

浅谈乙二醇装置气相色谱组分的优化分析

张金龙

中沙(天津)石化设备管理部 天津 300270

[摘要] 本论文介绍了乙二醇装置在线色谱仪的应用与优化,从使用优化技术层面进行了分析阐述,供相关从业者参考借鉴。

[关键词] 色谱仪;组分;分离;优化

DOI: 10.12238/jpm.v5i6.6922

Optimization analysis of gas chromatocomponents of ethylene glycol unit

Jin-long zhang

Zhongscha (Tianjin) Petrochemical Equipment Management Department, Tianjin 300270

[Abstract] This paper introduces the EO plant online chromatograph application and optimization, it is analyzed and elaborated from the aspect of using optimization technology, so as to provide reference for relevant practitioners.

[Key words] chromatograph component separate optimization

1.概述

气相色谱仪则是利用分离和检测技术,对多组分的混合物进行定性和定量分析。通常由气路系统、进样系统、分离系统、温度控制系统、检测系统、记录系统组成。气相色谱仪是以气体作为流动相(载气),当样品进入定量管后,被载气携带进入填充柱或毛细管色谱柱。由于样品中各组分再色谱柱中的流动相和固定相分配或吸附系数的差异,在载气的冲洗下,各组分在两相间反复多次分配使各组分在柱中得到分离,然后用检测器根据组分的物理化学特性将各组分按顺序检测出来。检测器对每个组分所给出的信号,在记录仪上表现为一个个的峰,称为色谱峰。色谱峰上的极大值使定性分析的依据,而色谱峰所包含的面积则取决于对应组分的含量。一个混合物样品进入到色谱仪后,由记录仪得到的曲线称为色谱图。分析色谱图就可以得到定性和定量的分析结果。

每一台色谱仪在出厂时已经根据用户的需求做好定性和定量的分析设定。当工艺条件改变时,对测量组分精度要求更高,色谱仪的分析结果将会产生误差,影响测量的准确性。我

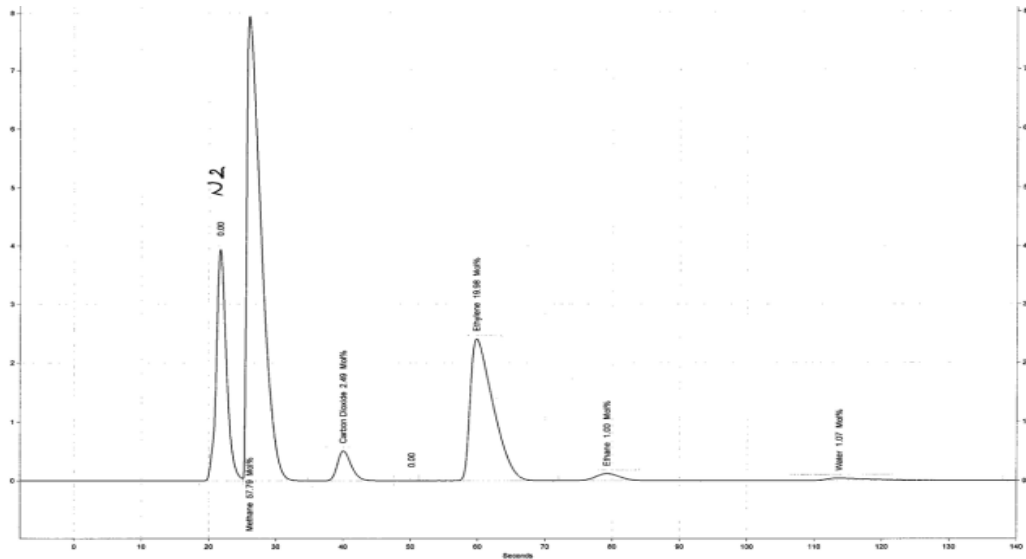
厂乙二醇装置现用的是西门子 MAXUM II 型色谱仪,乙二醇装置 2020 年进行产品升级改造后,相应的工艺气组分发生了大幅度的变化,导致色谱仪测量时产生了误差、测量不准确,影响到工艺的日常操作,工艺需要经常离线取样进行对比,已对装置的平稳运行造成影响。

2.技术方案

乙二醇装置工艺气组分发生变化后,色谱仪测量的组分含量有大幅度的变化,变化后测量不准确的组分主要为乙烯、乙烷。乙烯由原来的 28%变为 38%,乙烷由原来的 2%变为 0.1%。经过对色谱仪出厂数据报告的研究发现,乙烯、乙烷是经过一组色谱柱 R2 分离后进入检测器测量的,且两种物质特性相似,分离的时序相近。由于乙烯含量增加,分析仪记录的色谱峰变大,乙烷含量减少,分析仪记录的色谱峰变小,而且乙烯、乙烷两种色谱峰在谱图上距离相近。所以当组分含量发生大幅度的变化后,乙烯峰将乙烷峰进行了部分覆盖,导致分析结果出现误差。针对这种现象我们研究出两种可行性的优化方案。

STREAM 1 : AP-61C15								
COMPONENT	CONCENTRATION		UNITS	REPEAT-ABILITY	DET.	CAL STREAM	METHOD NO.	RESULT ORDER
	NORMAL	RANGE						
METHANE	52.6	0-80	MOL%	0.5	RL2_TD	30	1	1
WATER	1.4	0-3	MOL%	3	RL2_TD	30	1	5
NITROGEN	2		MOL%					
ETHYLENE	28	0-40	MOL%	0.5	RL2_TD	30	1	3
ETHANE	.2	0-2	MOL%	0.5	RL2_TD	30	1	4
OXYGEN	8.7		MOL%					
ARGON	6.5		MOL%					
ETHYLENE OXIDE	0	0-3	MOL%	0.5	RR2_TD	30	1	6
CARBON DIOXIDE	.5	0-5	MOL%	0.5	RL2_TD	30	1	2
ARGONOXYGEN (COMBINED)	15.2		MOL%					
FORMALDEHYDE			PPMV					
ACETALDEHYDE	2		PPMV					
METHYL CHLORIDE (MCL)			PPMV					
ETHYLENE DICHLORIDE (EDC)			PPMV					
VINYL CHLORIDE (VCL)			PPMV					
ETHYL CHLORIDE (ECL)			PPMV					
TOTAL CHLORIDES			PPMV					

色谱仪组分含量图



色谱仪谱图

3. 方案分析

3.1 第一种方案：改变载气的流速。组分是由载气 CAR R1 H2-2-1 推动进入色谱仪分离测量的，如果我们将载气的流速降低，色谱仪出峰时间会推迟，这样就能将乙烯、乙烷完全分离分析。

经过试验如果将载气压力从 110 PSI 降低到 97 PSI 后可以将乙烯、乙烷完全分离，但是色谱分析周期将增加 2min。

3.2 第二种方案：增加一组阀门 SR3，将组分切出另外进行分析。为乙烯、乙烷单独设置一组阀进行分离，并且利用原有检测器不用的通道 R3 进行测量，达到将乙烯、乙烷完全分离分析的目的。

这种方案需要更改气路，没有进行前期试验，在和西门子

色谱厂家技术交流后，得到了肯定的技术支持，而且这种方案不会更改色谱分析周期。

4. 方案解决

需要改造的色谱仪有三台（707-AT-7401、707-AT-7402、707-AT-7403），当与装置沟通交流时，装置工艺不同意延长分析周期方案，即第一种方案，延长后一个分析周期达到了 5min，周期过长不能及时反应工艺气的样品状态，对工艺参数调整会造成延迟。经过沟通最后决定在非关键的一台色谱仪采用第一种方案，另外较为关键的两台采用第二种方案。

4.1 第一种方案。

4.1.1 研究影响色谱仪分离原理

当流动相中携带的混合物经过固定相时，混合物与固定相

会发生相互作用。由于混合物中各组分在性质和结构上的差异,与固定相之间产生的作用力的大小、强度不同,随着流动相的移动,混合物在两相之间经过反复多次的分配平衡,使得各组分在固定相中停留的时间不同,从而按一定次序从固定相中流出,实现混合物中各组分的分离与检测。

载气的流速 $U=L/T_0$, U 越小,组分在气相中停留的时间越长。

4.1.2 研究色谱仪随机资料确定需要更改的载气气路 CAR R1 H2-2-1,并确定更改载气压力是否会对阀门连接的其他气路造成影响。

FLOW SETUP PROCEDURE					FLOW SETUP PROCEDURE CONTINUED				
VENT	ORDER	VALVE OPERATION	ADJUSTMENT	FLOW	VENT	ORDER	VALVE OPERATION	ADJUSTMENT	FLOW
H2_REF	NA	NONE	FIXED RESTRICTOR (1-20)	7.25	RL2_TD	6	SR2	FIXED (TYPICAL 1-2X FWD FLOW)	13.2
RR2_TD	1	SR1	H2-2-1 (P1 PRESS = 163.3)	10					
	2	SR1	H2-2-1 (P2 PRESS = 117.7)	10					
RR3_TD	3	SR1	FIXED (TYPICAL 1-2X FWD FLOW)	11.4					
RL2_TD	4	SR2	H2-2-2 (P1 PRESS = 163.3)	10					
	5	SR2	H2-2-2 (P2 PRESS = 139.3)	10					

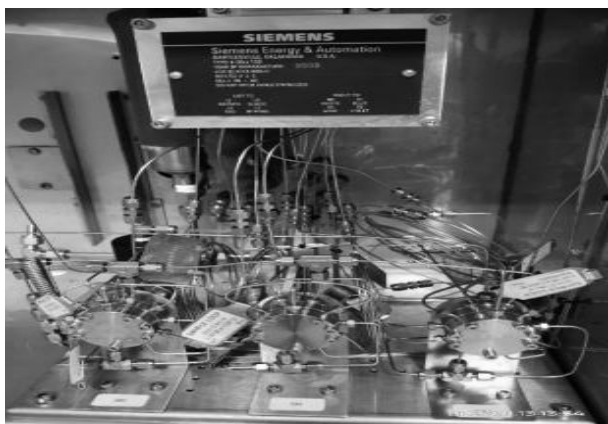
4.1.3 更改色谱仪载气压力并用流量计对修改后的流量进行确定,更改色谱仪分析周期时间、载气流量、色谱峰保留时间等参数,经长时间使用数值稳定。

Use	Name	ID	Rate (Hz)	Peak Width (sec)	Start (sec)	Stop (sec)	Balance
<input checked="" type="checkbox"/>	CU1_TCD	1	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000
<input checked="" type="checkbox"/>	CU1_TCD	2	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000
<input checked="" type="checkbox"/>	CU2_TCD	3	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000
<input checked="" type="checkbox"/>	CU2_TCD	4	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000
<input checked="" type="checkbox"/>	CU3_TCD	5	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000
<input checked="" type="checkbox"/>	CU3_TCD	6	10.0000	2.000	-8.00	130.00	10000000.000

Injection Lag Time: 8 Sec
Cycle time: 130 Sec

4.2 第二种方案

4.2.1 在右侧增加了一组阀门进行组分分离,选择 R3 将 SR3 与之相连接进行检测。



4.2.2 硬件添加后还需要在软件中进行设置识别硬件的改

变在软件中添加阀门 SR3 并修改 SR1\2\3 的动作时间,运行测试并对谱图中的色谱峰进行定性。

#	Event Name	Time	Duration
3	SSO R1	-8.0	OFF Duration: 0
1	ARV-R1	-8.0	OFF Duration: 0
16	Balance Detector	-5.0	(All)
7	SR2	0.0	ON Duration: 0
9	SR1	0.0	ON Duration: 0
5	SR3	0.0	ON Duration: 0
*11	Disable RL1_TD	4.0	ON Duration: 0
*13	Disable RR1_TD	5.0	ON Duration: 0
2	ARV-R1	8.0	OFF Duration: 0
4	SSO R1	8.0	ON Duration: 0
*12	Disable RL1_TD	9.0	OFF Duration: 0
15	Stream Step	10.0	
*14	Disable RR1_TD	11.0	OFF Duration: 0
10	SR1	25.0	OFF Duration: 0
8	SR2	70.0	OFF Duration: 0
6	SR3	80.0	OFF Duration: 0

4.2.3 测试结果正常,长时间运行平稳。

#	Component	Buffered	Saved	info	Result Type
1	Methane	52.7752	52.7752	Mol% AO	1
2	Carbon Dioxide	0.9642	0.9642	Mol% AO	1
3	Ethylene	33.1876	33.1876	Mol% AO	1
4	Ethane	0.0847	0.0847	Mol% AO	1
5	Water	0.6289	0.6289	Mol% AO	1
6	Ethylene Oxide	2.1435	2.1435	Mol% AO	1
7	VSF	0.9895	0.9895		none
8	Carbon Balance	1.0251	1.0251		none

5. 结语

通过对乙二醇工艺气两种色谱优化方案比较来看,第一种方案成本较低,只需要对程序进行优化,但分析周期过长,不能及时反应工艺的状态,适合非关键仪表。第二种方案成本高,硬件、程序都需要升级优化,但是分析周期不变,满足现场工况,不影响工艺调整,适合关键仪表使用。此次色谱仪的优化查阅了西门子 Maxum II 中文手册和出厂数据报告等资料,加深了对气相色谱的了解,解决了测量不准确的问题,同时提高了仪表的可靠性,减少工艺离线分析次数,为工艺平稳生产提供了有力的保证,同时为相关从业者提供借鉴和参考。

[参考文献]

[1]Maxum II 色谱仪中文手册、出厂数据报告单

作者简介:张金龙(1985—),工程师,主要从事石油化工仪表设备技术和管理方面的工作。