

## К ВОПРОСУ ОБ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ, ПОЛУЧАЕМОЙ ПРИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

М.М.Ахмедов, С.Т.Рустамова, И.А.Талыблы, Н.И.Аббасова,  
А.М.Гейдарова, А.И.Агаев

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана*

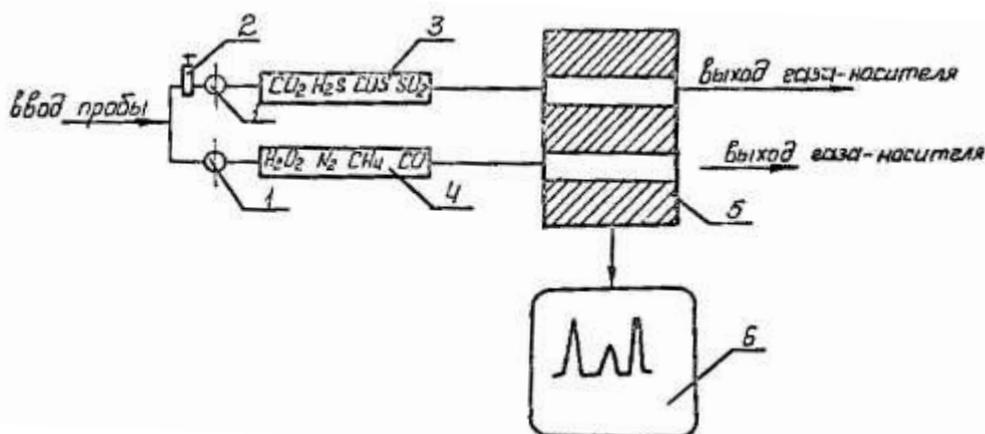
*На основе методики газохроматографического определения соединений серы в выбросах предприятий цветной металлургии, разработанного ГИНЦветМетом – ОСТ-48-256-86, предложена рациональная и экономически выгодная схема разделения многокомпонентной смеси, получаемой при конверсии метана. Данная схема предусматривает прохождение анализируемой газовой пробы через две «рабочие» колонки с введением дополнительной колонки между ними для задержки во времени. В качестве газа-носителя рекомендуется использовать водород, что позволяет увеличить чувствительность хроматографа на 15-16%.*

В настоящее время существуют следующие основные способы конверсии метана в синтез-газ: пароводяная, кислородная и углекислотная. Выбор того или иного способа конверсии зависит от цели получения синтез-газа ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ), будет ли он использоваться как восстановитель, или для получения углеводородов, моторного топлива и т.д. Общим, не зависимо от способа конверсии метана, является наличие конечной многокомпонентной смеси состава:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которая и подлежит анализу. Процентное содержание воды определяют весовым методом, т.е. поглощением её паров хлористым кальцием. Количественный и качественный состав многокомпонентной смеси определяют на газовых хроматографах с твердыми сорбентами.

Существует большой класс сорбентов [1], которые в той или иной степени позволяют идентифицировать эти вещества, в тоже время нет такого универсального газа-носителя и сорбента, которые позволили бы осуществить полный анализ всех компонентов на одной колонке, в связи с чем, анализы по тепло-

проводности проводятся на двух колонках, где в качестве твердой фазы используются  $\text{NaX}$  и сорбент марки ПСБ-1. [2] Из колонки, содержащей сорбент марки ПСБ-1 газовая смесь  $\text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{CO}$  элюируются на хроматограмме неразделенным пиком, что фиксируется на потенциометре одним пиком, а  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  каждый в отдельности. Из второй колонки, где сорбентом является молекулярное сито –  $\text{NaX}$ , компоненты смеси  $\text{O}_2 - \text{N}_2 - \text{CH}_4 - \text{CO}$  проявляются каждый в отдельности, а пик диоксида углерода отсутствует. В качестве газа-носителя используется гелий.

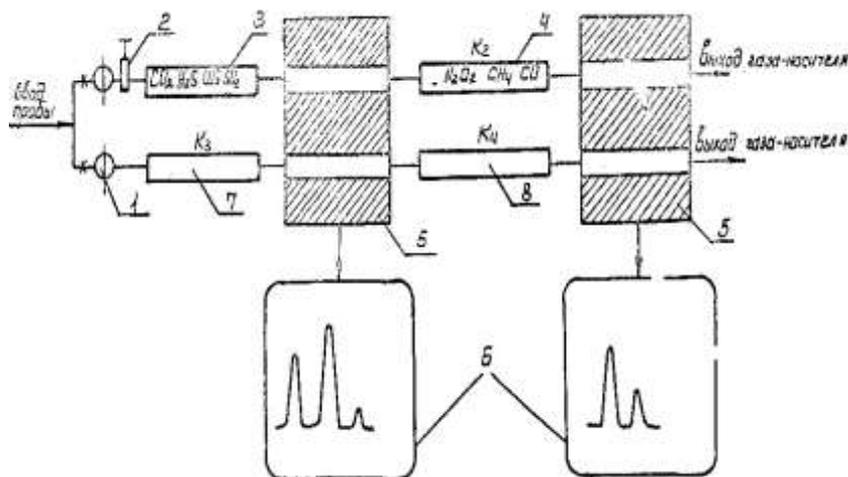
Согласно [2] для осуществления анализа приводятся два варианта газовой схемы подключения хроматографов (рис.1 и 2). По первому варианту (см.рис.1) – анализ проводится на одном хроматографе из двух проб, взятых в отдельности из пробоотборника, на двух параллельных колонках. Недостаток способа – наличие «человеческого фактора», т.е. точность взятия двух одинаковых проб, что существенно отражается на расчетах процентного состава, а также использование дорогого газа-носителя - гелия.



**Рис. 1.** Газовая схема хроматографа ЛХМ-80 с двумя параллельными колонками: 1 – дозатор-испаритель, 2 – штоковый кран-дозатор; 3 – колонка с полисорбтом -1; 4 – колонка с цеолитами; 5-хроматограф; 6 - потенциометр

По второму варианту (см. рис.2) – анализ осуществляется из одной пробы на двух последовательно подключенных хроматографах. Способ является относительно универсальным в сравнении с первым

вариантом, но «громоздок» в своем исполнении и не экономичен, так как необходимо наличие дополнительного хроматографа и использование газа-носителя гелия.

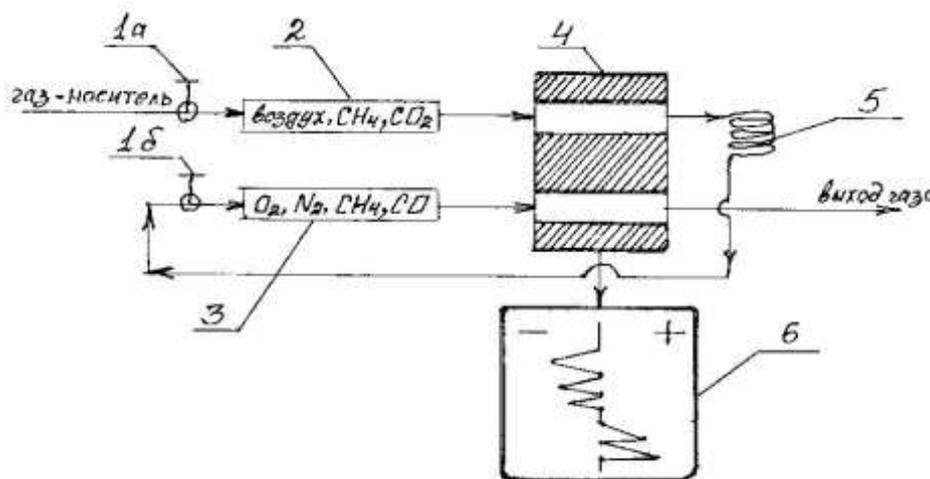


**Рис. 2.** Газовая схема подключения двух последовательно соединенных хроматографов ЛХМ-80: 1 – дозатор-испаритель, 2 – штоковый кран-дозатор; 3 – колонка с полисорбтом -1; 4 – колонка с цеолитами; 5-хроматограф; 6 – потенциометр; 7,8-колонки пустые

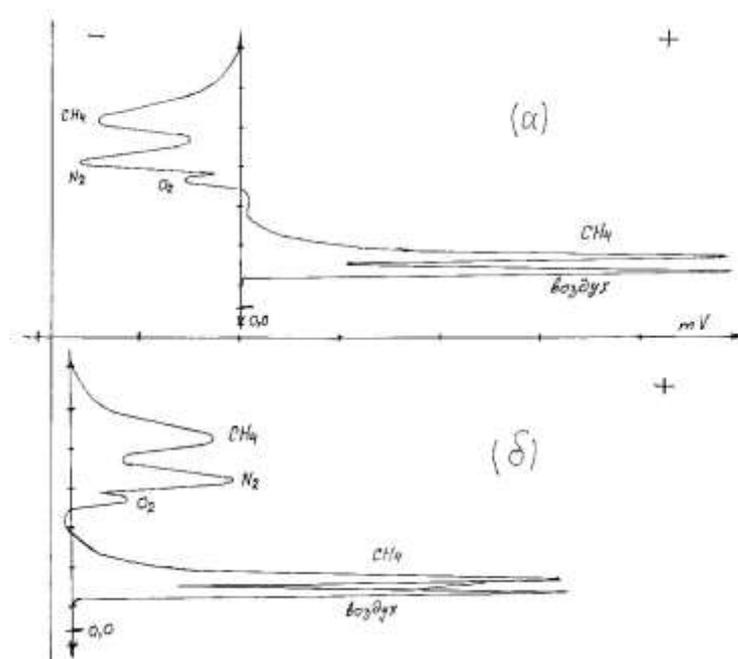
В настоящей работе с целью исключения «человеческого фактора», влияющего на результаты анализов, мы предлагаем третий вариант) газовой схемы подключения колонок, который рационально и экономически выгодно отличается от двух предыдущих (рис.3). Суть предло-

женного метода заключается в том, что анализируемая газовая проба с первой колонки, после прохождения детектора по теплопроводности, поступает в дополнительную колонку – задача которой задержать пробу во времени, пока не появится относительная «нулевая» линия.

Затем проба, продолжая двигаться, фиксируется на потенциометре (см. рис.4). поступает во вторую колонку и в виде пика, «Нулевая» линия подбирается на усмотрение исследователя по ходу проведения анализа.



**Рис.3.** Газовая схема хроматографа ЛХМ – 80 с двумя последовательно подключенными колонками: 1(а,б) – дозатор-испаритель; 2 – колонка с ПСБ – 1; 3 – колонка с NaX; 4 – детектор по теплопроводности; 5 – колонка для задержки во времени; 6 – регистратор КСП – 4.



**Рис. 4.** Хроматограмма смеси воздуха с метаном в соотношении 1:1. Хроматограмма снята: (а) – без переключения полярности (б) – с переключением полярности

Метод универсален и применим для принципу теплопроводности (ЛХМ, ЦВЕТ, всех хроматографов, работающих по ХРОМ и др. аналогичного типа).

С целью удешевления и более эффективного проведения газохроматографического разделения, рекомендуем вместо газа-носителя - гелия использовать водород. Нами в качестве источника газа-носителя водорода использован лабораторный газогенератор типа СГС-2, при рабочем давлении в 0.8 атм. Такое предложение основывается на том, что водород, обладая наибольшей теплопроводностью [3], способствует более четкому разделению газовых компонентов.

Применение водорода повышает чувствительность хроматографа в сравнение с гелием на 15-16%, а именно: при всех идентично равных условиях площади пиков получаются на 15-16% больше, чем при использовании гелия, т.е. тем больше разница в теплопроводности, тем лучше разделяющая способность колонок. Сравнительные характеристики рабочих параметров исходного и предлагаемого способов (см. табл.) явно свидетельствуют в пользу последнего.

Сравнительная характеристика рабочих параметров исходного и предлагаемого способов

Параметры	Режим рабочих условий	
	исходный	предлагаемый
Объем пробы, см <sup>3</sup>	1-5	0,2-0,5
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	Гелий - 60	Водород - 20 ± 2
Сила тока детектора, mA	140	60
Температура колонок, °C	60 ± 5	20-25
Температура детектора, °C	120 ± 5	20-25
Скорость продвижения диаграммной ленты, мм/ч	2400	720
Длина колонки с ПСБ-1, м	3	2
Длина колонки с цеолитом – NaX, м	3	4

Количественное содержание водорода в составе конечной многокомпонентной газовой смеси определяется на одиночном хроматографе методом калибровочных кривых, на колонке заполненной ПСБ -1. В этом хроматографе в качестве газа-носителя используется азот, поскольку практика показала, что определение водорода в токе гелия неоправданно, в виду получения несовпадающих друг с другом результатов, а в случае использования азота (можно воздуха или диоксида углерода) результаты получаются четкими и стабильными.

#### ВЫВОДЫ

Хроматографический метод анализа по теплопроводности рекомендуется проводить на одном хроматографе путем последовательного прохождения анализируемой газовой пробы через две «рабочие»

колонок с введением дополнительной колонки для задержки во времени и расположенной между ними.

В идентично равных условиях применение водорода в качестве газа-носителя позволяет на 15-16% повысить чувствительность хроматографа в сравнении с гелием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир.1976. С.151
2. Охрана природы. Атмосфера. Методика хроматографического определения соединений серы в выбросах предприятий цветной металлургии. ОСТ 48-256-86
3. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия. 1964. С.315.

**METANIN SİNTEZ-QAZA KONVERSİYASI ZAMANI ALINAN ÇOX  
KOMPONENTLİ QARIŞIĞIN TƏRKİB HİSSƏSİNƏ AYRILMASI MƏQSƏDİ İLƏ  
QAZOXROMATOQRAFİK SXEMİNİN TƏKMİLLƏŞDİRİLMƏSİ**

**M.M.Əhmədov, S.T.Rüstəmov, İ.A.Talıblı, N.İ.Abbasova, A.M.Heydərova, A.İ.Ağayev**

*ГИИЦөемМөм tərəfindən işlənilib hazırlanmış əlvan metallurjiya müəssisələrində tullantı kükürd birləşmələrinin qazoxromatoqrafik təyini metodikası əsasında (OCT-48-256-86) metalın konversiyası prosesində alınan çox komponentli qarışığın tərkib hissəsinə ayrılması üçün parsional və ekonomik cəhətdən əlverişli sxem təklif olunmuşdur. Bu sxemdə analizə verilmiş qaz nümunəsinə 2 «işlək» kolonka arasına vaxtı gecikdirmək üçün yerləşdirilmiş əlavə kolonkadan keçməsi nəzərdə tutulmuşdur. Qaz daşıyıcı kimi H<sub>2</sub>-dən istifadə olunması məsləhət görülmüşdür ki, bu da xromatoqrafın həssaslığını 15–16% artırmağa imkan yaratmışdır.*

**ON IMPROVEMENT OF GASCHROMATORAPHIC SCHEME OF DIVISION OF  
MULTICOMPONENT MIXTURE OBTAINED AS A RESULT OF CONVERSION OF  
METHANE INTO SYNTHESIS-GAS**

**M.M.Akhmedov, S.T.Rustamova, I.A.Talibly, N.I.Abbasova, A.G.Geydarova, A.I.Agayev**

*On the basis of methods of gas-chromatographic determination of compounds of sulphur in the industrial waste of non-ferrous metallurgy, worked out by ГИИЦөемМөм (OCT-48-256-86), a rational and economically profitable scheme has been suggested for separation of multicomponent mixture, obtained due to the conversion of methane. The present scheme provides for passing of the analyzed gas through two “working” columns by adding an additional column between them for delay in time. Hydrogen is recommended to use as gas-bearer, which allows to increase sensitivity of chromatograph by 15–16%.*