

气相色谱法分析焦化常一线油馏程研究

李志奇

中国石化塔河炼化有限责任公司 新疆 库车 842000

摘要:塔河炼化公司2#焦化装置常一线馏程在线分析仪从2021年10月底调试完毕,分析数据传输至集散控制系统(DCS)。分析数据和标样比对符合精密度要求,但样品中存在干扰组分,分析数据和实验室分析值相差较大。本课题研究气相色谱法分析常压塔常一线油品馏程,并根据组分计算出闪点,解决该在线分析仪精密度偏差问题,让其发挥在线分析仪的优点,减少实验室采样分析的成本和风险,达到盘活资产的目的,解决高含硫组分油闪点分析存在误差的问题。本项目主要通过加强在线仪的运行状态管理和油品性质变化时调整方法,提高在线仪的投用率。

关键词:石油石化;馏程分析;在线分析仪;气相色谱仪

1 前言

2#焦化装置常一线馏程在线分析仪的投用,能实时监测生产过程中馏分质量参数的动态变化,并将检测数据实时显示,实现生产过程在线质量控制与监测。同时对保证装置的产品质量,提高轻质油收率,减少人工化验分析频次及劳动强度,提高经济效益,增加本质安全等起到十分积极的作用。气相色谱法测定馏程的优势,主要体现在高灵敏度、高选择性、高效能、速度快、所需试样量少、应用广泛、设备和操作简单仪器价格便宜等方面。

2 实验部分

2.1 方法标准及仪器

2.1.1 产品分析方法标准

气相色谱法模拟蒸馏选用分析方法ASTMD2887和SH/T0558,适用于测定沸点范围55°C~550°C的石油产品或馏分的馏程分布,通过专用软件进行相应的关联计算获得与ASTMD86具有可比性的馏程测定结果。

2.1.2 定量方法

归一化法

2.1.3 分析仪器及配置

2.1.3.1 样品预处理系统

样品预处理系统安装在分析小屋后样品预处理箱内,完成样品的降温、过滤、减压、流量控制等操作,然后将符合仪器要求的样品稳定的送入分析仪器内,并确保分析仪器的分析准确性和长期可靠性。样品预处理系统由开关阀、安全阀、旁路过滤器、流量计、单向阀、过滤器等元件组成。样品预处理系统的管线、接头、阀件、过滤器等部件均采样钝化后不易吸附硫及其化合物的316L不锈钢材质。

2.1.3.2 样品回收系统

在线蒸馏分析系统设置样品回收系统。快速回路的样品,进样阀的样品,分析仪流回的样品以及其他样品,需要通过回收系统重新返回原工艺管线。回收系统应设置进口双回收泵,当回收罐液位达到设定值时,能够自动或手动启动,将收集的油品排入适合的工艺设备。同时,回收罐设置氮封,防止双泵运行时抽瘪回收罐。另外,回收罐设置连续液位及数字报警节点,通过报警控制系统PLC来实时控制回收泵的启停操作。

2.1.3.3 标定系统

在线蒸馏分析系统设置样品标定系统,标定功能是手动方式进行,主要用于仪器的标定。标定系统与样品预处理系统一体设计,作为预处理系统的一个分支设置在预处理箱内,其主要管阀件均采用与预处理系统同等材质。标定系统不但可以用于标样的分析,还可以用于同一样品与实验室分析仪的比对分析。

2.1.3.4 分析系统

模拟蒸馏专用气相色谱的基本原理是相同的,都是首先用具有一定分离度的非极性色谱柱,在线性程序升温条件下测定已知正构烷烃混合物组分的保留时间,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,以及相应的保留时间,经过温度—时间的内插校正,得到对应于百分收率的温度,即馏程。其中,累加面积百分数即收率,因烃类的相对重量校正因子近似于1,故可认为即是试样的质量百分含量[% (m/m)]。并且,通过专用软件进行相应的关联计算可获得与ASTMD86方法具有可比性的馏程测定结果及与GB/T261方法具有可比性的闭口闪点结果^[1]。

色谱仪:Agilent6890气相色谱仪,具有自动进样器、分流/不分流进样口、色谱工作站、FTD、色谱柱、相关软件;色谱柱:非极性毛细管色谱柱,长10m,内

径0.1mm；载气为99.999%高纯氮气；燃气为经净化纯度50°C/min；恒流模式柱流量0.3ml/min；进样量0.2微升。
99.999%的氢气；助燃气为净化空气；试剂为CS₂。

试验条件：进样口温度：°C280；分流比500；检测器温度300°C；氢气流量30ml/min；空气流量350ml/min；尾吹流量25ml/min；色谱柱初温35°C；程序升温速率

2.2 数据收集和分析

取8月底连续5天在线分析数据和对应时间实验室取样分析数据，并计算其平均值、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差（变异系数）如下表1。

表1

采样点	采样日期 采样时间	初馏点,°C		10%回收温度,°C		50%回收温度,°C		90%回收温度,°C		终馏点		闪点	
		在线仪	实验室	在线仪	实验室	在线仪	实验室	在线仪	实验室	在线仪	实验室	在线仪	实验室
2#常一线油	2023/5/26 10:00:00	138.40	139.20	174.87	175.00	196.23	196.80	225.19	226.60	246.98	249.80	40.59	39.00
2#常一线油	2023/5/27 10:00:00	139.82	140.40	176.28	175.60	199.30	200.00	229.17	230.00	250.43	251.80	40.27	41.00
2#常一线油	2023/5/28 10:00:00	140.04	140.20	176.67	176.40	199.37	200.00	228.87	228.60	249.73	251.60	40.40	39.00
2#常一线油	2023/5/29 10:00:00	140.63	141.40	176.91	179.00	199.41	203.20	229.27	229.80	249.97	251.60	40.10	40.00
2#常一线油	2023/5/30 10:00:00	139.98	141.00	175.52	176.40	194.50	194.20	221.04	220.60	244.67	244.00	39.96	39.00
平均值		139.08	140.80	175.54	177.20	195.85	199.00	223.83	225.80	248.38	248.20	37.97	37.00
平均偏差		141.56	140.40	176.76	175.20	197.78	196.20	223.81	223.60	247.20	245.60	38.40	38.00
相对平均偏差%		139.93	140.49	176.08	176.40	197.49	198.49	225.88	226.43	248.19	248.94	39.67	39.00
标准偏差S		0.62	0.44	0.58	0.85	1.47	2.06	2.41	2.32	1.44	2.26	0.74	0.75
相对标准偏差RSD		0.44	0.31	0.33	0.48	0.75	1.04	1.07	1.03	0.58	0.91	1.88	1.92

为了比对在线分析仪和实验室采样分析数据，以实验室分析值为真值，计算馏程和闪点的绝对误差和平均偏差、相对平均偏差、标准偏差、相对标准偏差（变异系数）如下表2。

表2

采样点	采样日期 采样时间	初馏点绝对 误差δ	10%回收温度 绝对误差δ	50%回收温度 绝对误差δ	90%回收温度 绝对误差δ	终馏点绝对 误差δ	闪点绝对 误差δ
2#常一线油	2023/5/25 10:00:00	0.80	0.13	0.57	1.41	2.82	1.59
2#常一线油	2023/5/26 10:00:00	0.58	0.68	0.70	0.83	1.37	0.73
2#常一线油	2023/5/27 10:00:00	0.16	0.27	0.63	0.27	1.87	1.40
2#常一线油	2023/5/28 10:00:00	0.78	2.09	3.79	0.53	1.63	0.10
2#常一线油	2023/5/29 10:00:00	1.02	0.88	0.30	0.44	0.67	0.96
2#常一线油	2023/5/30 10:00:00	1.72	1.66	3.15	1.97	0.18	0.97
2#常一线油	2023/5/31 10:00:00	1.16	1.56	1.58	0.21	1.60	0.40
平均值		0.89	1.04	1.53	0.81	1.45	0.88
平均偏差		0.31	0.55	0.98	0.44	0.53	0.35
相对平均偏差%		0.22	0.31	0.50	0.20	0.21	0.89

续表:

采样点	采样日期 采样时间	初馏点绝对 误差 δ	10%回收温度 绝对误差 δ	50%回收温度 绝对误差 δ	90%回收温度 绝对误差 δ	终馏点绝对 误差 δ	闪点绝对 误差 δ
标准偏差S		0.45	1.25	2.00	1.01	1.65	1.00
相对标准偏差RSD		0.32	0.71	1.01	0.45	0.66	2.53

依据《石油产品常压蒸馏特性测定法》(GB/T 6536-2010)精密度和偏差,95%置信水平下馏程和闪点精密度要求如下表3:

表3

偏差 精密度	常一(℃)		
	初馏点	终馏点	闪点
重复性	3.3	2.2	1.26
再现性	9.0	5.1	3.09

由表2标准偏差和相对标准偏差,可以看出完全满足表3重复性和再现性要求,同时,相对标准偏差远小于5%,馏程和闪点准确度完全符合GB/T 6536-2010要求。

3 研究意义、经验和结论

3.1 气相色谱模拟蒸馏法完全适用于焦化常一线油馏程和闪点的分析。

3.2 气相色谱模拟蒸馏法的准确性和该方法计算机软件模板的建立有直接的关系,所以我们必须保证方法模板的准确性,不同的样品有不同的性质,所以在分析时必须掌握样品的类型,从而正确选择试验方法模板。

3.3 仪器重复性对样品分析结果有一定影响,确保仪器重复性对分析有重要意义。

3.4 色谱模拟蒸馏,其具有数据准确、分析快速、用样量少、自动化程度高等特点,十分适应生产装置的快

速控制分析,以及时给装置提供分析数据,可以使装置能快速、及时地调整操作参数,保证常一线油的质量,大大降低了不合格品的产量和不合格率,为单位带来了不少的经济效益^[2]。

4 结束语

气相色谱模拟蒸馏法完全适用于焦化常一线油馏程和闪点的分析。气相色谱模拟蒸馏法的准确性和该方法计算机软件模板的建立有直接的关系,所以我们必须保证方法模板的准确性,不同的样品有不同的性质,所以在分析时必须掌握样品的类型,从而正确选择试验方法模板。仪器重复性对样品分析结果有一定影响,确保仪器重复性对分析有重要意义。色谱模拟蒸馏,其具有数据准确、分析快速、用样量少、自动化程度高等特点,十分适应生产装置的快速控制分析,以及时给装置提供分析数据,可以使装置能快速、及时地调整操作参数,保证常一线油的质量,大大降低了不合格品的产量和不合格率,为单位带来了不少的经济效益。

参考文献

[1]标准:GB/T 6536《石油产品常压蒸馏特性测定法》中国标准出版社2011年4月第一版

[2]《化工产品手册·有机化工原料(第六版)》化学工业出版社,作者赵晨阳