

# GCX在线气相色谱仪 在催化裂化装置中的应用

## Application of On-line Gas Chromatography in Catalytic and Separation Unit

许新普 郑素琴

(兰州石化公司质检部, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:** 利用GCX在线气相色谱仪分析300万吨/年重油催化的40万吨/年气分装置中轻C<sub>4</sub>, 经过不断发现问题和解决问题, 使轻C<sub>4</sub>中异丁烯的控制由GCX在线气相色谱仪来完成, 实现了GCX在线气相色谱仪取代化验的目的。

**关键词:** GCX在线气相色谱 柱切 十通阀  
载气流速 异丁烯

**Abstract:** GCX on-line gas chromatography analysis the light-C<sub>4</sub> in 0.4 million ton/year gas separation unit of three million tons/year of heavy oil catalytic, after constantly discovering and solving problems, the isobutene control in light-C<sub>4</sub> is achieved by the GCX on-line gas chromatography instrument, it realized the purposes of the GCX on-line gas chromatography to replace the testing.

**Key words:** GCX on-line gas chromatography  
Column switching 10-way valve  
Carrier gas flow rate Isobutene

### 1 前言

自1952年世界上第一次创建实用气液色谱法以来, 在短短几十年间, 气相色谱仪作为现代分析检测仪器的代表, 已发展成为一个有相当生产规模的产业, 并形成了具有丰富检测技术知识的学科。在线气相色谱仪是60年代发展起来的, 在线气相色谱仪现已贯穿到从生产控制到产品出厂的全过程, 国内大多数炼油企业中, 装置的生产主要通过对压力、温度、流量等基本参数进行控制, 由化验室定时采样对馏出口的物料进行质量指标的分析, 然后反馈给生产装置以便进行适当的调整, 以满足产品质量指标的要求。而采用化验室跟踪分析的方法存在以下几方面的问题:

- (1) 采样和分析所占用的时间, 化验室的数据严重滞后;
- (2) 采集的样品为瞬间或单点样品, 不能完全代表装置的生产状况;
- (3) 采样和分析占用了大量的人力资源。

结果是生产装置无法进行最佳生产控制, 造成资源浪费; 而采样、分析又带来大量的化验室分析仪器和人力的投入; 采集的样品缺乏代表性(尤其气体样品), 会误导生产。在线色谱分析仪表的使用恰恰解决了上述问题, 它以实时和具有代表性的分析数据为生产控制带来了极大的方便。主要表现在以下几个方面:

- (1) 进行产品质量卡边操作, 得到最大经济效益;
- (2) 对原料和生产的中间环节进行监测, 以保证装置的稳定生产和及时调整;
- (3) 对影响生产安全运行的要素进行监控, 以保

证生产的安全运行;

(4)对影响环保的排放口进行监控,以达到环境保护的要求。

利用在线色谱分析技术可以有目的地提高和改进流程设备的生产流程。兰州石化公司300万吨/年重油催化的40万吨/年气分装置轻C<sub>4</sub>的控制,使用的是GCX变送器式工业气相色谱仪。该仪表是世界上第一台可以直接安装在现场的工业气相色谱分析变送器,专门用于工艺过程中多组分,多流路的成分分析。

## 2 GCX色谱仪的工作原理

### 2.1 GCX气相色谱分析原理

气相色谱仪是基于气相色谱法的原理工作的。不同物质在两相(固定相、流动相)之间有不同的系数,不同物质在流动相之间有不同的分配系数。这些物质和流动相一起运动时,在两相间进行反复多次的分配,使分配系数不同的物质在移动速度上产生显著的差异,从而使各组份达到完全分离,并通过热导检测器将分离物质的浓度信号转换为电信号,经信号处理后由DCS系统显示记录。

### 2.2 GCX色谱仪在装置中的使用

300万吨/年重油催化的40万吨/年气分装置轻C<sub>4</sub>中异丁烯的控制是由GCX在线气相色谱仪来完成。而气分装置出的轻C<sub>4</sub>是烷基化装置的原料,烷基化装置原料中异丁烯含量要求不小于15%,由此可看出在线分析轻C<sub>4</sub>组分仪表的重要性。

GCX在线气相色谱仪主要由进样系统、气体分离系统、检测系统、信息处理系统、程序控制与调试系统组成。当启动测量时,十通阀快速旋转,载气把定量管中0.5ml样气带进色谱柱中。在色谱柱中,样品气中的组分逐渐分离,先后进入检测器。检测器采用热导检测器(TCD),热导检测器(TCD)将组分含量的多少转换为电信号。其工作原理框图如图1所示。

## 3 GCX气相色谱仪在催化装置的应用

### 3.1 测量系统硬件结构

300万吨/年重油催化装置在线表轻C<sub>4</sub>控制系统采用DCS集散控制系统,在设计中需要将色谱仪的分结

果引入计算机,为操作人员提供工艺调整依据,硬件结构如图2所示。

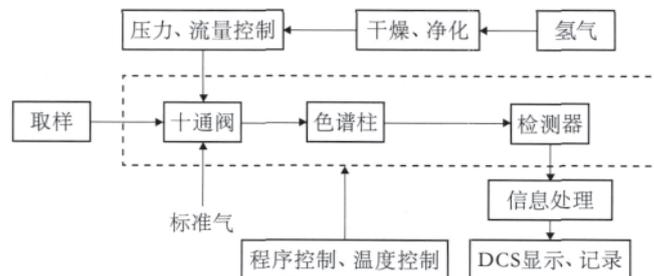


图1 工作原理框图

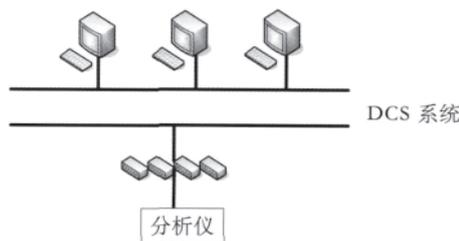


图2 硬件结构图

### 3.2 正异丁烯的分离

GCX色谱仪分析轻C<sub>4</sub>样品中,正异丁烯的分离是特别重要的。在在线表色谱柱中,很少有一根柱子完成的,大多通过柱切柱完成分离。分析器柱系统分析原理如图3所示。

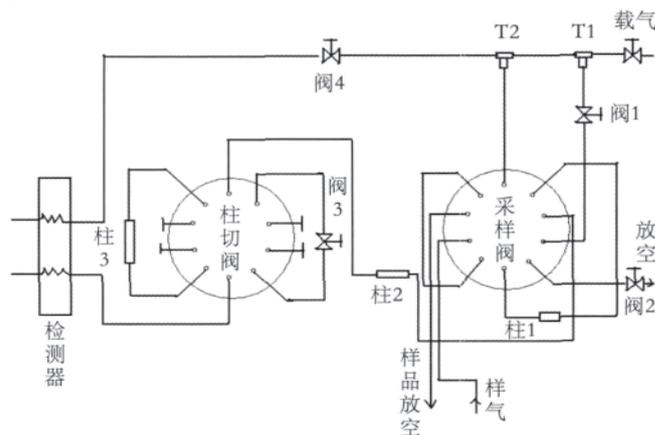


图3 分析器柱系统分析原理

### 3.3 柱切前后色谱图比较

(1)无柱切时出峰如图4。由图4中可看到,无柱切出峰时,丁烯-1, 异丁烯为合峰 $n\text{C}_4^-$ ,无法单独测出异丁烯的含量。

(2)色谱仪表柱切后出峰如图5。由图5中可看到,有柱切出峰时,丁烯-1 ( $\text{C}_{4.1}^-$ ), 异丁烯( $\text{iC}^-$ )被分开,可测出异丁烯的含量。

### 3.4 GCX气相色谱仪调试及运行参数

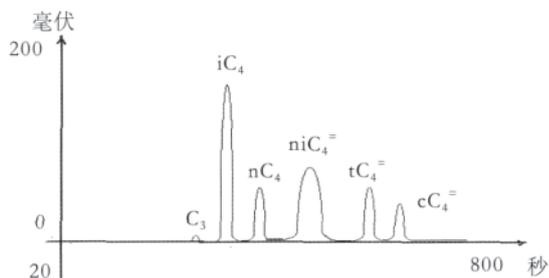


图4 轻C4表色谱柱无柱切时色谱图

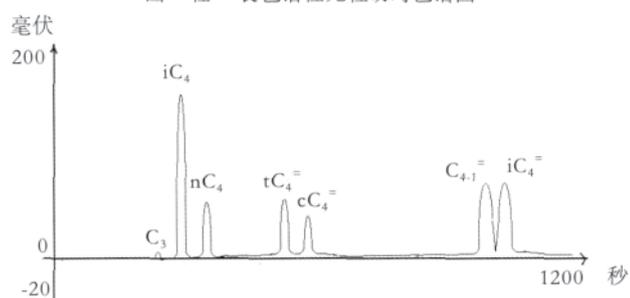


图5 柱切后出峰

(1) 气路部分: 载气: 高纯氢气99.999%; 压缩空气: 压力不小于0.3MP; 控制参数: 恒温箱控制温度75℃, 检测器控制温度80℃, SHS或LSIV 2℃, 加热线: 75℃。

(2) 测量组分量程: 异丁烷: 100%; 正丁烷: 50%; 反丁烯: 50%; 顺丁烯: 50%; 丁烯-1: 50%; 异丁烯: 50%; 碳三: 20%。

(3) 各组分使用的检测方法: 异丁烷: 斜率检测; 正丁烷: 斜率检测; 反丁烯: 强制门检测; 顺丁烯: 强制门检测; 丁烯-1: 强制门检测; 异丁烯: 强制门检测; 碳三: 斜率检测。

(4) 现行设定校验流路:4流路; 校验类型: 归一化法; 校验方式: 多周期方式。

3.5 仪表标定的部分数据如下:

项目	标气值	仪表值	仪表值	标气值	仪表值	仪表值	标气值	仪表值	仪表值
C3	0.76	0.78	0.76	0.79	0.76	0.77	0.77	0.76	0.78
iC4	45.10	45.07	44.97	45.12	45.17	45.18	45.34	45.29	45.31
nC4	5.41	5.39	5.44	5.50	5.52	5.53	5.38	5.42	5.42
C4-1=	17.10	17.13	17.14	16.90	16.80	16.71	17.92	17.88	17.89
iC4=	24.30	24.26	24.34	24.25	24.22	24.28	23.36	23.40	23.38
tC4=	5.41	5.43	5.45	5.51	5.59	5.58	5.37	5.40	5.35
cC4=	1.92	1.94	1.90	1.90	1.94	1.95	1.85	1.82	1.87

#### 4 GCX气相色谱仪调试中的问题及解决方法

由于外界条件不稳定, 色谱仪调试运行中出现过一些故障。通过分析仪表工作原理, 结合实际故障现象, 大

胆实践, 摸索出了解决的方法。

(1) 柱切时间的变化: 分析轻C<sub>4</sub>中的异丁烯和丁烯-1采用了色谱的柱切技术, 柱切时间的设定一定要准确, 而仪表房内外温度的变化, 对载气流速影响很大, 因而造成出峰时间飘移, 使仪表指示不准确。

(2) 气阻的调节: 调节气阻保持气路压力, 流量平衡很重要, 在气路不平衡时载气流速将发生变化, 造成保留时间改变, 无法正确柱切, 基线也会随着改变。

(3) 基线上升和波动: 在工作中经常会出现基线上升或波动现象, 一般由色谱仪内部泄漏、色谱柱平衡调节不好、载气纯度不够造成。要避免此问题的频繁出现, 应加强对载气和被分析气体的净化, 使其免受污染。

(4) 分离不完全: 在使用一段时间后, 发现异丁烯和丁烯-1分离不完全, 重新配制并加长了石墨化碳柱切柱, 使之完全分离。因为色谱柱越长, 保留时间越长, 色谱分离度越好, 柱效越高。

(5) 手动出峰: 当没有采样气或者采样气极少进入检测室时, 会造成检测曲线无峰值或峰值较小。这时检查旋转十通阀是否泄漏、分离柱接头处是否泄漏或旁通流量是否太大。

GCX气相色谱仪安装在兰州石化公司300万吨/年重油催化的40万吨/年气分装置, 控制轻C<sub>4</sub>中的异丁烯, 异丁烷指标, 已代替人工化验分析, 使工艺操作人员通过它创造了客观的经济效益。现在网络经济飞速发展, 为气相色谱的发展提供了更加广阔的发展空间。随着石油化工企业对先进自动控制模式的要求不断加强, 在线气相色谱分析仪表越来越显示出其重要性。

#### 参考文献

1 杨旭辉. ROSEMOUNT GCX在线色谱变送器的改造. 化工自动化及仪表, 2002, 2.

作者简介: 许新普(1971-), 男, 工程师, 主要从事在线质量仪表的应用及管理工作。参与的“成品油优化调合系统”荣获兰州石化公司2007年度技术创新奖一等奖。负责的“在线近红外分析仪调试及在汽油调合中的应用”荣获2008年度中国质量协会石油分会QC成果一等奖; 荣获2008年度石油工业质量管理小组成果最佳技术含量奖; 熟悉在线分析仪及炼油化工装置。