

# 7820 型色谱仪——分析制氢装置炼厂气的技改应用

胡 蕾 (中海油东方石化有限责任公司化验中心, 海南 东方 572600)

**摘要:** 现代化炼厂生产装置较多, 较多的炼厂气样品种类与较高的炼厂气分析频率, 对化验分析工作提出了新挑战。结合制氢装置工艺生产条件与化验中心仪器特点, 将安捷伦 7820 高纯氢分析仪进行改造, 以满足测定制氢装置高含氢炼厂气分析要求。将 7820 高纯氢测定仪双通道中的通道二进行改造, 使其实现对  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  的测定, 通道一实现对氢气的测定。利用 5A 分子筛柱对轻组分有良好分离效果的同时又对  $CO_2$  有吸附作用这一特点, 找出  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  进入 5A 分子筛柱得以分离且  $CO_2$  仍停留在 Porapak Q 柱内未进入 5A 分子筛柱的最佳时间点, 从而确定最合适的 Porapak Q 柱长与 5A 分子筛柱长及最佳切阀时间, 以达到将实验室仪器合理高效利用、降低分析成本、缩短分析时间的目的。

**关键词:** 炼厂气; 切阀时间; 色谱柱长比

## 0 引言

现代化炼厂通常包含催化裂化、加氢裂化、汽油加氢、航煤加氢、柴油加氢等多套加氢装置及与其配套的天然气制氢装置、变压吸附制氢装置。较多的炼厂气样品种类与较高的炼厂气分析频率, 使得化验中心高速炼厂气色谱分析仪器设备使用频率高、分析成本相对较大、报出数据用时较长, 此外变压吸附制氢装置所产生的转化气等样品易带水分, 因此分析其装置样品的色谱柱需经常对其老化以提高柱效, 但因高速炼厂气色谱分析仪原理相对复杂, 其中所涉及分析柱、阀等因素较多, 老化色谱柱工序复杂, 耗时过长。根据化验中心仪器使用情况, 结合炼厂气原理及制氢装置气体组成特性 (所含气体成分包括  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  六种组分), 将仪器 7820 型高纯氢测定仪双通道中的通道二进行功能改造, 使其实现对  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  的测定, 以达到将实验室仪器合理高效利用、降低分析成本、缩短分析时间的目的。

## 1 实验原理及改造方案

**改造后实验原理:** 采用气动进样阀将一定量的样品气注入 Porapak Q 柱内进行预切割, 根据不同气体吸附/解析速率不同, 气体通过 Porapak Q 柱到达 5A 分子筛柱时间不同以实现不同组分的分离, 由于 5A 分子筛柱对  $CO_2$  有吸附作用, 所以  $CO_2$  不可进入 5A 分子筛柱。因  $CO_2$  在 Porapak Q 柱中吸附/解析速率最慢, 即当  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$  及  $CO$  进入 5A 分子筛柱后切换进样/反吹阀, 阻断  $CO_2$  进入 5A 分子筛柱, 该四种组分在 5A 分子筛柱得以完全分离从 5A 分子筛柱洗脱后, 被高灵敏度的 TCD 检测器检测; 此时对  $CO_2$  进行反吹通过 Porapak Q 柱后被 TCD 检测器检测。该方法要求当  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$  及  $CO$  进入 5A 分子筛柱时  $CO_2$  仍在 Porapak Q 柱中, Porapak Q 柱长与 5A 分子筛柱长比值应增大至一定值, 所以该改造措施主旨在找出 Porapak Q 柱长与 5A 分子筛柱长合适比值及切阀时间, 以保证  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $CH_4$  及  $CO$  进入 5A 分子筛柱得以分离并且  $CO_2$  未进入 5A 分子筛柱。采用保留时间定性, 外标法定量, CDS (色谱数据系统)

辨认色谱峰、计算, 显示测试结果, 并将得出结果与通道一所得氢气含量结果进行结果归一化计算, 最后打印测试结果。将通道二的载气由原来的氮气转换成氢气, 同时将原来的双气路供气改成单气路供气, 并调整分析柱及分析柱与检测器的接法, 如下图 1、图 2。

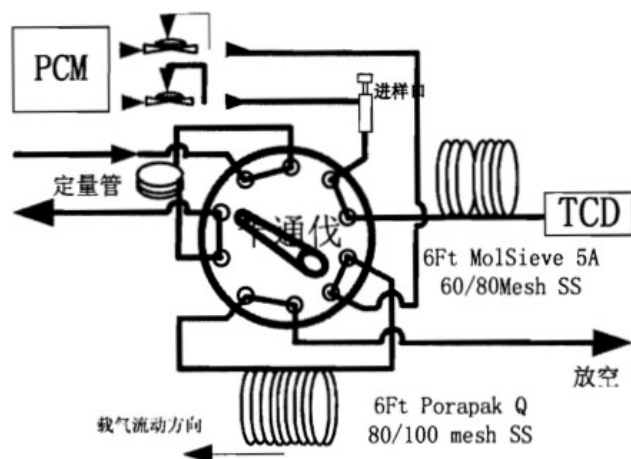


图 1 色谱原图

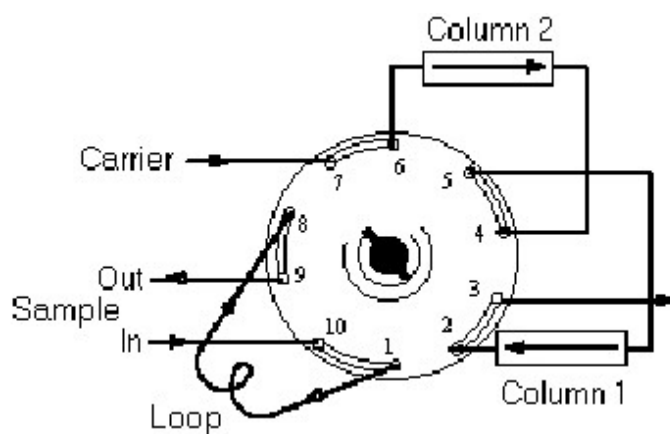


图 2 改造后

## 2 改造措施——色谱柱长比及切阀时间的确定

**2.1 Porapak Q 柱长为 6 英尺、5A 分子筛柱长为 6 英尺 (即柱长比为 1:1)**

利用原有配置的两根 6 英尺的分析柱进行测定,

进样口（前/后）温度设定为 100℃，柱箱温度设定为 35℃，保持时间初步设定 10min，柱流量设定为 30mL/min，检测器（前/后）设定为 250℃，参比流量设定为 45mL/min。首先进含 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 CO 的样品进行分析，不进行阀的反吹，以确定所设仪器参数符合实验要求，同时可确定上述四个组分的出峰时间；利用空柱将 5A 分子筛换掉，进含以上四个组分及 CO<sub>2</sub> 的样品，确定 CO<sub>2</sub> 的出峰时间，通过分析发现达不到实验目的，即 CO<sub>2</sub> 的出峰时间在另四个组分未完全分离前，期间也尝试过改变柱箱温度与流速，但无效果，由此证明上述两根分析柱的柱长比例为 1:1 时达不到实验要求。

### 2.2 Porapak Q 柱长为 9 英尺、5A 分子筛柱长为 6 英尺（即柱长比为 3:2）

按同样的上述实验方法将 6 英尺 Porapak Q 柱换成 9 英尺，进样口（前/后）温度设定为 100℃，柱箱温度设定为 35℃，保持时间仍设定为 10min，柱流量设定为 30mL/min，检测器（前/后）设定为 250℃，参比流量设定为 45mL/min。如上述“措施 2.1”进行实验，发现实验结果与“措施 2.1”相同，仍达不到实验要求。由此判断该结果是由于 Porapak Q 柱过短或 5A 分子筛柱过长，或二者因素同时存在导致的。

### 2.3 Porapak Q 柱长为 15 英尺、5A 分子筛柱长为 6 英尺（即柱长比为 3:2）

将现有的 9 英尺 Porapak Q 柱与 6 英尺的 Porapak Q 柱串联，使 Porapak Q 柱长为 15 英尺，5A 分子筛柱长保持 6 英尺不变，仪器配置不变，再进上述样品时发现分离效果渐好，可当检测器检测到 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 CO（CO 出峰完全时间为 4.3min，当切阀时间小于 4.3min 时 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 CO 未完全进入 5A 分子筛柱，造成组分流失，即切阀时间最早为 4.3min）切阀反吹时，CO<sub>2</sub> 组分有部分流失，即有部分 CO<sub>2</sub> 被 5A 分子筛柱吸附，说明 5A 分子筛柱过长，由此可见仍达不到实验要求。

### 2.4 Porapak Q 柱长为 15 英尺、5A 分子筛柱长为 2 英尺（即柱长比为 15:2）

将 5A 分子筛柱剪短至 2 英尺，其他实验条件不变，进样后发现效果已接近实验要求，而且 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 CO 在 5A 分子筛柱中分离效果仍然很好，最终判定为采用 15 英尺的 Porapak Q 柱与 2 英尺的 5A 分子筛柱进行分析可以达到实验要求，同时找到了正确的反吹时间。CO<sub>2</sub> 含量变化如表 1。

表 1 Porapak Q 柱长 /5A

分子筛柱长 =15:2 时 CO<sub>2</sub> 含量变化

切阀时间 min	含量 %	峰面积 pA
4.8	6.010	37759679
4.7	16.388	62110046
4.6	17.012	63998003
4.5	17.050	64000711
4.4	17.486	64607526
4.3	17.441	64392113

由表 1 可知，当切阀时间逐渐减小时，CO<sub>2</sub> 峰面积逐渐增大，说明 CO<sub>2</sub> 进入 5A 分子筛柱含量越来越小；当切阀时间 ≤ 4.4min 时，CO<sub>2</sub> 峰面积基本不变，故选择切阀时间为 4.4min（以上数据旨在证明切阀时间的正确性）。在此条件下依次使用标气对 CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 进行定性定量并建立实验曲线。

### 3 改造效果

使用标气在实验所得条件 Porapak Q 柱长为 15 英尺、5A 分子筛柱长为 2 英尺、切阀时间为 4.4min，进样口（前/后）温度设定为 100℃，柱箱温度设定为 35℃，运行时间 9min，柱流量设定为 30mL/min，检测器（前/后）设定为 250℃，参比流量设定为 45mL/min 下进行准确度及精密度实验，实验结果如表 2。

表 2 准确度及精密度实验

组分	标气含量 %	实验所得含量 1%	实验所得含量 2%	实验所得含量 3%	准确度	RSD% (精密度)
氧气	3.12	3.03	3.07	3.11	1.603	1.303
氮气	78.37	78.92	78.57	78.40	0.332	0.337
甲烷	0.11	0.10	0.11	0.10	6.061	5.587
一氧化碳	0.49	0.47	0.52	0.51	2.041	5.291
二氧化碳	18.02	17.89	17.49	17.31	2.534	1.690

结果表明改造后仪器测定数据准确度及精密度符合实验要求，故项目实施成功，即当 Porapak Q 柱长为 15 英尺、5A 分子筛柱长为 2 英尺、切阀时间为 4.4min 时，N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 及 CO 进入 5A 分子筛柱得以分离，并且 CO<sub>2</sub> 仍停留在 Porapak Q 柱未进入 5A 分子筛，该改造条件符合实验要求及目的。

### 4 应用结论

针对同一样品分别在高速炼厂气相色谱分析仪及改造后 7820 型色谱仪上做分析结果数据对比，见表 3。进一步验证了 7820 型色谱仪技术改造后的测定分析制氢装置炼厂气数据的准确性，充分满足当前日常生产分析要求。此次技改应用有效分担繁多品种炼厂气的分析任务，使分析仪器合理高效利用、降低分析成本、并有效缩短分析时间。

表 3 样品分析结果数据对比

	高速炼厂气相色谱分析仪				改造后 7820 型色谱仪			
	产品氢	中变气	转化气	解吸气	产品氢	中变气	转化气	解吸气
氢气 %	99.12	69.92	70.05	17.96	99.03	69.76	69.98	17.85
氧气 %	--	0.08	0.21	0.08	--	0.05	0.15	0.02
氮气 %	0.88	5.47	5.62	20.64	0.97	5.52	5.73	20.77
甲烷 %	--	5.43	5.41	13.94	--	5.34	5.24	13.76
一氧化碳 %	--	3.15	11.24	9.09	--	3.22	11.31	9.18
二氧化碳 %	--	15.95	7.47	38.29	--	16.10	7.59	38.42