

基于气相色谱模拟蒸馏技术的 新型油品质量在线分析仪器

New On-line Oil Quality Analyser Based on GC Simulated Distillation

张 传 王东亮

(兰州石化公司自动化研究院,
甘肃 兰州 730060)

摘 要: 介绍一种自主研发开发的基于气相色谱模拟蒸馏技术的新型油品质量在线分析仪器, 重点讨论基于模拟蒸馏技术的油品质量分析方法、在线色谱模拟蒸馏分析仪仪器系统及软件系统。利用该在线分析仪, 可实现油品馏程、闪点等质量数据的在线检测。

关键词: 模拟蒸馏 在线分析仪器 馏程 闪点

Abstract: A self-developed new on-line oil quality analyser based on GC simulated distillation was introduced. The oil quality analysis method based on the simulated distillation technique, the instrument and software system of the online analyser was discussed in detail. The distillation range, flash point such as oil quality of data can be online detected by use of the online analyser.

Key words: Simulated distillation Online analyser
Distillation range Flash point

国家“863”项目(项目编号: 2006AA040309)

中国石油股份公司项目(项目编号: 0904B12-04)

1 前言

在炼油生产过程中, 馏程、闪点、雷德蒸汽压、冰点、倾点等质量参数是重要的被控变量。针对上述质量参数的在线分析问题, 目前常用的方法是安装专用的在线分析仪表, 如在线全馏程自动分析仪、在线闪点分析仪等。这类在线分析仪通过对国际ASTM分析标准所规定的实验室分析过程进行自动化与集成化改造, 来实现对某个产品的某个质量指标的在线测定。这类分析仪表结构复杂, 而且设备价格昂贵。另外, 这些专用系统分析参数单一, 使用条件苛刻, 仪表维护工作量大, 维护成本高。气相色谱技术模拟蒸馏方法(ASTM D3710、ASTM D2887及ASTM D5307等)具有数据准确、分析快速、用样量少、自动化程度高等特点, 得到了快速发展。但是, 常规方法与实验室色谱模拟蒸馏技术均存在采样时间滞后、难以实时反映工艺的变化等缺点。在线色谱模拟蒸馏技术能够为炼厂油品馏程切割、优化工艺操作、提高产品收率提供准确的实时质量数据(如馏程、闪点等), 成为提升现代化炼厂自动化控制水平的一项重要技术。

2 基于模拟蒸馏技术的油品质量分析方法

色谱模拟蒸馏方法的基本假设是相同沸点的烃类在色谱柱内具有相同的保留时间, 因此采用具有一定分离度的非极性色谱柱, 在线性程序升温的条件下测定已知正构烷烃混合物(即校正样)组分的

保留时间,得到校正样的保留时间—沸点的校正曲线;然后在相同的色谱条件下,将试样按沸点次序分离,同时进行切片积分,获得对应的累加面积(收率)以及相应的保留时间;最后经过温度—时间的内插校正,得到对应百分率的温度即馏程。

为了充分挖掘色谱模拟蒸馏谱图数据的信息量,研究人员利用多元线性回归法(MLR)、偏最小二乘法(PLS)、人工神经网络(ANN)等化学计量学方法,建立了油品谱图数据与油品质量分析数据(如馏程、闪点、雷德蒸汽压等)的各种关系模型。一些卓越的研究成果甚至已经被认定为标准分析方法或被商业流程模拟软件如ASPEN、ChemCAD等采用。

3 在线色谱模拟蒸馏分析仪仪器系统

在线色谱模拟蒸馏分析仪是在气体分析在线气相色谱仪的基础上发展起来的,但主要用于液体油品的质量检测。因此两者在结构上存在一定的差别,主要在于采样阀、油样汽化室、程序升温系统以及专业应用软件。兰州石化公司自动化研究院自主研发开发的在线色谱模拟蒸馏分析仪主要由进样阀、汽化室、管式色谱柱系统、检测器及相应的控制系统等组成,如图1所示。

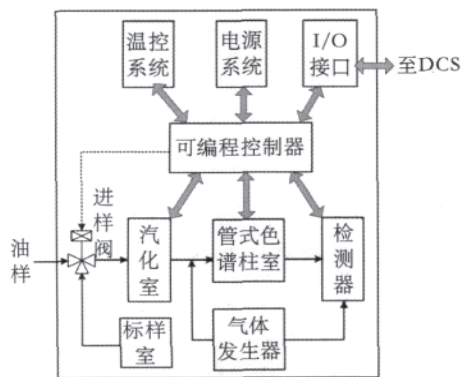


图1 在线色谱模拟蒸馏分析仪仪器系统组成

该仪表采用进样一体化汽化室、管式色谱柱室、一体化氢火焰离子化(FID)检测器等创新设计。基于上述创新设计的在线色谱模拟蒸馏分析仪

整体结构简单、功耗降低,准确性、可靠性大大提高,可满足ASTM D2887及SH/T 0558标准分析方法的技术要求。另外,还采用独特的内置气体发生器的设计模式,避免像传统色谱仪一样定期更换载气和助燃气钢瓶,从而降低了维护量,实现仪表长周期运转。

3.1 一体化汽化室结构设计

分析的样品只需 $1\mu\text{L}$ 的进样量,选择定量准、耐高温的进样阀是进样系统的关键,采用一体化汽化室设计。进样一体化汽化室主要由进样阀和汽化室两部分组成:进样阀自动定量进样到汽化室,汽化室将液体油样在色谱柱头上完全汽化,由载气将汽化的油样带入色谱柱系统。该汽化室设计结构简单,密封性好,可保证良好的汽化效果。

3.2 管式色谱柱室结构设计

在程序升温速率一定的条件下,仪器的分析周期取决于其冷却降温时间,因此在色谱柱室系统设计时要求其热容量要小,以便迅速冷却色谱柱。基于此原则,管式色谱柱室结构设计应运而生。其设计思想是利用管式加热管作为气相色谱柱的加热器,利用保温套管将色谱柱室与防爆箱体电气室隔离,实现采用较低的加热功率达到快速的程序升温过程,同时可通过冷却风实现快速降温,如图2所示。

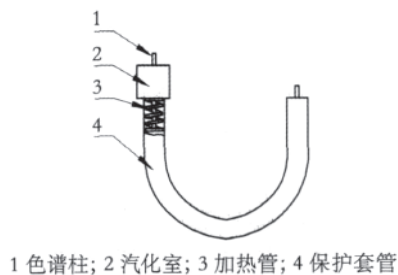


图2 管式色谱柱室示意图

3.3 一体化FID检测器结构设计

检测器的主要功能是对色谱柱分离出来的样品进行检测。根据被测对象,采用FID检测器,它是基于燃烧的氢气与氧气火焰只产生很少的离子,而碳氢化合物等有机化合物在其中燃烧时能产生高几个

数量级的离子。在电场的作用下,这些带正电的离子和电子分别向正负两极移动形成离子流,此离子流经过放大就是被测样品的信号。自主开发设计的FID检测器,由收集筒、点火器、喷嘴等部分组成,检测器的基体一体化设计,便于安装维护,密封性好。

4 在线色谱模拟蒸馏分析仪软件系统

在线色谱模拟蒸馏分析仪软件系统主要由在线色谱模拟蒸馏工作站和用于结果处理的专用软件或分析方法定量计算模块等构成。在线色谱模拟蒸馏工作站功能模块包含分析方法模块、实时管理模块和历史管理模块,可根据不同的样品类型,进行谱图数据采集、处理和保存。油品质量定量计算模块能够充分挖掘色谱谱图数据的信息量,从而建立油品谱图数据与质量分析数据的内在关系,是油品质量分析的核心。该模块主要功能有:(1)基线扣除;(2)切片积分归一化;(3)分段线性内插;(4)多元线性回归。

切片积分是定量计算的基础,通过切片积分归一化计算得到测试样品面积百分比(收率)—保留时间对用关系数据表。分段线性内插计算将测试样品收率—保留时间数据表,在系统校正样品保留时间—沸点校正曲线上进行分段线性内插计算,从而得到测试样品收率—沸点关系数据表,即ASTM D2887馏程数据。再用多元线性回归方法计算得到GB/T6536馏程及闪点数据。

5 工业应用

馏程数据是石油加工过程控制、常减压塔蒸馏过程拔出率评价及石油产品检测的重要指标,同时也是制定原油调配方案的重要依据;而闪点是标志石油产品安全性能的一项重要指标,反映油品发生火灾的危险性,对于石油产品的储存、运输和使用都有非常重要的意义,同时也为制定油品加工方案提供参考依据。因此,对常减压装置而言,实现常

减压蒸馏馏分馏程和闪点的在线分析与结合先进控制的卡边操作具有很大的经济价值。将在线色谱模拟蒸馏分析仪应用于兰州石化公司炼油厂500Mt/a常减压装置进行煤油馏分馏程和闪点的在线测定,以便装置操作人员及时了解产品质量的变化。通过选取标准样本,用化验室化验值去检验系统分析值的有效性。结果显示,分别满足国家标准GB/T6536和GB/T261对馏程和闪点测试的精度要求。

6 结论

自主研制开发的在线色谱模拟蒸馏分析仪可实现油品馏程、闪点等质量数据的在线检测,为炼厂油品馏程切割、优化工艺操作、提高产品收率提供准确的实时质量数据。利用化学计量学方法充分挖掘色谱谱图数据的信息量,开发基于模拟蒸馏技术的油品质量分析方法,获得工艺人员关心的油品馏程、闪点、冰点等质量数据,从而拓展了在线色谱模拟蒸馏分析仪的应用范围。

参考文献

- 1 杨海鹰.气相色谱在石油化工中的应用[M].北京:化学工业出版社,2005.
- 2 张传,张静淑.ZSMY-1型在线色谱模拟蒸馏分析仪的研究与开发[J].中国仪器仪表,2005,(9).
- 3 楼秀钦,王瑞萍,王东亮等.在线色谱模拟蒸馏分析仪中管式色谱柱室的开发[J].化工自动化及仪表,2009,(3).
- 4 侯莉莉,张岩,贾存德.在线色谱模拟蒸馏仪表上位机软件的研究与开发[J].中国仪器仪表,2009,(5).
- 5 侯莉莉,杨翠兰,贾存德.基于MODBUS协议的仪表上位机与PLC的通信[J].中国仪器仪表,2009,(10).

作者简介: 张传,工程师,主要从事油品质量在线分析仪器的设计与开发工作,多次荣获中国石油、中国石化及甘肃省科技进步奖励,现主持负责国家863项目“基于光谱、色谱、软测量等先进检测技术的在线分析装置”。