



在线质谱仪 ——石油化工工业应用

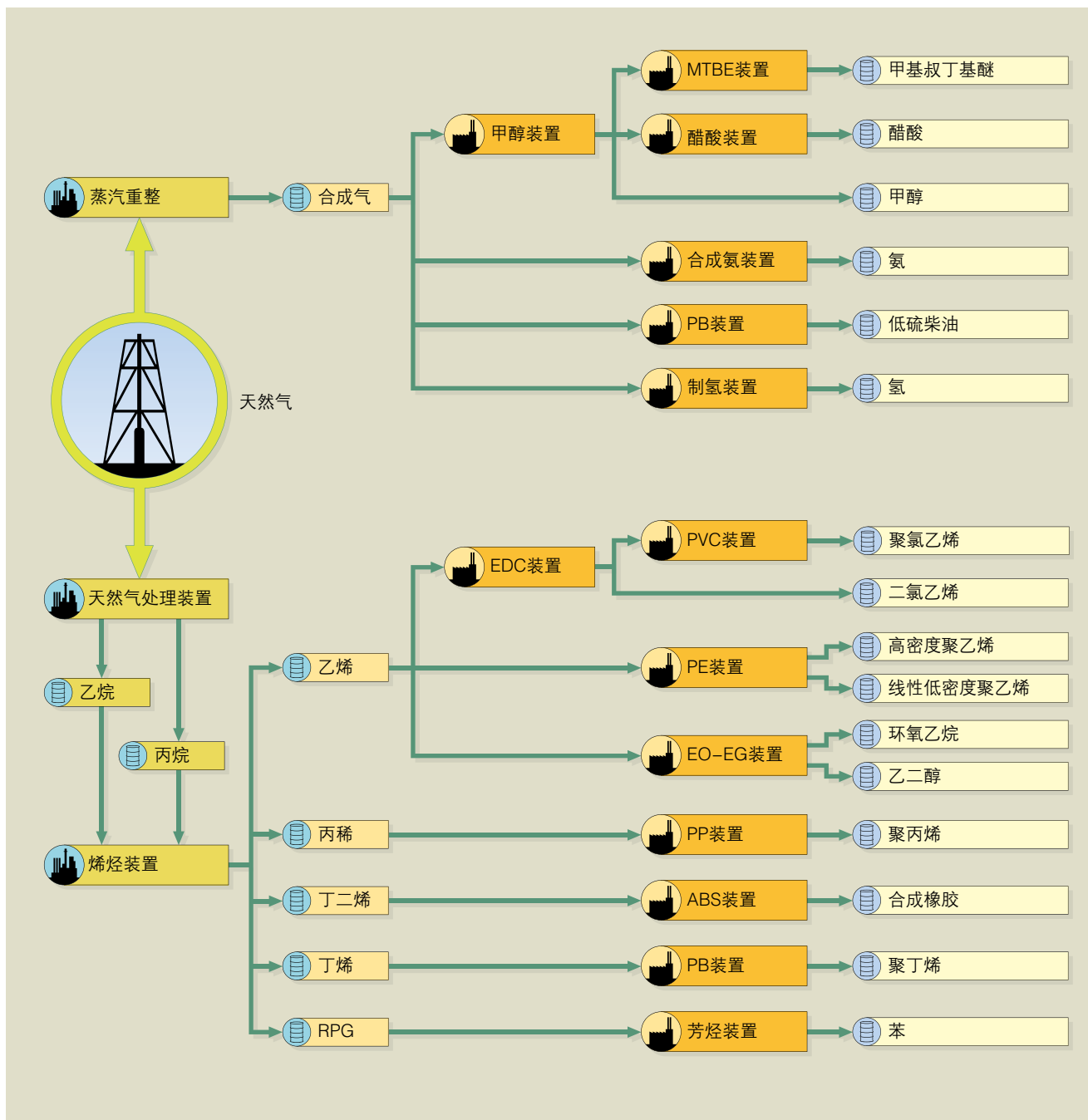


利用在线质谱仪的快速分析优化工艺过程

经过现场验证的技术，全球广泛安装

快速、准确、全面的气体分析数据确保优化控制系统实时更新，从而优化生产装置，并获得最大化收益。Thermo Scientific在线质谱仪广泛应用在全球各地的石油化工装置，优化化工生产过程以及监控气体泄漏。新一代Thermo Scientific Prima PRO和Sentinel PRO在线质谱仪满足了当今现代化综合型化工厂生产过程的特殊应用需求，确保提高各生产装置（图1）的操作能力。

图1 石油化工工艺流程图表明：在线质谱仪可使下列各生产装置获得最大收益



Thermo Scientific Prima PRO和Sentinel PRO：开启质谱新时代

依托超过30年在线质谱仪的成功研发应用经验，新一代Thermo Scientific Prima PRO和Sentinel PRO在线质谱仪可从容应对石油化工应用的众多挑战，其中包括：

- 天然气处理
- 烯烃生产
- 裂解炉优化
- 环氧乙烷/乙烯乙二醇
- 聚烯烃生产
- 合成氨
- 有毒挥发性有机化合物（VOC）的泄漏

Prima PRO在线质谱仪通过对多流路气体的精确分析，以及实践证明的更快、更全面的在线气体成分分析能力，可以提高产量。维护量少、易于操作并且可提供可靠、实时的数据到DCS系统，从而确保投资回报率。基于Prima PRO相同的操作平台，Sentinel PRO环境质谱仪以其众多同样的优势，被设计用于满足微量泄漏环境监测的需要。半连续监测60-120个取样点及高灵敏度的检测能力，确保可靠的泄漏检测，提高生产装置的安全性和生产制度的规范性。此外，单台Sentinel PRO或Prima PRO可以轻松取代多台气相色谱仪（GC），减少取样时间，简化维护程序，更重要的是降低整体投资成本。

操作原理

Prima PRO、Sentinel PRO进行稳定、快速气体分析首选技术的基础是扫描磁扇质谱技术。利用这种技术，气体可以通过一个多流路进样阀源源不断的从取样系统到达离子源，在这里，气体分子被离子化和碎片化。离子被高能加速后进入电磁质量分析器，目标离子进入检测器。分子碎片能够产生重复性极好的“指纹”谱图，这可以让具有相似分子量的气体被精确测量而不受干扰。内置控制器使用一系列的工业标准协议，将气体浓度数据和其他诸如热值和碳平衡的计算数据直接传送到过程控制系统。耐用性和容错性设计在显著降低维护要求的同时，可以保证99.7%以上的投用率。



新型号带来更高的投资回报率

- 快速在线气体分析（每个取样点1至20秒），准确反映工艺动态
- 全组分气体分析，提供更多的数据给先进过程控制系统（APC）
- 高稳定性，90天的标定间隔（自动）
- 可靠，容错设计，确保投用率超过99.7%
- 占地面积小
- 最少的维护量需求，降低运营成本

一台Prima PRO可以完成十多台气相色谱仪的工作

天然气加工

原料气可能来源于附近的气田或其他加工过程（如炼油厂的尾气），以及油田收集的伴生气。因此，气体工厂来料的体积和成份会有很大的差别。通常天然气含有85%的甲烷和数量不定的天然气凝液（NGL），包括液化乙烷（ C_2H_6 ）、丙烷（ C_3H_8 ）、正丁烷（ $n-C_4H_{10}$ ）、异丁烷（ $i-C_4H_{10}$ ）、戊烷和更重烃（ C_5+ ）、惰性气体（典型的是氮和氩），和硫化氢（ H_2S ）、二氧化碳（ CO_2 ）等酸性气体。酸性气体通过采用膜分离技术或氨水溶液进行脱除。

表1：典型的天然气性能指标

气体成份	%摩尔浓度	绝对精度%
CO ₂	6.000	0.005
CH ₄	84.849	0.010
N ₂	0.100	0.005
C ₂ H ₆	5.500	0.003
C ₃ H ₈	1.000	0.001
n-C ₄ H ₁₀	0.500	0.001
i-C ₄ H ₁₀	0.500	0.001
n-C ₅ H ₁₂	0.200	0.001
i-C ₅ H ₁₂	0.200	0.001
C ₆ H ₁₄	0.100	0.001
H ₂ S	0.001	0.00005

注：精度是超过24小时观察的标准偏差，并假定一个15秒的分析时间。

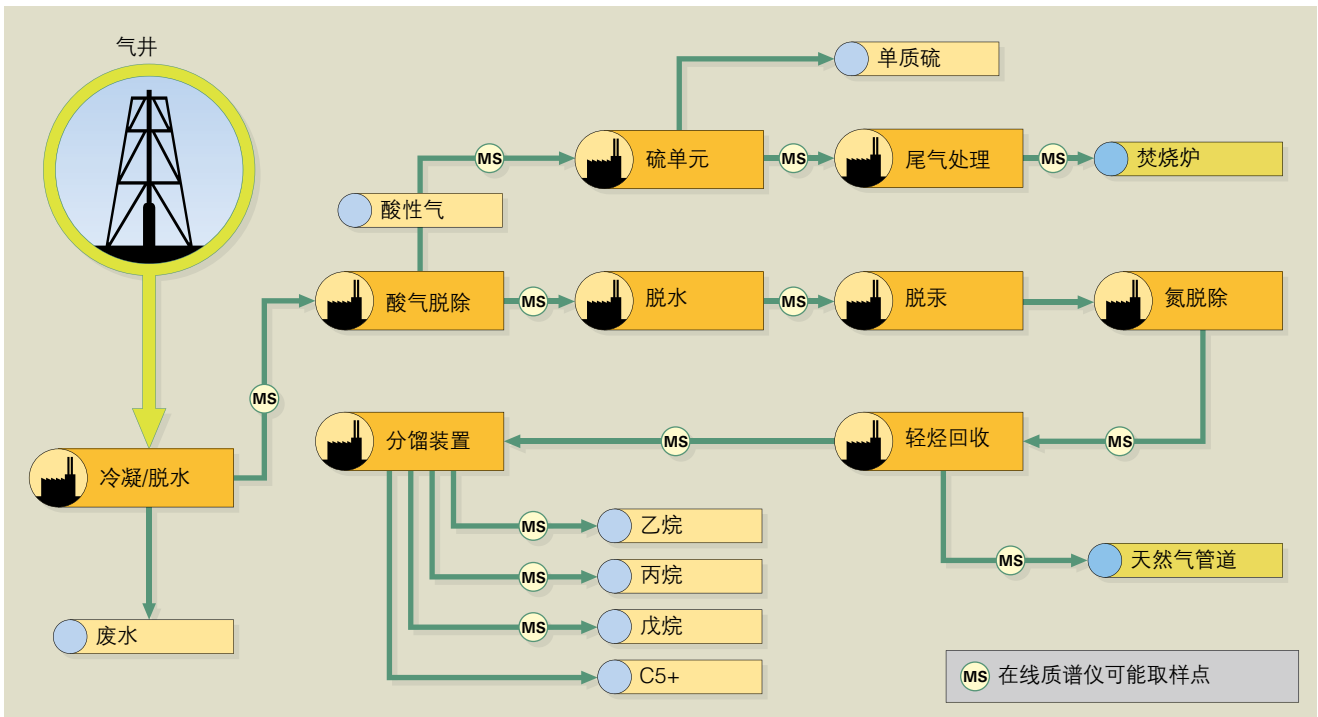
硫是通过硫装置（或Claus装置），采用加热和催化两步法将硫化氢中的硫还原为单质硫。对于剩余气体（通常称之为尾气），要对其残留的硫化氢进行处理，随后焚烧。气体工厂在把原气分馏为残留气体、乙烷、丙烷、丁烷和天然汽油产品前要去除水蒸汽、微量的汞和氮气。分馏系统的各阶段依靠馏份的沸点差来分馏各个烷烃。

Prima PRO：快速、精确的气体成分分析

利用Prima PRO，可对加工气体的成分进行快速、高精度的在线分析。分析包括全面和精确的成分分析以及热值（粗值和净值）、密度、比重、华比指数、化学需气量和燃烧需气量指数（CARI）的计算。燃烧需气量用于加工厂燃烧气体时对燃烧的控制。Prima PRO还能对控制气体加工阶段的物料平衡方程提供精确的气体组成数据。Prima PRO还有下列优点：

- 减少能源消耗（燃气和电能）
- 提高液化产品的回收
- 精确测量产品的能值
- 减少向环境中的排放

图2 天然气工艺流程图



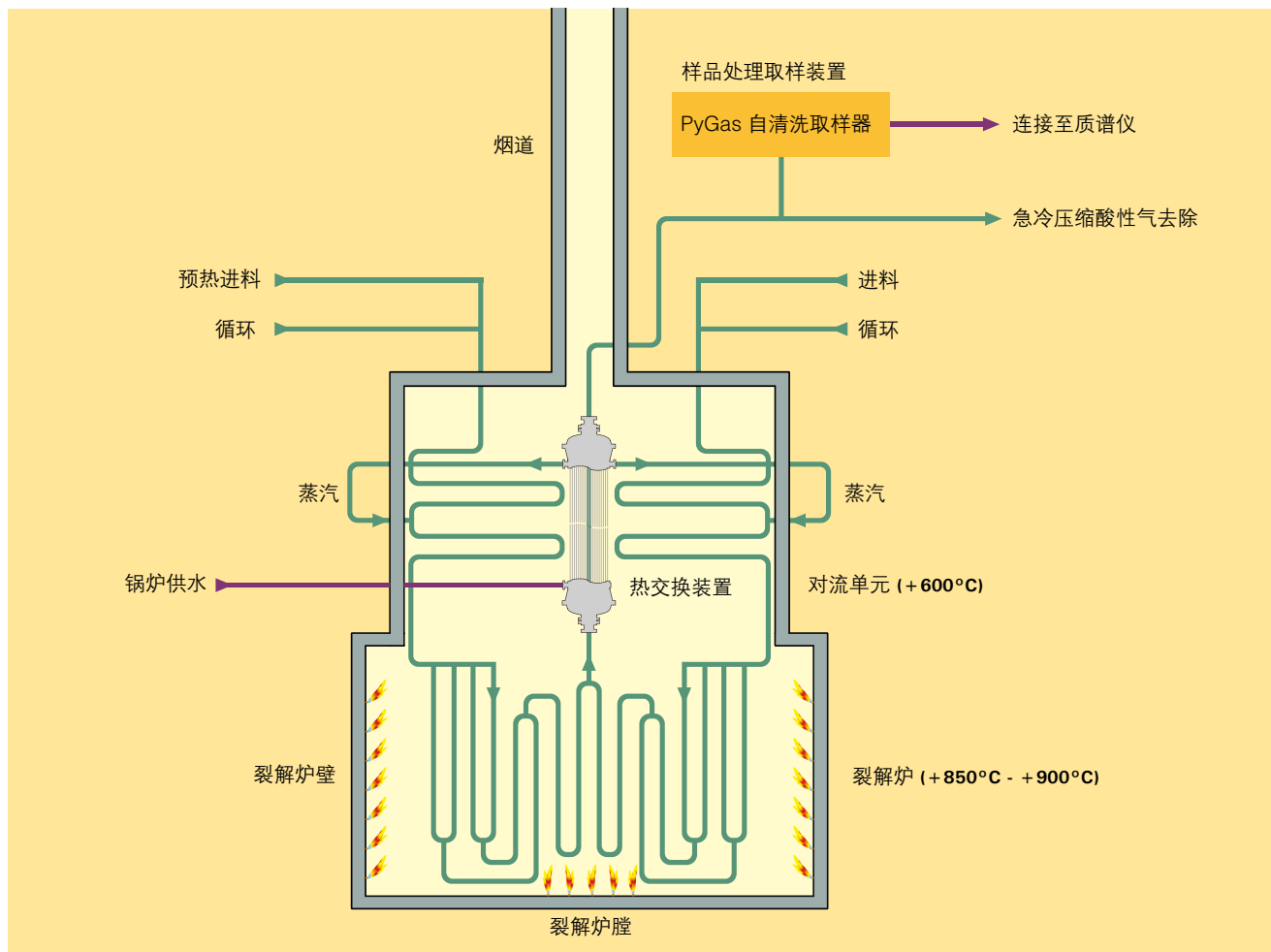
烯烃生产

典型的烯烃厂有两个基本工段：裂解炉和分馏系统。烯烃裂解炉或热解炉将饱和烃裂解成较小的不饱和烃。生产较轻的烯烃，包括乙烯、丙烯和丁烯所用的主要工业方法是蒸汽裂解法。在这一过程中，用蒸汽稀释气态或液态的烃原料（即石脑油、液化石油气、氢裂粗柴油或简单乙烷和丙烷混合物），并在裂解炉内短时加热。典型的反应温度很高（约为850℃），反应时间限制在一秒钟内。在现代的裂解炉中，驻留时间缩短到微秒级，产生超音速气流，从而提高所需产品的产量。当达到裂解温度以后，气体在传输线热交换器中急速骤冷以停止反应。反应时的产量取决于进料的成份、烃与蒸汽的比例、裂解温度和炉内驻留时间。轻烃物料，包括乙烷、液化石油气或轻石脑油，产生的产品富含轻烯烃，包括乙烯、丙烯和丁二烯。石脑油和炼油厂液态原料不仅可生产出这些轻质烯烃的一部

分，还能生产出富含芳香烃产品，适于高温热解汽油或燃油。较高的裂解温度或裂解度，有利于乙烯和苯的生成，而较低的裂解度则生产较多数量的丙烯、C4烃和液态产品。

这一过程也会导致焦炭慢慢沉积在炉管或裂解盘管壁上。由于炭层会限制热传导和增加压降，因此反应器的效率会降低。反应条件设计时要减少焦炭的沉积率。采用动力学模型预测焦炭层的厚度，以保证依赖炉温的裂解效果能被预测。蒸汽裂解炉通常只能运行几个月，就需从裂解线上分离出来除炭。蒸汽或蒸汽/空气混合气通过裂解炉盘管，可以使硬质固体的炭层转化为一氧化碳和二氧化碳。当这一反应完成后，裂解炉就可重新使用。另一种方法是离线的低温机械式清除法，用低温碱性清洗剂去除盘管上的沉积炭是有效的。不管用何种方法，在除炭过程中每一台炉要至少停炉27小时。以下的内容介绍了如何利用Prima PRO使裂解炉的使用得以优化。

图3 裂解炉



易于操作，维护简便，提高产量

裂解炉优化的基本原理

在任何给定时刻，产量取决于许多因素，包括原料成份、稀释蒸汽流量、烃流量、盘管温度分布（即炉子燃烧率和燃料能量）、炉子抽力和盘管焦炭成份。模型预测控制（MPC）利用多种测量参数，如盘管出口温度和进料率等来预测上述因素。这样，温度和驻留时间可以优化，在使焦炭沉积率最小的同时，实现烯烃的最高产量。虽然众多过程变量的关系是复杂的，但如果裂解度太低，乙烯产量将会很低。如果裂解度太高，则积炭率也会高，产量的衰减也将是不可接受的。

裂解度技术比较

图4a说明当动力学模型没有成份反馈时，实际的裂解度如何随时间变化。在这种情况下，一台气体裂解装置通常有62%的乙烯产率。

图4b说明了使用在线气相色谱仪（GC）测量实际裂解度指数的益处（如丙烯/乙烯比和丙烯/甲烷比）。采用这种六分钟间隔的定时测量，就能通过提高裂解度的设定值来强化对裂解度的控制。这种升级一般能使气体裂解装置的产量提高5%。这就是为什么世界上多数乙烯装置将气相色谱仪用于过程控制的原因。

图4c说明了一个更现代化的装置上用Prima PRO取代气相色谱仪所带来的更强的控制。由于Prima PRO快速分析，可以用一台在

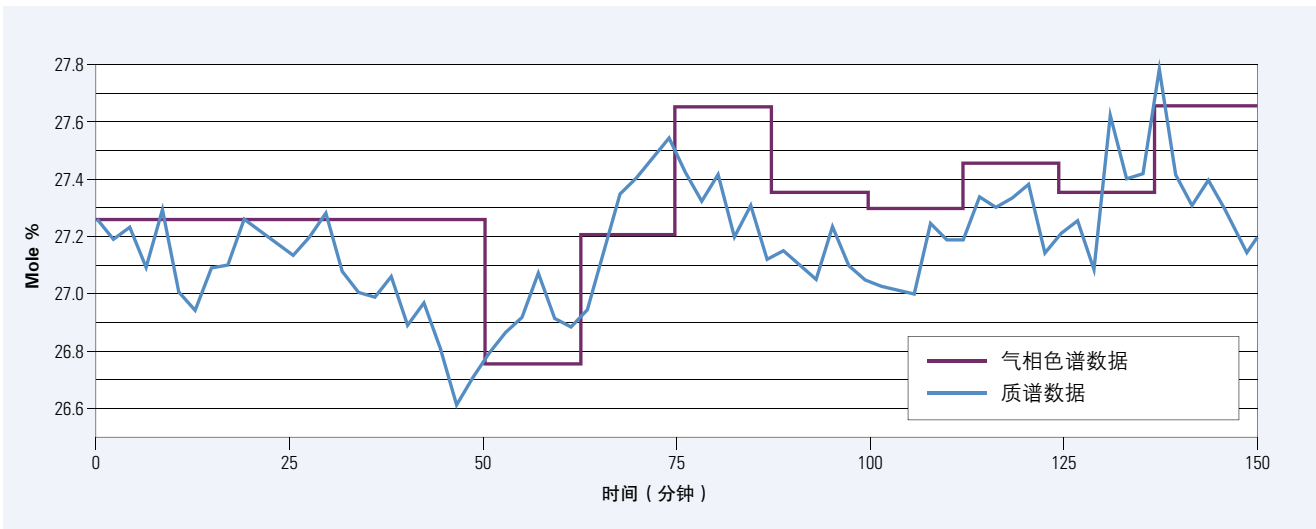
线质谱仪（MS）取代5台气相色谱仪，并把取样间隔从6分钟缩减到2分钟，从而得到另外2%的增产。

应注意到，由于在这个动力特性很强的过程中速度是很重要的，气相色谱分析将限定在C1到C3分析。它能满足对于实际裂解度指数的测量，但不能提供足够的数使动力学模型能精确的预测由于重烃的凝结和聚合作用所产生的焦炭沉积率。因此，在一般的装置中，对于速度很低的C1烃到C4烃的扩展分析要用附加的气相色谱仪，以提供动力学模型所需数据。对于液态物料裂解炉，这种分析还要进一步扩展到C5烃，以计算动力裂解因子（KSF），这一因子用于根据市场条件优化特种烯烃的生产（见表2）。通常会将附加的扩展分析色谱仪多路配置，使每一台气相色谱仪能监测4到5台炉。然而，使用一台Prima PRO，就能监测炉内裂解产物而无需额外的装置。Prima PRO的扩展分析还能提供对重烃进行监测的附加功能，重烃通常被Thermo Scientific PyGas自清洗取样器所去除。这一数据能预测当样品处理系统发生故障时的维护能力，从而保证运行更可靠。

表2: 目标动力裂解因子

KSF	产量最大化
1.7	丙烯
2.3	丁二烯
2.7	合成烯烃
3.9	乙烯

图5 气相色谱和质谱所测的乙烯含量对比



裂解度结果

图4a: 没有在线分析

原料和气体流速的改变所引起的变化

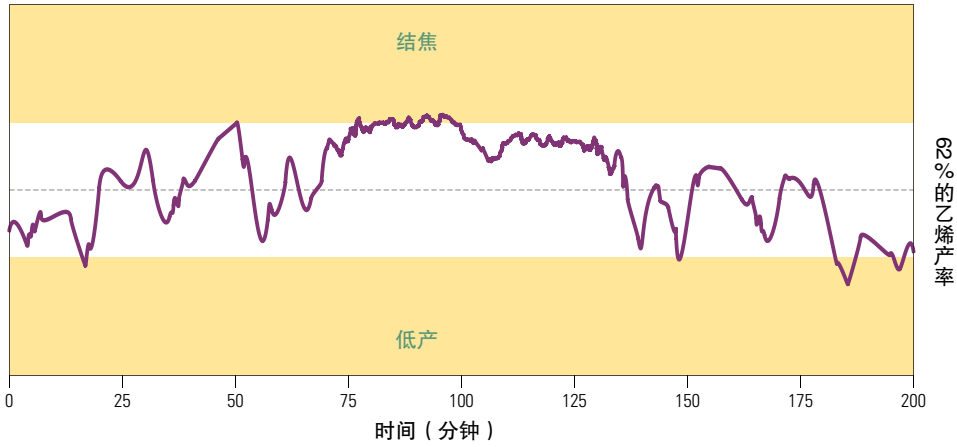


图4b: 气相色谱仪

一个炉子配一台气相色谱仪, 每6分钟测量 C_1-C_3

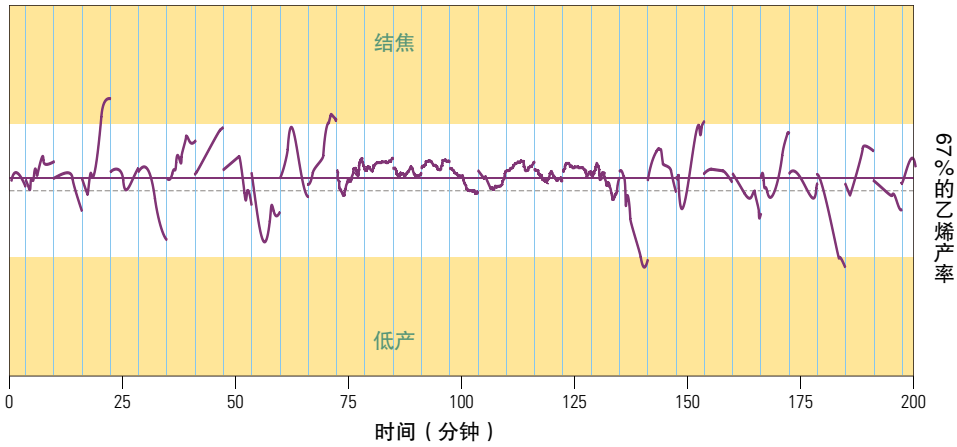
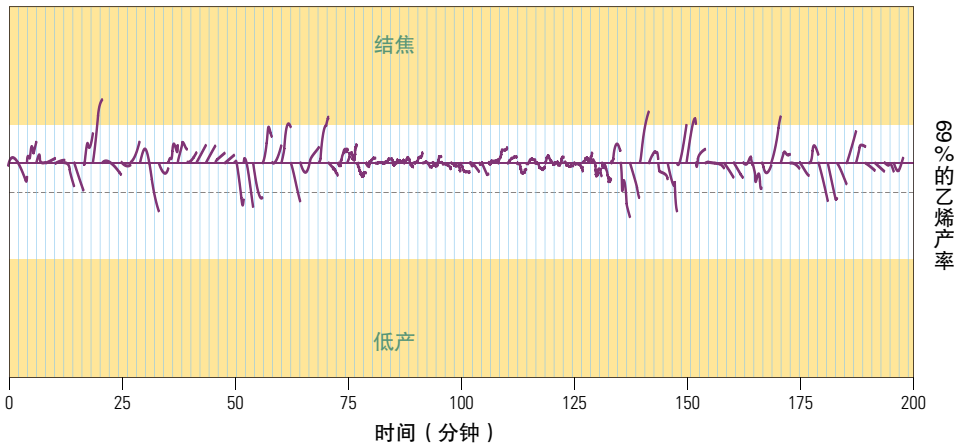


图4c: 在线质谱仪

五个炉子配一台在线质谱仪, 每2分钟测量 C_1-C_7+



只需气相色谱仪三分之一的成本，却获得卓越的分析性能

裂解度控制成本/效益分析

Prima PRO解决方案

图6为一台配置了60个取样口和24个标定口的Prima PRO在线质谱仪。如图7所示，一对有类似配置的冗余质谱仪系统可以取代15个气体色谱仪，这能节省约33%的成本，并具有更先进的分析性能。另外，两台Prima PRO可安装在相对便宜的分析小屋中，大约是气相色谱仪的分析小屋成本的25%。维护成本也只有气相色谱仪方案成本的20%左右。虽然Prima PRO的标定气体消耗要高一些，但与气相色谱仪的购置成本和维护费用相比，其费用是极低的。另外，Prima PRO不需要助燃气或载气，这是一种更经济的解决方案。

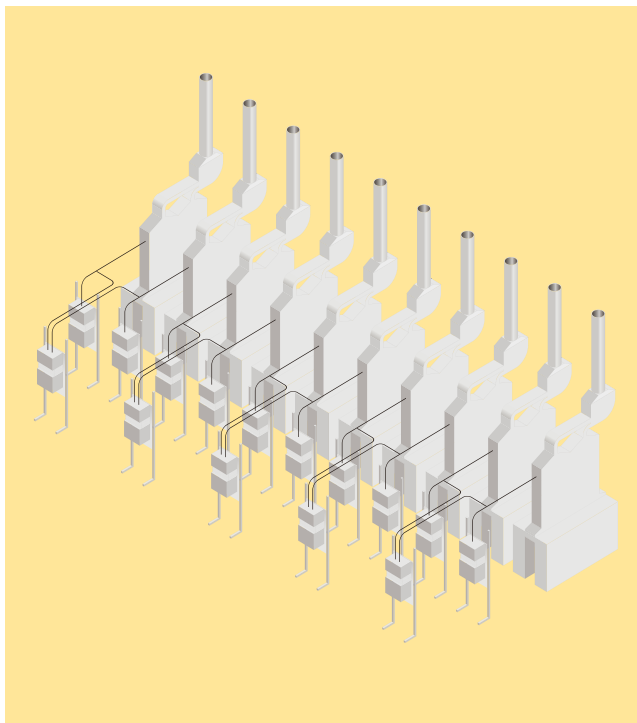
气相色谱仪解决方案

图7为气相色谱仪的典型配置，用10台气相色谱仪控制裂解度，5台气相色谱仪提供所需数据用于APC动力模型分析。此方案的成本约100万美元；另外，在所有季节中都要进行维护。有些气相色谱仪能够完全补偿气候的影响，装在室外无需庞大、昂贵的分析小屋，而大多数则不能。一个预制的分析小屋包括全套的样品预处理系统、通讯设施及其他必要的公用工程，分析小屋在为维护人员提供良好工作环境的同时，大的分析小屋也带来了更高的制造成本。如果有很多气相色谱仪需要维护，总拥有成本就会很高：每年每台气相色谱仪大约要7000美元的维护费，这还不包括载气、助燃气和标定气体的消耗等费用。

图6 在线质谱仪配置60个取样口和24个标定口



图7 10个裂解炉典型的GC配置



环氧乙烷/乙二醇

环氧乙烷（EO）是通过氧化银催化剂直接氧化乙烯而成的。由于环氧乙烷分子活性极强，因此生产通常与容易运输的乙二醇生产结合在一起。先对乙烯、压缩氧气和循环气预热，然后将这些气体注入装有氧化银催化剂环管反应器中的一个。由于生产中的目标分子不是二氧化碳和水，所以可通过氯化物添加剂来改进选择性。催化剂的活性随时间而降低，要求逐步提高反应温度。为了增强反应器的燃烧率，要加入甲烷。

Prima PRO：最佳气体分析解决方案

Prima PRO能利用精确测量选择性和测量碳氧分子平衡实现气体分析过程的最优化。采集的数据经常用于控制氯添加剂。Prima PRO也能用于催化剂的开发研究，其目的是在高活化率的条件下增加催化效率。

表3：典型的EO/EG性能指标

气体成分	摩尔浓度	绝对精度%
CH ₄	45.50 %	0.03
N ₂	2.00 %	0.03
C ₂ H ₄	25.00 %	0.02
C ₂ H ₆	1.00 %	0.005
O ₂	5.00 %	0.005
Ar	10.00 %	0.01
EO	1.50 %	0.005
CO ₂	10.00 %	0.008
Methyl Chloride	3.00 ppm	0.20
Vinyl Chloride	3.00 ppm	0.20
Ethyl Chloride	3.00 ppm	0.20
Allyl Chloride	3.00 ppm	0.20

注：精度是超过24小时观察的标准偏差，并假定一个15秒的分析时间。

图8 典型的环氧乙烷装置示意图

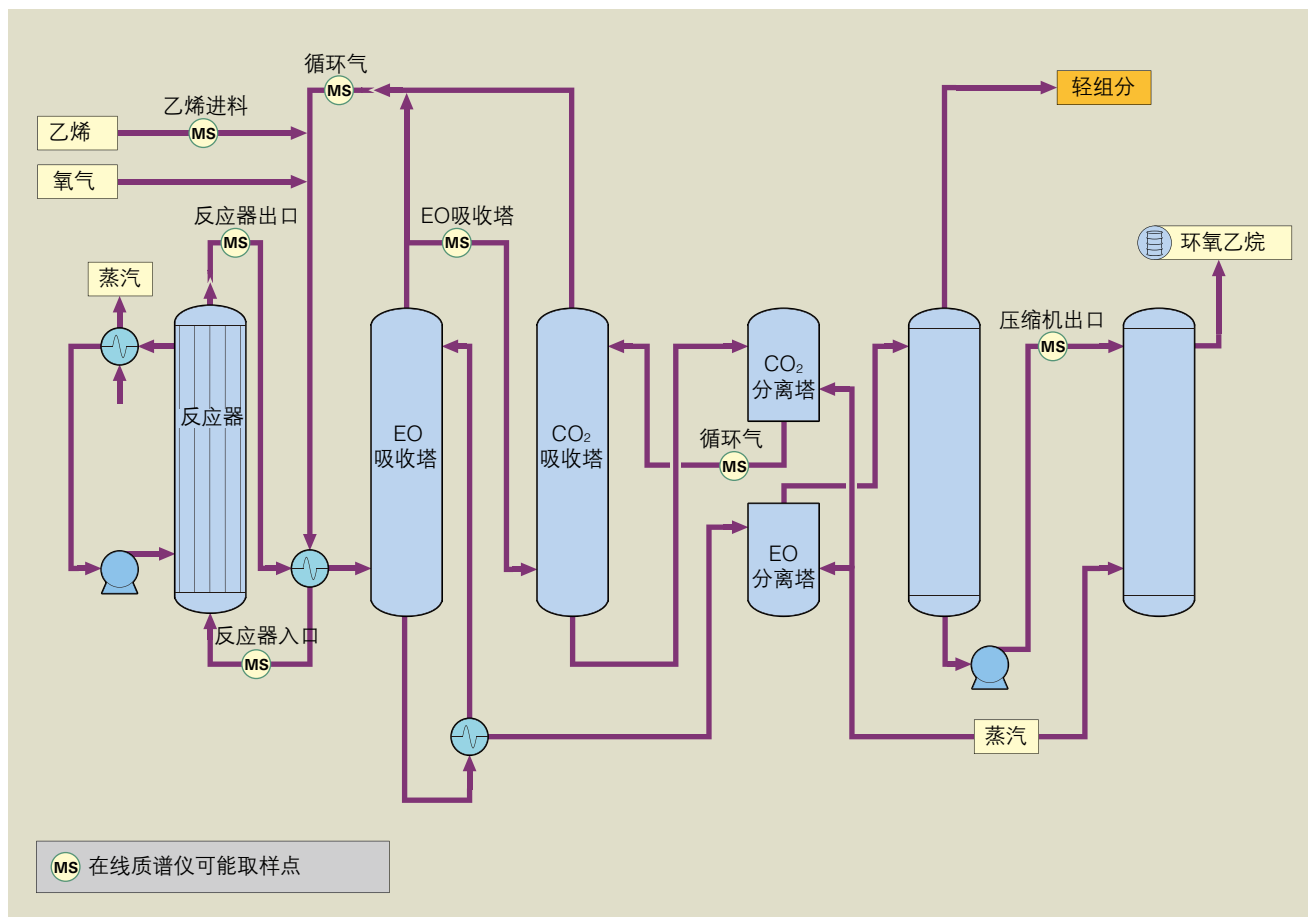
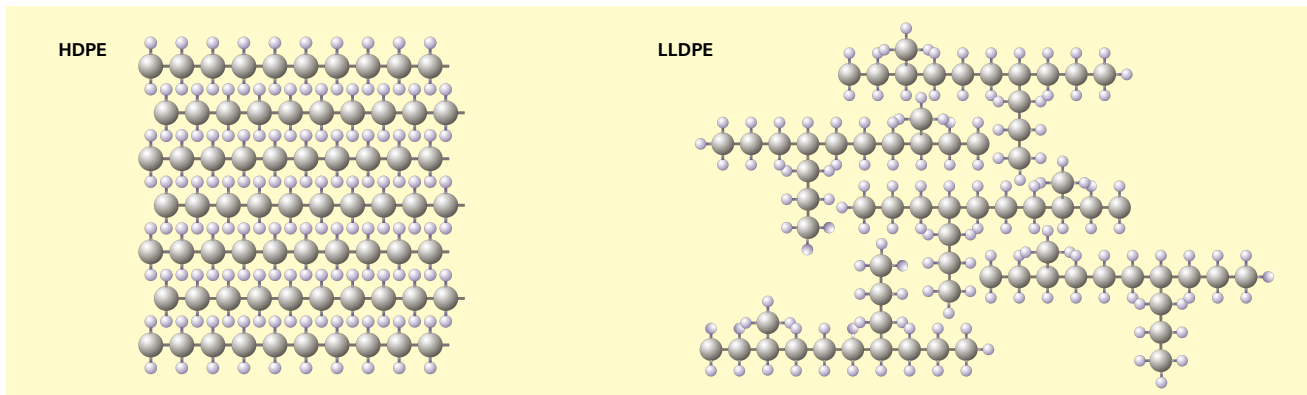


图9 高密度聚乙烯 (HDPE) 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE)



聚烯烃生产

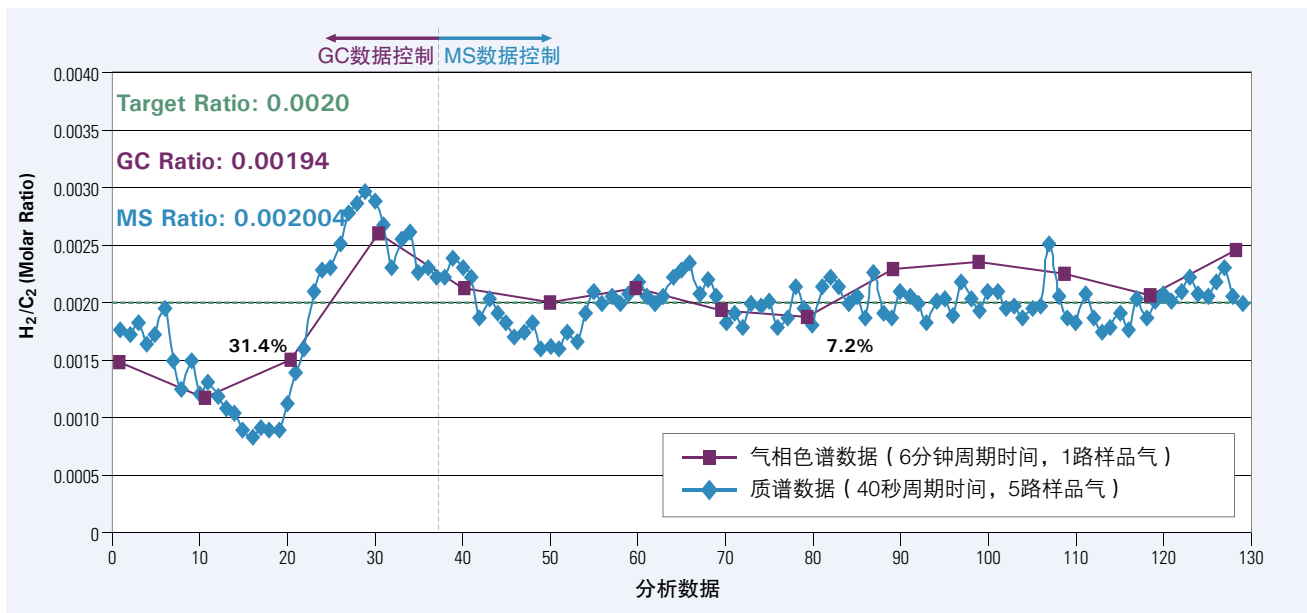
聚乙烯 (PE) 主要按其密度和支链分为几种不同的类别。聚乙烯的物理性能主要取决于几个变量, 包括支链的长度和类型, 晶体结构和分子量。高密度聚乙烯 (HDPE) 的支链少, 因此具有较强内部分子力和抗拉强度。选择适当的催化剂和反应条件可以减少支链。线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 是一种有大量短支链的聚合物, 通常由乙烯与短链 α 烯烃 (如: 1-丁烯、1-己烯和1-辛烯) 发生共聚作用形成。可利用一个或两个流化床气相反应器的交换工艺来制造全范围聚合物。这些聚合反应器的进料为乙烯、氢气、共聚单体和循环气。聚合物的质量是通过气体组份来控制的, 这就需要准确、快速在线分析。

Prima PRO: 精确, 快速和多流路监测

图10描述了实验期间的数据生成过程。其中将专为监测五个工艺流路而配置的Prima PRO与专为监测反应器进料气体组份而整理的GC数据进行比较。Prima PRO清楚追踪了氢气/乙烯比的变化, 精度高于GC。此外, Prima PRO更新DCS的速度要比单流路GC快九倍, 即便Prima PRO测量五个流路亦是如此。在前四十个PMS数据点中, DCS试图利用GC数据来控制这个比率。当控制切换至Prima PRO数据时, 此比率变化的监测得到显著改进, 包括:

- 产品质量更稳定
- 分子量分布更集中
- 不合格产品更少
- 稳态动力学有所改进

图10 在线气相色谱仪和在线质谱仪控制比较



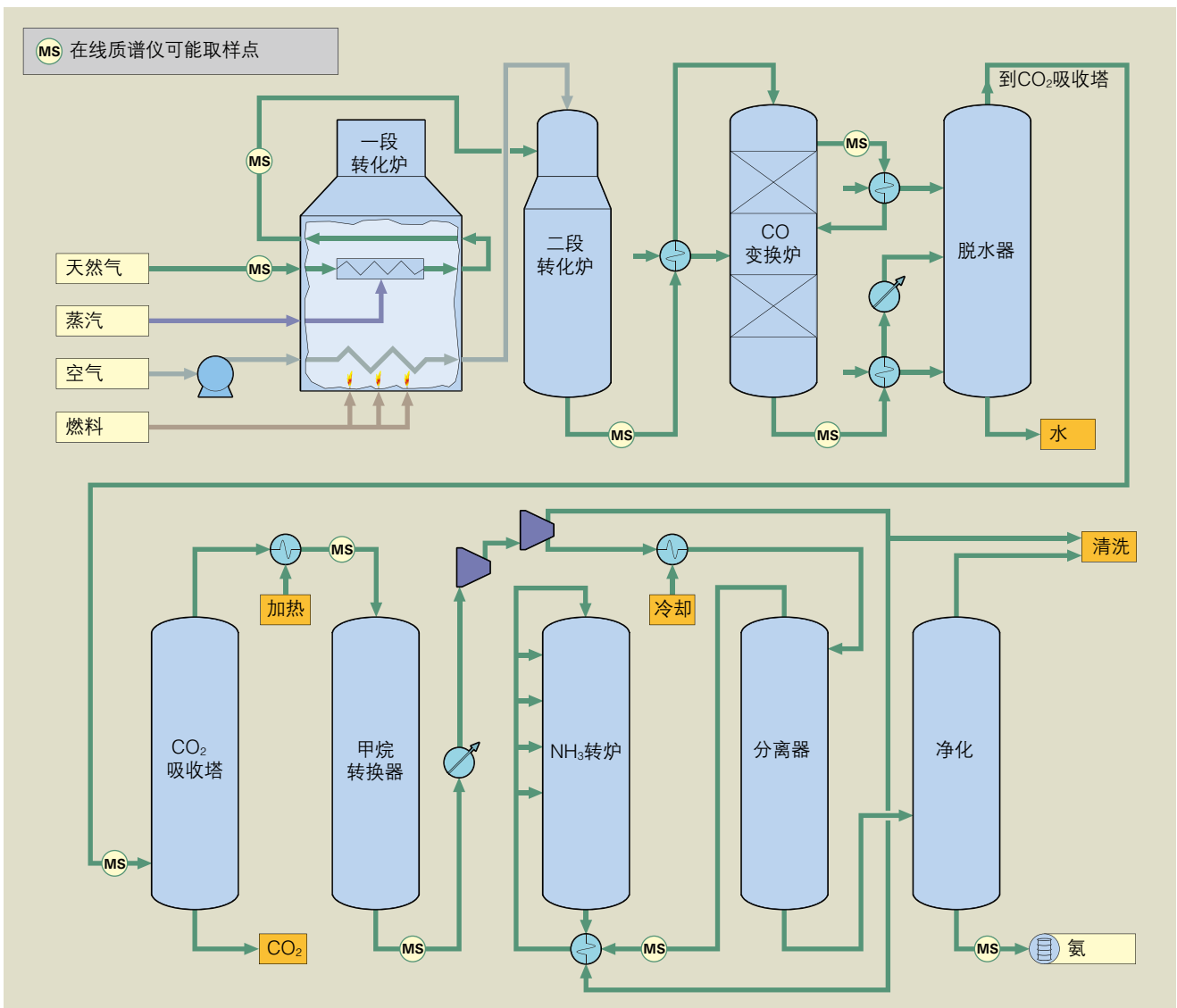
合成氨

从烃进料中除去硫，然后与蒸汽混合通过镍基催化剂，生成氢气和一氧化碳。通过将蒸汽/碳比维持在3:1以上，将单质碳的形成减至最低限度，从而保护催化剂。未反应的甲烷（称作“损耗”）亦需控制在较低水平，以便优化转化炉/变换炉的性能。在次级重整/裂化装置中，空气在流量控制条件下引入，使氢/氮比为3:1。空气中的氧气可将大部分CO氧化成CO₂，同时加入蒸汽，以便将剩余的CO转化为CO₂和氢气。在吸收塔中除去大部分CO₂，微量的碳在催化剂作用下转化成甲烷。转炉进料气与循环气混合，转炉入口处的氢/氮比（H:N）再次受到严格控制，以实现NH₃转化效率的最大化。进气中所包含的惰性气体（如：氩气和氦气）的聚集情况需要予以监测，因为这些气体如果不定期清除的话，会成为重要的稀释剂。

Prima PRO：稳定，可靠的在线气体分析

- 进气组分和热值计算精度最高；因严格控制蒸气/碳比（±0.01%）而减少消耗掉的能量
- 精确控制氢/氮比（±0.003%），使产量最大
- 准确测量甲烷损耗，以降低生产成本
- 与较慢的色谱或稳定性较差的质谱控制作用相比，高取样率（在不到两分钟内10至12流路）可使产量提高1至2%
- 总成本极低
- 快速收回成本

图11 合成氨流程图



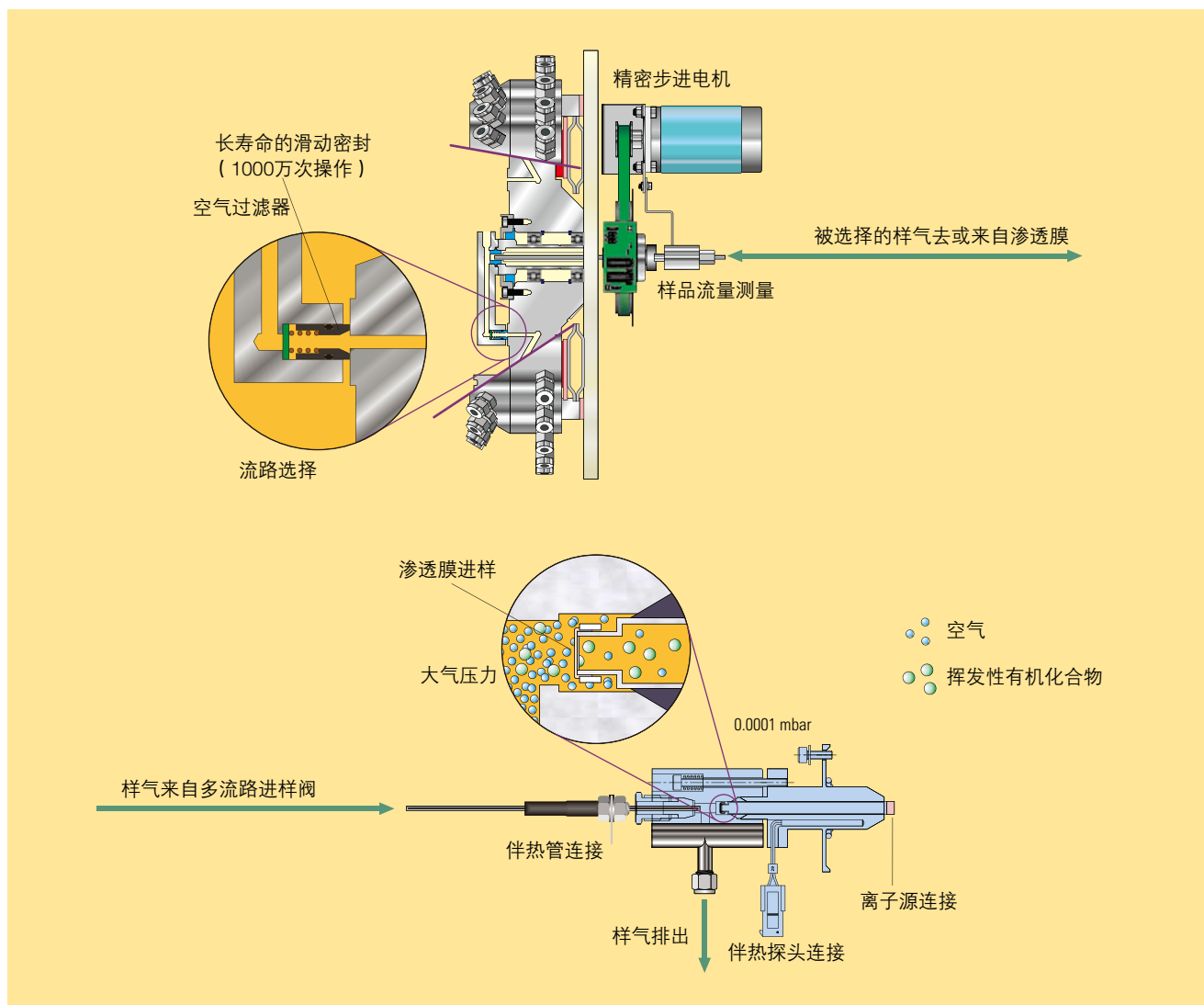
有毒挥发性有机物 (VOC) 的泄漏

只要化学品生产装置存在, 就存在有毒挥发性有机物泄漏的潜在危险, 监管机构通常都会要求工厂监测环境气体成分, 以避免工人受到长期接触的伤害。有各种形式的捕获装置包括真空罐 (苏玛罐)、可挥发性有机物报警器或吹扫和捕获装置。收集到的样品需要送往环境实验室进行分析。另外, 还可利用电化学传感器来即时显示是否存在浓度超过预定水平的目标分子。还有一种定量方法是使用开路式傅利叶变换红外光谱仪测定VOC是否在警戒线以内。利用这些不同技术获得的数据, 通常都用来满足当地法规的要求。然而, 这些技术都不能提供满足诉讼依据要求的时间和空间的分辩率。

Sentinel PRO环境质谱仪: 简单全面的数据采集

Sentinel PRO环境质谱仪能够在15分钟以内监测100个以上的取样点, 并在0.01至1ppm精度范围内检测特定物质。凭借其速度和精度, 它可监测所有关键区域的短时泄漏, 并提供准确的8小时、时间加权平均接触数据。由于具有大量可用的取样点, 许多取样点可位于靠近潜在泄漏点的地方, 如: 阀杆处等, 以便在有毒危害发生之前进行泄漏检测和修复。尽管人员保护和符合环保法规是安装这种装置的主要目的, 但其使用效果往往超越了对泄漏防护的要求。

图12 样气的选择和富集





Sentinel PRO: 渗透膜进样质谱仪

Sentinel PRO环境质谱仪之所以取得成功，关键之一是独特的配有32或64接口的快速多流路取样器（RMS）。它采用零死体积设计，可实现快速置换，且交叉干扰为零。每台Sentinel PRO质谱仪均可装配两套RMS，这样，一个单一系统便可代替很多的灵敏度较差、单组分的分析仪。RMS包括一个旁路取样设计，允许一个流量检测器对各流路依次监测。如果过滤器出现堵塞，或液体堵住取样管，系统就会发出报警。分析仪配有一个渗透膜进样口，以便将空气样品的压力由大气压减小至Sentinel PRO封闭离子源的工作压力（通常为 10^{-4} mbar）。这个渗透膜进样口采用的进样方法可大大提高系统对挥发性有机物（VOC）的灵敏度。对绝大多数VOC而言，通常可达到ppb级检测限，确保Sentinel PRO质谱仪能适应未来法规的变化。由于渗透膜对VOC的渗透性要强于对空气的渗透性，所以，它通常能够提供多个数量级的富集，包括 < 0.01 ppm的苯检测限。Sentinel PRO质谱仪有经过加热的进样探针组件，可提供稳定的有代表性的样品进入离子源。此外，探针采用符合人体工程学的设计，允许在每年的日常例行维护中轻松更换渗透膜，以便最大限度缩短停机时间，提高生产率。



Sentinel PRO: 检测极限从0.01-1PPM

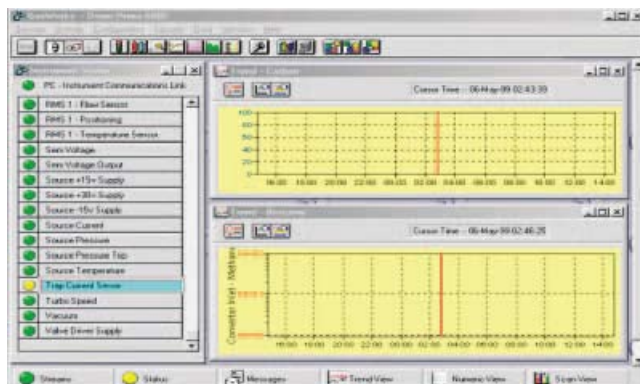
- 丙酮
- 乙腈
- 丙烯腈
- 苯
- 丁二烯
- 二硫化碳
- 四氯化碳
- 氯仿
- 氯苯
- 环己烷
- 二氯甲烷
- 二甲乙酰胺（DMAC）
- 二甲基甲酰胺（DMF）
- 二恶烷
- 环氧氯丙烷
- 乙苯
- 环氧乙烷
- 氟利昂
- 六甲基二硅烷
- 氰化氢
- 溴甲烷
- 甲基乙基酮
- 碘甲烷
- 甲基异丁基酮
- 甲基丙烯酸甲酯
- 1-甲基-2-吡咯烷酮
- 甲基叔丁基醚（MTBE）
- 环氧丙烷
- 异丙醇-2-醇
- 苯乙烯
- 四氢呋喃
- 四氯乙烯
- 甲苯
- 三氯乙烯
- 醋酸乙烯
- 乙烯基溴化
- 氯乙烯
- 二甲苯

提高生产力和提高投资回报率

Thermo Scientific GasWorks软件

Thermo Scientific GasWorks软件包为Prima PRO和Sentinel PRO提供了一套直观的、信息丰富的、灵活的操作窗口。GasWorks符合ISO 9001认证，可快速安装和操作容易，并提供了一个安全稳定的工艺分析平台。操作人员无需专业质谱知识，就可轻易完成组态、操作和维护。该软件包包含多种功能和特性，可完全满足用户需求。不论是由于工艺过程的失误而需要简单报警显示，还是需要复杂数据的编程，GasWorks都能提供有效的解决办法。保持软件的定期更新，确保获得最新的技术支持。

图13 GasWorks 软件



世界级的服务和支持

服务和支持是为确保仪表运行最优化和减少停机时间而设计。考虑到每个客户和每台仪表都有不同的要求，因而我们提供各种可选服务以满足您的独特需求，包括：

- 服务合同
- 备件库存支持
- 技术支持
- 现场安装和服务
- 产品培训

实时优化工厂过程控制系统

我们生产应用广泛的过程控制仪表，以满足石油化工工艺过程特定的应用需求：

- 在线质谱仪
- 在线气体分析仪
- 超声波和涡轮液体流量计
- 气体和液体密度计
- 核密度和料位计

我们的解决方案已经实践证明，可以提高工厂运营效率，确保最佳的产品质量，最大限度地提高产品产量和提供持续的投资回报。



技术规格

离子源	封闭式双灯丝离子源，温度可控范围120-200°C，± 0.1°C
分析类型	扫描磁扇式，半径6厘米，80度偏转
质量范围	可调，在1000eV离子加速电压下默认值为1-150amu，（在750eV离子加速电压下，质量范围是1-200amu）
分辨率	可在两个狭缝之间相互切换。标准分辨率60（1mm）和20（4mm）。 可选的还有140/85（0.36mm/0.69mm）或100/45（0.56mm/1.45mm）或140/45（0.36mm/1.45mm）
分子质量稳定性	超过24小时，质量数为28时测量值<0.013amu
峰形	分辨率为60时，99%高度的峰值宽度与5%高度的峰值宽度比率为0.5
丰度灵敏度	27/28时<250ppm
检测器	法拉第和可选的法拉第/电子倍增管
进样口类型	分子渗漏式毛细管模件（标准配置）
真空系统	涡轮分子泵和旋转泵
样气流量	可为每路样品气进行数字测量和记录
精度	相对精度<0.1%（典型值，根据应用）
线性	<1%（典型值，根据应用）
动态范围	10ppb - 100%（理论值，根据应用）
稳定性	超过一周所测的相对精度<1%，（典型值，根据应用）

在线质谱仪 ——石油化工工业应用

© 2010 Thermo Fisher Scientific Inc. 版权所有。产品规格、术语和定价可能变更。部分产品未在所有国家销售，详情请咨询您当地的销售代表。所有图片的版权为第三方所有，由 Hendler-Johnston LLC. 公司授权赛默飞世尔科技公司使用。

Thermo Fisher Scientific 赛默飞世尔科技

过程仪器

上海
上海市新金桥路27号6号楼
电话：(86-21) 6865 4588
传真：(86-21) 6445 1101

北京
北京市安定门东大街28号
雍和大厦西楼7层702-715室
电话：(86-10) 8419 3588
传真：(86-10) 8419 3580

热线电话：
800-810-5118
400-650-5118

www.thermo.com.cn

Thermo
SCIENTIFIC