] \times X_{CH_4} \times 100\% \quad (9)$$

式中, $j=1,2,3$ 分别表示检测器为TCD的5Å分子筛色谱柱、检测器为TCD的TDX-01色谱柱、检测器为FID的KB-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>柱; $X_{(i,j)}$ 表示色谱柱*j*分离出的*i*组分的体积分数; $F_{(i,j)}$ 表示*j*分离出的*i*组分的相对校正因子; $A_{(i,j)}$ 表示*j*分离出的*i*组分的峰面积。由于甲烷在3根色谱柱中都求了1次,所以在校正面积求和时多累加了2次,故要在式(8)中的分母项中减去2。如果已知或者能测出进出口气体总流量,则可以计算出气体中各组分的流量。

## 2.2.2 方法精密度

利用甲烷关联法测量已知组成的焦炉煤气标准气,重复性按照GB/T9722将每个样品重复测定11次,取置信度95%,进行数据分析及取舍,取舍后结果如表4所示。

表4 焦炉煤气组分的实际值与测量值

组分	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
实际值	0.5880	0.0701	0.0263	0.2557	0.0356	0.0055	0.0220
测量值1	0.5884	0.0669	0.0257	0.2552	0.0357	0.0052	0.0223
测量值2	0.5884	0.0671	0.0257	0.2562	0.0367	0.0051	0.0221
测量值3	0.5883	0.0697	0.0256	0.2552	0.0369	0.0053	0.0225
测量值4	0.5880	0.0688	0.0263	0.2564	0.0357	0.0058	0.0221
测量值5	0.5879	0.0703	0.0255	0.2548	0.0353	0.0058	0.0217
测量值6	0.5883	0.0697	0.0261	0.2549	0.0352	0.0053	0.0224
测量值7	0.5882	0.0703	0.0255	0.2548	0.0353	0.0058	0.0218
测量值8	0.5880	0.0707	0.0262	0.2551	0.0349	0.0059	0.0225
测量值9	0.5879	0.0706	0.0256	0.2551	0.0357	0.0051	0.0223
测量值10	0.5875	0.0695	0.0259	0.2546	0.0359	0.0052	0.0211
测量值11	0.5877	0.0674	0.0255	0.2548	0.0352	0.0055	0.0230
平均值	0.5881	0.0691	0.0258	0.2552	0.0357	0.0055	0.0222
极差	0.0007	0.0033	0.0008	0.0018	0.0020	0.0008	0.0019
标准偏差	2.98	17.2	6.19	7.9	6.33	3.18	5.25
	S, (10 <sup>-4</sup> )						
RSD/%	0.05	2.49	2.40	0.31	1.77	8.15	2.38

由表4可见,采用该方法测定焦炉煤气成分,除O<sub>2</sub>外,其余组分相对标准偏差小于2.5%。由于O<sub>2</sub>含量少,受色谱检测限限制,相对标准偏差较大,但平均值、极差、标准偏差均比较小,该方法预测数值的准确度较高。

## 2.2.3 焦炉煤气成分分析

利用甲烷关联法对一级加氢脱硫反应器前后的硫化物以外的组分进行分析,如表5所示。

表5 一级加氢脱硫反应器前后焦炉煤气组分

组分名称	反应前摩尔分数	反应后摩尔分数
H <sub>2</sub>	0.6171	0.6095
O <sub>2</sub>	0.0033	0.0011
N <sub>2</sub>	0.0345	0.0362
CO	0.0721	0.0716
CO <sub>2</sub>	0.0236	0.0249
CH <sub>4</sub>	0.2207	0.2278
乙烷	0.0072	0.0235
乙烯	0.0176	0.0009

续表

组分名称	反应前摩尔分数	反应后摩尔分数
丙烷	0.0124	0
丙烯	$4.73 \times 10^{-3}$	$2.66 \times 10^{-4}$
异丁烷	0.0144	$9.56 \times 10^{-4}$
反-2-丁烯	$7.81 \times 10^{-3}$	$2.95 \times 10^{-4}$
丁烯	$3.58 \times 10^{-4}$	$9.75 \times 10^{-5}$
异丁烯	$4.28 \times 10^{-4}$	$4.06 \times 10^{-5}$
1,3-丁二烯	$2.30 \times 10^{-5}$	0
2-甲基-2-丁烯	$1.54 \times 10^{-5}$	$1.57 \times 10^{-6}$
戊烯	$1.17 \times 10^{-5}$	$4.58 \times 10^{-6}$
正己烷	$9.32 \times 10^{-3}$	$3.22 \times 10^{-5}$

由表 5 可知,反应器前后 CO 和 CO<sub>2</sub> 摩尔分数没有显著的变化。氢气的摩尔分数由 61.7% 下降到约 61%,主要归因于不饱和烃的加氢以及与 O<sub>2</sub> 反应的消耗。另外,不饱和烃摩尔分数下降也可能是与 H<sub>2</sub>S 反应造成的<sup>[10]</sup>。

### 3 结论

采用甲烷关联法建立了焦炉煤气全组分分析方法,硫化物分析采用专用色谱柱,建立了 6 种硫化物的三次标准曲线,曲线相关系数达到或接近 1。焦炉煤气中除硫化物之外的其他组分,采用甲烷关联法,以 CH<sub>4</sub> 作为基准物质,取得各物质的相对校正因子后利用归一法求出 CH<sub>4</sub> 的体积分数,进而得到

各组分体积分数。通过对已知组分含量的焦炉气成分进行预测,该方法相对误差小于 2.5%。该方法可为焦炉煤气利用过程中催化反应机理研究、催化剂筛选及动力学研究、生产工艺参数优化提供可靠的数据支持。

### 参考文献

- [1] 武振林. 30 万吨/年焦炉煤气制甲醇工艺在工业中的应用[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2012, 37(4): 34-39.
- [2] 梁祺烽, 周卫红, 谭洪艳, 等. 焦炉煤气组分气相色谱分析法分析条件[J]. 辽宁科技大学学报, 2010, 33(3): 233-234.
- [3] Von Dam M H, Lamine A S, Roizard D. Selective sulfur dioxide removal using organic solvents[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 4628-4637.
- [4] 李云飞, 李成军, 李国银. F-T 合成尾气分析方法的改进[J]. 内蒙古石油化工, 2010, 4: 45-48.
- [5] 张龙. 气体脱硫过程分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 房海超. 净煤气中痕量硫化物含量的测定[J]. 中氮肥, 2012, (4): 25-26.
- [7] 贺凤霞. 微量硫分析仪的定性、定量方法[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2011, 36(3): 76-77.
- [8] 刘国谄, 余兆楼. 色谱柱技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 汪正范, 色谱定性定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 148-157.
- [10] 唐津莲, 许友好, 徐莉, 等. 庚烯与 H<sub>2</sub>S 在酸性催化剂上的反应机理 I: 硫醇、硫醚生成机理[J]. 石油学报(石油加工), 2008, 24(2): 121-127. ■

### 世泰科江高性能钨粉第二次亮相国际机床展

世泰科江钨特种钨(赣州)有限公司于 2015 年 4 月 20 日第二次亮相 2015 年北京中国国际机床展并向业界展示了其核心产品、专有应用技术和产品解决方案。在 33 m<sup>2</sup> 的展区内,世泰科江钨公司现场展示了一系列性能优异的钨粉和碳化钨粉。

世泰科江钨特种钨(赣州)有限公司在中国生产的高级钨粉和碳化钨粉,专门针对中国市场需求。作为高性能金属材料,这些产品可应用于各种不同的成长型行业,包括汽车行业、如生产用于专业切割工具的合金金属,用于采矿、隧道挖掘和道路建设的耐磨件,以及制造应用于航空航天和医疗工程行业的零部件。

世泰科江钨特种钨(赣州)有限公司是由江西稀有金属钨业控股集团有限公司(JXTC)和德国世泰科集团联手创立的合资公司,作为全球钨行业的两大顶尖企业,前者是中国最大的钨矿运营商,后者是德国高科技金属尤其

是钨金属的全球领军制造商之一。世泰科江钨公司联合二者的优势:保持高品质原材料可以长期安全、快速的供应,保证高水平的技术支持和德国工艺,为快速发展的中国市场提供卓越的钨产品。赣州工厂目前正在满负荷生产,工厂年产能已达到 2 000 t/a。

碳化钨粉是由钨和碳形成的一种高性能材料,其最突出的特性在于其与钻石相仿的硬度,当掺有适当的金属粘合剂如钴或镍时又会具备非常高的韧性。世泰科江钨特种钨(赣州)有限公司生产的高性能碳化钨粉能够应用于众多工艺流程,如高效可靠地对现代建筑用金属材料(如铝、钛、特殊钢)进行钻孔和铣削等。世泰科江钨特种钨(赣州)有限公司生产的碳化钨粉能够显著延长产品的使用寿命,有效降低设备的停机和更换成本,从而打造一个具有较低耗损周期、较低零部件更换频率的操作环境。(胡欣悦)