

中国石化总公司在线质量分析
仪表研讨会

过程分析仪讲座资料

BENKE INSTRUMENT&ELEKTRO GMBH&CO

(I)

奔克公司

兰炼自动化研究院译

中国石化总公司自动化科技情报站
一九九三年·兰州

目 录

1、烃加工工业中的过程分析仪·····	1
1.1 引言·····	1
1.2 烃加工工业中的测量和状态变量·····	2
1.3 试验室分析仪和过程分析仪的比较·····	3
1.4 过程分析系统的要求·····	5
1.5 应用种类·····	5
1.5.1 离线测量·····	6
1.5.2 装置内或线内IN-LINE测量·····	6
1.5.3 在线ON-LINE或提取ExtrACTIVE测量·····	6
1.6 测量原理和测量过程·····	9
1.7 测量方法·····	11
1.8 测量幅度·····	11
2、效益(经济)的计算·····	11
2.1 总则·····	11
2.2 分析系统的费用·····	13
2.3 维护费用·····	14
2.4 获利率·····	14
3、选取的加工工程及可能使用的分析仪·····	17
3.1 蒸馏·····	17
3.2 催化重整·····	22
3.3 催化裂化·····	24
3.4 脱硫·····	26
3.5 汽油及中质馏出油调合·····	28

4、分析系统	34
4.1 总则	35
4.2 使用率	38
4.3 当代系统的问题	39
4.3.1 买方	39
4.3.2 制造厂	40
4.4 液体(试样)分析系统	44
4.4.1 子系统1: 采样和输送	44
4.4.1.1 采样口和隔断	46
4.4.1.2 输送系统<快速回路>	48
4.4.2 子系统2: 试样返回	50
4.4.3 子系统3: 一级组件	50
4.4.3.1 一级测量	50
4.4.3.2 冲洗和脱气	52
4.4.3.3 化验室试样采集	52
4.4.3.4 标定用试样采集	52
4.4.4 子系统4: 组态	52
4.4.5 子系统5: 试样处理	56
4.4.6 子系统6: 分析仪	59
4.4.7 子系统7: 公用供应系统	60
4.4.8 子系统8: 环境保护	60
4.4.9 子系统9: 废物弃置	68
4.4.10 子系统10: 标定和系统测试	68
4.4.10.1 测试过程	69
4.4.10.2 分析仪功能测试	69
4.4.10.3 分析系统功能测试	71

4.4.10.4 标定	72
4.4.10.5 测试顺序、调整、标定	73
4.4.10.6 变量	77
4.4.10.7 重复性和可比性	79
4.4.10.8 4.4.10的总结	80
4.4.11 子系统11:状态和组态监测	81
4.4.12 子系统12:系统优化	84
4.4.13 分析系统的传递函数	85
4.4.13.1 引言	85
4.4.13.2 输送死时间 T_t	87
4.4.13.3 循环时间	94
4.4.13.4 指数滞后	94
4.4.13.4.1 阶扰响应	95
4.4.13.4.2 频率分析	98
4.4.13.5 高阶测量系统	99
4.5 防爆	111
4.5.1 为何要防爆	111
4.5.2 法规要求	114
4.5.3 对爆炸危险或安全特性的评估	115
4.5.4 防护规则	121
4.5.4.1 一级防护	121
4.5.4.2 二级防护	129
4.6 控制算法	135
4.7 数据通讯	135
5、买方填写的设备和系统规格	146
5.1 规格:分析器	147

5.2 过程分析仪和分析系统的问题征讯表	147
6、分析仪系统的维护	183
6.1 一般要求	183
6.2 分析仪的使用率	186
6.3 维护成表	189
6.4 在线故障分析方法	191
6.5 故障分析举例	193
7、顾客特殊要求	196
7.1 酸值、含盐、原油中的钠含量	196
7.2 过程色谱仪模拟分析	198
7.3 震击物性	199
7.3.1 RON和MON	199
7.3.2 十六烷值/十六烷指数	199
7.4 Wobbe值/Wobbe指数	200
7.5 粘度指数	200
Reineke 记录热量计	201
8、附录	209
附录一 原油蒸馏装置塔顶腐蚀—“以低PH操作”减轻腐蚀	
附录二 各种标准	

1、烃加工工业中的过程分析仪

1.1 引言

每一个工业加工工业的目标都是以最低的成本生产合格的产品。这对国内和国际市场都适用。对国际市场更应如此，因为石油加工过程的全球处理量是过剩的。

在烃加工工业中，特别是在炼油厂中（润滑油、燃料油炼厂），过程分析仪能够起巨大的作用，可保证生产合格的产品并相应降低能源用量。由于油价波动，以及认识到矿物质源不能永远涌现，所以降低生产用能量业已变成所有现代化国家的主要愿望。一个年处理量为5百万吨和一个日处理量为100,000桶蒸馏装置大约其中的9%到12%要用于生产上。这相当于1000MWh/日电能，2500吨/日蒸汽，及约1500吨/日燃料。

不能由使用过程分析仪来独家承担节能任务。大部分节能任务应由热量回收（利用未经使用的含能流的能量梯度）及足够的保温来完成。自动操作的分析仪的效益为能收集到以下信息：

- *物质组成（各个组分的种类和数量）

- *决定物品性质的量值（如辛烷值）

- *特性的物理参数（如沸点）

- *技术应用性质的测量值（如低温性能）收集这些数据的能力便能完成以下工作：

- *进行过程控制，以

- 一、使产品质量能高度及均衡地合格。

- 一在有干扰，过程变化及开工时减少损失，使不正确的负荷最小，减少返工；减少由于负荷不正确而形成的效益损失，减少降价油品的生产。

- 一优化现有加工装置的开工率。

- 一优化蒸馏分割的产品流：优化市场需求的产品，降低原料储存量及加工储存量，加工流程，洞察加工过程的拓朴。

- 一加工装置的安全：改善对加工过程的了解。在石油加工工业中，上述措施都可归入“烃类利用的改善”项下。这些可总结为

- *操作人员的安全

*降低环境负荷

*能源需求的优化

*运行过程的故障分析

—避免由于实验室分析而造成的延迟察觉

—各种中间产品的连续混合<在线调合>成合格的中间产品；不是试误调合过程<分批调合>

—高产值—使高值单个产品的比例优化从而使生产线的全部产品的产值到最高。

—优化物品流动。

在一个现代化炼厂的生产中，下列各项需要分析。

*分析原料、中间产品、最终产品，以得知

—不要的/需要得到的组分

—技术上重要的/需检验的性质

—不希望有的组分的最大允许量

*生产服务用材料的分析。

—水、加热用燃料、冷却介质、蒸汽

*分析废气和废水

—废物操持系统

*分析环境空气

—职业保健、爆炸性及有毒气体混合物。

1.2 烃加工工业中的测量和状态变量

*有关技术、物质和专有性质方面的信息过程变量。

—闪点、含硫量(S和 H_2S)，液体中的含水量、流分子质量和克分子体积、水中含油量、沃布Wobbe值和沃布指数，沸点/循环点recycle Points/沸程，蒸汽压， H_2S/SO_2 比、导电率、抗震<辛烷值/十六烷值>，流动性能(粘度)，气体中水份，灰分含量，含盐量，气体的燃烧值，液体的热值，C/H比，PH/氧化还原、折光率、铂含量、气体/液体密度。

*环境分析

由加工、储存及烃类传输带来的污物，由矿物燃料燃烧带来的污物<锅炉排放气体>

—空气污染

—MEC值(最大排放浓度)，一氧化碳CO，氧化氮NO_x，硫化氢H₂S，重金属/金属化合物，烟尘/灰尘/烟，多环芳香烃，(PAH)，苯C₆H₆，二氧化硫，剩余氧。

—水污染

—水硬度(水源中的钙和镁盐含量，化学需氧量COD和生化需氧量BOD₅，(水中的氧平衡)，氯化物，硝酸盐/亚硝酸盐，氟化物，氮，诸如镉、铅、砷、铬、铁、锰等的金属玷污物、溶剂、酚、多环芳香烃，诸如易扩散的氯化烃类等有害有机物，硫酸盐，磷酸盐，多氯联(二)苯(PCB)，醛类。

对于上述诸物质的测量的假设是它们均有极易测定的物理性质，试样制备简单也是一项附加的属性。

上述许多变量均产生于仪器分析型测量仪器。在过程自动化结构中，人们将这些仪器称为“现场层Field Level”，在此种现场装设了传感器及执行机构。分析器是更高一层的信息生产者，在此层次中，执行系统咨询的过程监督等工作。

不幸的事实是，大部分分析仪，由于它们内在的顺序时间，不能供应实时信号。由于系统结构缘故，它们受阻于死时间(见4.13节)，由于炼油加工过程中的设备尺寸及相对连续(固稳定、通常能测定)的运行情况而部分地受到补偿。(如在化工厂中通常见的分批、不固定，离散及时常是随机的加工过程)。但是此种改进在理论上并不提供可以在质量测量时忽略死时间的任何信息。过程数据的流通—包括从分析系统来的数据具有最大的重要性(关键词：预估、建模、仿真、测量值关联、统计测量、由调查标准偏差及或然率分布改善(降低)随机误差。

1.3 试验室分析和过程仪的比较

在使用过程分析仪中，对于传统上为工业分析服务的试验室不应该有任何“领域之争”。对一个执行人员来说，他对物料的化学组成，甚至数值决定性质和/或特征物理参数感兴趣。如果这些数值用在过程调节/控制上，那么测量的动态便变得重要了。在化验室中进行的分析(亦即位于全厂中心地带或几个加工装置之间的化验室)便有一系列不利之处。

*在生产中，试样收集的不连续性和不规则性采样方法。

*由于传送到化验室分析仪上的时间耽搁。

*传送过程的分离现象。

*由于日光，人造光或气候而引起的降变。

*损失(蒸发)。

*由于化验室工作负荷而引起的不可避免的耽搁。

*试制制备的不能再现性(单个方法)。

*用手动或半自动的化验室分析仪来测定，其缺点为：

—对一个观察者和一台仪器来说再现性差。

—对多个观察者和多台仪器而言再现性更差。

例子：

DIN 51751/ASTMD-86化验室沸点分析：

重现性： $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，可比性： $\pm 4^{\circ}\text{C}$

而过程分析仪将给出：

重现性： $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，可比性： $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

—仅以口传方式给加工装置的操作人员提供迟晚的信息

—操作人员对化验室分析结果接受度小，不可避免地要求重复分析。

将一个炼厂中许多的烃物流需要进行的分析工作分配给化验室和过程分析仪做是很现实的。

*对于原油的物理和化学参数的收集，几乎没有什么过程测定设施。

*对于炼油加工过程的中间产品(加工过程的产品和后续加工过程的原料)可最大限度的用过程分析仪器来分析。而此等化验室工作仅为规定和产生足够的标定或测试媒体以验证(过程分析仪的测量结果)。

关键词：用国家或国际承认的化验室测量方法关联或可比性。

*从过程控制角度而言，上述过程仪器测量和化验室测量之间的关联肯定是不必要的，因为在线测量的结果是一种无歧义的、确切的、能再现的表示加工进程的信息供计算机控

制和优化的分析仪一般不需要很高的绝对正确度，但是代之以需要高再现性的测量结果。

*用在加工终端处的汽油和燃料的分析仪，即是最终产品的分析，广泛采用国家和国际标准来测定。如果将过程分析仪用于此目的，那么它们一定要与经承认的测定方法无条件地加以关联(IP, DIN, ASTM, ISO, DINISO)测试标准。

*对某些变量—特别是环境—今天仅有少数几种过程分析仪，所以人们还是依靠化验室分析。

1.4 过程分析系统的要求

*选定最适宜的测量原理，最适宜的测定方法。

关键词：高选择性、高灵敏度、小用量，在极端条件下测量、测试过的测量过程，高再现性、高正确度，最小的交错灵敏度。

*快速、自动的运行分析循环。

*必须自动采样反进行试样预处理。

*定时关系必须有利于过程动态(死时间，滞后时间，循环时间或周期时间)，测定结果的流通。

*系统使用率要高(至少为97%)，所以维护工作必须简单和迅速。

*应能不受限制地装在有爆炸危险的区域中，应能全天候地在有尘及有腐蚀的大气中工作。

*有保障地弃置废物。

*现场应有公用工程及媒体。

*可能的仪器有效化(测试媒体)

*能与通用的或计算机控制/顺序接口(数据传递能力，分析器系统的集成)

过程分析仪有提供客观测量的好处而排除了主观的不可及性和个别人的误差。它们可以修正系统误差而且用统计测定方法，便可排除随机误差。此外，可以在任何需要的时间和地点进行测量。

1.5 应用的类别

当人们需要对下列问题得到满意解决时，回顾在不同形式下的“过程分析仪”的通用事项是有意义的，它们是

—有爆炸危险

—与传统的传感器/变送器自动化技术有差别。

人们把分析仪按照它们的不同应用类型划分如下:

—在装置内(IN-SITE)测定,即传感器就安装在欲测定的物质上。

—在线(ON-LINE)测量(分析器),试样要引入其中,而废物流还要从其中引走,装在取样点附近的加工区中。

— 离线测量

1.5.1 离线测量

关于离线测量,人们是指化验室分析以及半自动化的化验室仪器,这在炼油厂中是常见的,它们不时为控制室的人员提供信息。

1.5.2 装置内或线内(IN-LINE)测量

装置内或线内测量在此著作中仅稍稍涉及。从测量工艺和防爆观点而言,它们具有相对简单的变送器,而且它们就是一个完整的分析仪器不需要另外的分析系统。

—当传感器,当未用金属与测媒体隔开时(一个有保护套管温度计或,测温接口)自然而然地必须不能变为一个引燃源(0区<见4.5节>),即在一个不是持续充满介质的容器或管线中,有自设备内部产生爆炸危险。

—测量的电子器件可以是

—是仪器的一个集成部分(如通用测定中的变送器)

—是另外安装的一个元件,并远离于传感器。

从这两个应用规则来看,它们必须不能变成加工装置中的局部大气的引火源(由于外部爆炸性大气而引起的爆炸危险)。通常装置内分析,其传感器与相应的电子器件之间的距离可以很大,所以电子器件可以安装在安全区域(控制室)中。典型的仪器例子:PH, 导电率, 折射率, ρ 密度。

1.5.3 在线测量或提取(EXTRACTIVE)测量

在炼油厂中有相当一部分仪器,若要在其中完成测量工作,必须从过程中以规则的或不规则的时间间隔取出介质并将其引入分析器中。这一类测量便称为提取测量。这一类仪器的

最值得提出的特点便是将可燃的液体或气体蒸汽引入测定设备中而且随后还要引走废介质。另外一个特点是在采样点和分析器之间需要大流量，因为液体分析需要快速的测量动态。（一阶延迟）。另外值得一提的是压力相对而言是高的（这是相对于分析器入口需要压力而言），在此高压下，以便驱动宽沸程（高密度、高粘度）流体通过试样处理系统供提取测量用（过程流和分析器入口需求之间必须匹配）。

这些设备组的其他一些特点有：

—在分析过程中，介质将被加热到高于其闪点的温度

典型设备举例：闪点，蒸馏，蒸汽压，气相色谱，爆炸报警，汽—液比，热值测定（热量计）。

—介质在分装过程要冷却到比闪点温度低许多，通常要比进入温度低许多。

典型仪器举例：云雾点，冷滤堵塞点CFPP，冰点、倾点。

—介质接近进入温度下分析（亦即 $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ），在任何情况下都低于相应的闪点温度。

典型仪器举例：粘度、水中的油含量。

所有上述仪器均有一个共同缺点，即它们不可能与过程物流隔开（保护管、分隔膜），如传统的传感器和变送器那样。代之以它们也许要与不均匀的物质反应（过程干扰或波动、高水组分、高脏组分），在某些情况下，也许发送出完全错误的测量信息。

另一类仪表则属于不可燃物质的提取分析，它们也大量使用。

典型的仪器举例：排气监测、排放/吸入监测（排放/摄取空气中的破坏性物质），水分析、废水分析。

当这些仪器被安装在Ex区域中时，它们应受到保护与“外”爆炸大气隔开。

为了完整起见，还得加上最后一类，它们使用得很少（一般仅是单台）：

—辛烷值分析仪：

—质谱分析仪，

—核磁共振谱分析仪，

—荧光分析仪。

由于这些特殊仪表很少使用，对它们的审议可以忽略。在防爆方面它们常需要不寻常的

努力。

对于上述分析仪中的大多数来说，尤其是对提取测量过程的仪器而言，它们要采集可燃性液体或气体/蒸汽，应注意到：

- 用来进行分析的物量相对来说是很少的(从几毫升到100毫升，如蒸馏分析仪)。

- 测量过程常常是不连续的，并需要有冲扫周期，冲扫物流量约为30升/时，冲扫在测量周期之间于降低或切断电能(加热/冷却)的条件下进行。

- 分析中不需要氧/空气，(热量计和闪点测定除外)。

- 由于它们在大气压力下操作(空气循环)，也就是说在测量阶段，测量室中是没有压力的。

- 它们需要试样预处理系统，这些系统是

- 一般在分析中用一个切断阀与测量室隔断，

- 试样的体积一般为1—3升。

- 不是引火源，电气传感器，驱动器等等在需要时要执行防爆标准。

- 对试样处理系统的各点要求也适用于标定容器(测量校验)，而对某些例外情况而言，这些容器的容量可高至100升。

- 由于大流量的缘故，试样流不应进入污油系统，代之以的是将它们汇集于一个油罐中并通过足够的泵返回到过程流中(试样回收、回收罐)从分析仪的上述种种特征，可以断言，它们比传统的传感器变送器要复杂得多。它们不仅仅是由于引入物质而需要“内部”防爆而变得复杂，而且由于要将它们安装在有爆炸危险的厂区而需要“外部”防爆，而且还由于要顾及测量和计划技艺：

- *不可能具有实时测量，这是由于：

- 必须要将试样从采样口送到分析仪，当顾及可能发生的静电放电时，流体的流速限制于1—5米/秒。

- 传输的死时间。

- 一个均匀的物流，纵然具有指数延迟，也要在试样充满采样口和分析仪之间的整个体积后才能到达分析仪。

- 指数滞后(指数传递滞后，体积—速度滞后，容量滞后)，这是指由试样保有量和流体

阻力引起的一阶或高阶延迟。

—由于仪表—内部顺序过程(循环周期时间)的关系, 分析仪发出的是一个延迟了的输出信号。

*由于物流受提取测量的干扰, 不论对试样传输和废物流弃置都要考虑流动和管线的水力学定律。

关键词

—伯努里能量方程式

—高度或位能(不同的高度点)

—速度或动能

—压力能和受摩擦影响的压力能

—内能(在气体流动中的比焓)

—附加的管线阻力和各个操作设施的阻力

—流动分割

—在管线和操作设施中的热损失

—堵塞, 试样中蜡含量的结晶

—冷凝/生成气体的试样情况下的露点、……伴热, 保温。

*需要有足够的支持系统:

—标定安排

—废品弃置系统

—公用工程系统

—采样和输转系统

—环境保护

1.6 测量原理和测量方法

列出市场上已有的全部测量原理和测量方法已超出本报告的范围。也不能涉及它们的准确度/再现性以及应用领域中的系统误差。按照它们的分析原理(测量效应, 物理效应)或测量过程可如下分类:

*质量的数量分析或滴定仪法:

对试样的质量的测量是通过测量加入物(滴定剂)的数量来测定的, 滴定剂的加入以使反应物(被滴定者)达到平衡点(滴定终点)为准。

氧化仪法(氧化还原滴定)

整合法(络合滴定)

酸度计/碱度计法(酸/碱滴定)

*电化学法

浓度依赖于电极上及电极间的作用:

电压计法(电流计法/极谱)

电位差计法(过电压)

库伦计法

电导法(电导率)

介电计法(高频—滴定)

*对电场和/或磁场的反应

电导, 电阻, 介电性质, 顺磁性。

*热和机械能

物质的专有性质和或标度数量:

反应热、融点和沸点, 露点, 沸点升高, 冰点降低, 蒸汽压, 物料密度, 热量仪(焓), 热导仪, 爆炸范围, 流变(物料的流动关系)气相或液相色谱。

*光学方法

电磁辐射和物料之间的关系

—光度计法

折光仪, 极谱仪, 悬浮体法(浊度仪, 悬浮仪), 吸收光度仪, 荧光—吸收光度色度仪。

—光谱法:

X—射线光谱仪, 紫外—VIS光谱仪, 光子光谱仪, IR—(红外)光谱仪, 微波光谱仪, 电子自旋共振(ESR), 核磁共振(NMR), 质谱, X—射线荧光。

1.7 测量方法

对特定的分析仪和分析系统，可有极为不同的测量方法：

—直接/间接测量(和一个初级量作中间比较，如用天平，或经由一个物理关系与另一个量相关)

—连续/非连续测量

—模拟/数字测量

—偏移/补偿技巧

这些方法对过程装置中的分析器和系统的影响仅是次要的。但当不需要标准方法时，选择乐意的和希求的测量方法对详细规格而言也是需要的。

1.8 测定幅度

测量的量(测量信号，要测量的量)通常是一个电流或电压信号，或者是上述模拟值的数字形式，它们给出有关信息：

—特有的物理性质

—欲测量的物料性质

—物料的状态

—所含物质的类别和数量的物料组成(定量=有多少，定性=有什么)。

这一种拼合并不进入分析仪的规格之中一旦防爆和环保除外，因为：

—在产品标准中(DIN, DIN-ISO, ISO, IP, ASTM)常常规定了测量方法，

—测量方法常常是由已知的试验室方法形成的(关键词：与试验室方法关联)。

—买方规定了测量过程/他们能接受的方法，由不同制造商供应的分析仪在结构上可大不相同一旦是意向于等同的应用/目标，于是便需要极为不同的分析系统。于是建议，当有一个系统问题时，总是要明确指定类型和制造商，而不是作一个笼统的要求，XYZ分析仪，只有如此，人们才能得到完整和可比的报价。

2、效益(经济)的计算

2.1 总则

以计划投资有关的经济评估通常称之为投资计算，这意味着定量评估，无论是所得和费

用之商是>1。经济评估的一个重要指标为

$$\text{投资回收} = \text{投资利润} / \text{基本投资}$$

投资计算的计算方法是一种静态方法，如费用比较计算，折旧计算或动态方法，如净现值或折扣现金流法。所有与仪表寿命期有关的费用都是计算的组成部分，如：

—固定费用

—可变费用

—能源费用，公用工程费用，工资(一般为人员费用，设备费用，维护费用，外界服务费用)。

要将这些费用和在整个寿命期中由投资所创造的效益(如增加产率，产品质量更恒定，降低损失，增加设施的利用率，用量少进料得到更多的产品，改善装置安全等)加以比较。

从经济评估的定义，可以归纳为，投资回收计算只能由已经取得费用和效益数据的人来做。

经过多年的活动，已经可以知道炼油工业的经济指针。他们给出了一个线索以指出投资回收的幅度阶数。人们还必须保留对绝对数值的正确性有所保留。一个合适的起始点是：原油加工厂处理量为100000桶/日，大致约为13500吨/日(1993年的基准)：

分析仪类型	大致的年效益，德国马克	效益来源于
蒸馏/沸点	400000	汽油产率高，而煤油产率低
闪点	200000	汽提蒸汽用量最小
云雾点/CFPP	1000000	使轻质瓦斯油中的重组分最多；煤油组分最少，流动添加剂的用量最少
蒸汽压	300000	汽油中的丁烷最大，允许的雷氏蒸汽压最大
粘度	900000	重质瓦斯油最多，残油产率最小