



Опыт использования ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СВОЙСТВ БЕНЗИНОВ НА НПЗ

А.А. Аносов, Г.Л. Ефитов, С.Д. Зусман (ЗАО «Хоневелл»)

Рассматриваются современные технологии ИК-спектрометрии, вопросы построения и валидации калибровочной модели, применение ИК-спектрометров на российских НПЗ, специфика и эффективность поточного анализа при компаундировании бензинов. Ввиду отсутствия российских стандартов на поточную ИК-спектрометрию, отсутствия соответствующей русскоязычной литературы и наблюдаемого роста числа поточных анализаторов на российских НПЗ, описание опыта использования ИК-спектрометров является очень актуальным.

Ключевые слова: ИК-спектрометрия, калибровочная модель, хемотрия, поточный анализатор, FTIR.

На многих российских НПЗ в последние годы были установлены сложные оптико-механические приборы поточного анализа – ИК-спектрометры, предназначенные для измерений в РВ свойств бензинов. Они имеют различных поставщиков и различную конструкцию (NIR, FT-NIR, FTIR и др.) и применяются на установках первичной, вторичной переработки нефти и на станциях компаундирования. Однако дорогостоящий поточный анализ качества компонентов смешения товарных бензинов может быть оправдан только, когда поточные измерения используются в системах управления РВ (APC, on-line оптимизации и т.п.). Для мониторинга ТП ввиду его существенной инерционности измерять свойства потока каждые несколько минут представляется излишним (хотя заводские технологи часто считают такой мониторинг полезным).

Одним из самых эффективных применений поточного анализа свойств бензинов на НПЗ являются процессы компаундирования.

Компаундирование бензинов

Смешение товарных продуктов – важный и ответственный процесс на нефтеперерабатывающем предприятии. Это заключительная стадия технологии преобразования сырой нефти в товарные топлива. В смесителе смешивается несколько потоков от различных технологических установок для получения топлива, удовлетворяющего национальным, международным требованиям или техническим условиям заказчика. Это заключительная стадия процесса нефтепереработки, и его оптимизация имеет исключительно важное значение: преимущества оптимизации предыдущих процессов могут быть сведены на нет, когда плохое смешение приводит к получению либо некачественного топлива, либо, что происходит более часто, приводит к уменьшению прибыли из-за неоптимального использования дорогого сырья при смешении. Оптимизация компаундирования

бензинов часто позволяет получить наилучший экономический эффект с точки зрения окупаемости. Так, по данным компании АВВ, от превышения значения дорожного октанового числа на 0,1 при ежедневной производительности НПЗ 8,4 млн. галлонов убытки составят 6,7 млн. долл. США/г [1].

Аналогичная ситуация с недополучением прибыли наблюдается и на российских заводах. Если обратиться к одному из российских НПЗ с производительностью бензина АИ-92 1044 тыс. т/г (цена 16,4 тыс. руб./т), бензина АИ-95–408 тыс. т/г (цена 18,9 тыс. руб./т), то цена одной октано-тонны составит 833 руб. При уменьшении запаса по октану на 0,1 получается экономический эффект 121 млн. руб./г.

После внедрения разработанной специалистами Хоневелл автоматической станции смешения бензинов на НПЗ «Лукойл-Волгограднефтепереработка», где реализована off- и on-line оптимизация, за счет оптимального управления экономии высокооктановых компонентов и снижения потерь по октанам достигнут годовой экономический эффект 6,7 млн. долл. США [2].

В системах оптимизации компаундирования товарных бензинов основным источником информации при нахождении управляющих воздействий являются измеряемые в РВ значения нормируемых свойств товарных бензинов [2]. Очевидно, что управление смешением без измерения качества смешиваемого продукта в РВ является малоэффективным. Использование средств заводской лаборатории не может обеспечить требуемой динамики измерений. Измерение качества должно производиться поточным анализатором в автоматическом режиме.

Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (FTIR) является широко используемым аналитическим методом для мониторинга ТП в режиме РВ [3]. Данный метод обеспечивает высокое быстродействие и точность измерения химических и физических свойств технологического потока.

FTIR анализаторы

В любом спектрометре инфракрасное излучение проходит сквозь исследуемую пробу бензина. Часть инфракрасного излучения поглощается образцом, а часть – проходит насквозь (пропускается). Величина абсорбции энергии излучения образцом на каждой частоте строго коррелирована с измеряемым свойством. Измеряя энергию излучения до E_0 и после E_{tr} образца на каждой частоте, получаем энергию абсорбции (поглощения) E_{abs} (рис. 1), то есть спектр поглощения формирует индивидуальную молекулярную сигнатуру образца.

Результатом применения инфракрасной спектроскопии может являться достоверная идентификация (качественный анализ) каждого свойства бензина. Кроме того, величина пиков в спектре представляет собой прямую индикацию концентрации того или иного вещества.

Одно из наиболее перспективных современных решений реализовано в виде оптического устройства, называемого интерферометром, формирующим излучение на всех частотах инфракрасного спектра. С его помощью можно получить кривую поглощения излучения по всему спектру за короткий промежуток времени (затраты времени на исследование образца не превышают нескольких секунд).

Поскольку для выполнения идентификации необходим частотный спектр (график интенсивности энергии на каждой отдельной частоте), сигнал измеренной интерферограммы не может быть интерпретирован непосредственно в частотном базисе и требуется «декодирование» отдельных частот. Это декодирование выполняется посредством известного математического метода, называемого быстрым преобразовани-

ем Фурье (БПФ). В конечном итоге получается спектр поглощения энергии излучения по частоте.

Рассмотренное решение реализовано в технологии FTIR-прибора, и процесс идентификации качественных показателей нефтепродукта состоит из следующих этапов/элементов (рис. 2).

1. *Источник излучения.* Инфракрасное излучение испускается специальной лампой и проходит сквозь диафрагму, которая управляет количеством энергии, подаваемым на образец (и, в конечном счете, на детектор).

2. *Интерферометр.* Луч входит в интерферометр (состоящий из системы зеркал и делителя луча), где происходит формирование излучений во всем спектре измерения. Затем результирующий сигнал в виде интерферограммы выходит из интерферометра.

3. *Образец.* Луч входит в отсек для измерения, где он проходит сквозь образец. Здесь поглощаются определенные частоты энергии, которые представляют собой уникальную характеристику образца.

4. *Детектор.* Затем луч проходит в детектор для окончательного измерения. Применяемые детекторы предназначены специально для измерения сигнала интерферограммы.

5. *Компьютер.* Измеряемый сигнал оцифровывается и направляется в компьютер, где выполняется преобразование Фурье. Затем окончательный спектр инфракрасного излучения обрабатывается специальным модулем (калибровочной или хемометрической моделью), определяющим значения качественных показателей, соответствующих полученному спектру.

Поскольку интенсивность поглощения должна быть выражена в относительном масштабе, также необходимо измерять фоновый спектр (измерение энергии излучения без образца на пути луча). Таким образом, спектр поглощения получается путем вычитания полученного спектра излучения, прошедшего сквозь образец из фонового спектра. Этот прием позволяет получить спектр поглощения, имеющий отношение исключительно к образцу, поскольку в нем отсутствуют все характерные особенности прибора.

Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье более предпочтительна, чем дисперсионные методы или методы фильтрации инфракрасного спектрального анализа.

Основные преимущества инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье.

- *Механизм внутренней градуировки.* Эти приборы используют гелий-неоновый лазер в качестве внутреннего стандарта длины волны (выигрыш Конна) и не требуют градуировки пользователем.

- *Скорость.* Благодаря применению интерферометра сканирование всех частот спектроскопии выполняются за се-

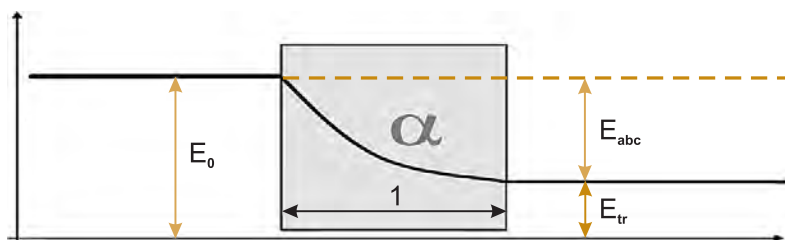


Рис. 1. Поглощение энергии образцом, где E_0 – энергия источника излучения; E_{tr} – энергия после прохождения излучением образца; $E_{abs} = E_0 - E_{tr}$ – поглощенная образцом энергия



Рис. 2. Принципиальная схема измерения

Таблица. Точность FTIR анализатора Analect HSS™

Показатель	Единица измерения	Метод ASTM	Воспроизводимость по ASTM	Воспроизводимость FTIR метода	Повторяемость FTIR метода	Диапазон
Исследовательское ОЧ (RON)	–	D2699	0,7	0,24	0,02	87...96,5
Моторное ОЧ (MON)		D2700	0,9	0,27	0,02	79...87,5
ДНП	кПа		–	1,55		41...69
Содержание бензола	% объем	D3606	0,14	0,0802	–	0,3...2,4
	% масс	D5580	0,078	0,04	0,01	
Содержание ароматики	% объем	D1319	3,7	1,3	0,1...0,3	–
	% масс	D5580	1,4	0,7		
Содержание олефинов	% объем	D1319	4,2	1,6	1,3...1,8	
	% масс	D6550	3,6	1,8		
T10	°С	D86	7,0	2,88	0,2	37...73
T50	°С	D86	9,1	1,85	0,2	83...110
T90	°С	D86	7,1	1,61	0,2	142...171
Содержание оксигенатов	% масс	D4815	0,22	0,1	0,02	

кунды, а не за несколько минут (выигрыш Фелжета или мультиплекс-фактор).

- *Чувствительность.* Используемые детекторы имеют существенно большую чувствительность, оптический коэффициент пропускания выше (выигрыш Жакино), что приводит в результате к значительному снижению уровней шума, а быстрое сканирование позволяет выполнять многократные сканирования одного образца, чтобы снизить случайный шум измерений до какого-либо требуемого уровня (усреднение сигнала).

- *Механическая простота.* Делитель луча в интерферометре является единственной подвижной деталью в приборе. Таким образом, снижается вероятность механической поломки.

Одним из лучших поточных анализаторов, использующих преобразование Фурье, является FTIR анализатор Analect HSS™. Этот анализатор разработан по заказу компании ExxonMobil и выбран в качестве ее корпоративного стандарта. В нем реализован полный дистанционный контроль для управления процессом измерения, диагностикой состояния, а также автоматический отбор пробы, необходимой для уточнения используемой модели (патент компании Exxon Research & Engineering Co). FTIR анализатор Analect HSS™ принят в качестве стандарта на заводах компании ENI/AGIP. Компания SHELL переходит к применению FTIR на всех новых технологических установках.

Применение Analect HSS™ для станций смешения бензинов гарантирует достижение показателей точности измерения свойств бензина, представленных в таблице (понятия воспроизводимости и повторяемости подробно объясняются ниже).

Калибровка

Спецификой использования ИК спектрометров является необходимость калибровки, то есть построения хемометрической модели — математической зависимости между измеряемыми спектрами и свойствами бензинов. Для корреляции измеренных

спектров и свойств используются методы многомерной статистики: в основном множественная линейная регрессия (MLR), а также регрессия по основным компонентам (PCR) и метод частных наименьших квадратов (PLS). Свойства при этом измеряются в лаборатории стандартными методами.

Использование каждого статистического метода требует правильного выбора базовых переменных. Так, выбор числа длин волн (или частот) для применения в модели MLR является важнейшим условием для разработки модели. Если используется слишком мало длин волн, то будет разрабатываться модель меньшей точности. Если же использованных волн слишком много, коллинеарность среди значений абсорбции на этих длинах волн может приводить к созданию нестабильной модели. Оптимальное число длин волн для модели связано с числом спектрально различимых компонентов¹ в калибровочных спектрах и обычно может быть определено только методом проб и ошибок. Правильный выбор конкретных длин волн для включения в модель MLR также является важнейшим условием для разработки модели. Для осуществления этого выбора предложено несколько математических алгоритмов [4, 5]. Кроме того, выбор может быть основан на априорных знаниях соотношений между измеренными абсорбциями и моделируемым свойством.

В методе PCR также важное значение имеет выбор числа основных компонентов для использования в регрессии. Если их мало — модель менее точная, если слишком много — в модель будут включаться шумовые характеристики калибровочных образцов, что приведет к нестабильности оценок. Оптимальное число основных компонентов для модели PCR также связано с числом спектрально различимых компонентов в калибровочных спектрах.

Для оценки оптимального числа переменных, которые нужно включить в модель, можно использовать процедуры перекрестной валидации (ASTM

¹ Компоненты (набор функциональных возможностей) спектрально различимы, если они вызывают абсорбции, которые линейно не коррелированы среди калибровочных образцов и если изменение в абсорбциях среди калибровочных спектров больше спектрального шума.

Разумный человек приспосабливается к миру; неразумный пытается приспособить мир к себе. Поэтому прогресс всегда зависит от неразумных.
Б. Шоу

В 6122. Standard Practice for Validation of Multivariate Process Infrared Spectrophotometers).

Этап калибровки является наиболее ответственным и критическим при внедрении ИК спектрометров. Продолжительность калибровки часто играет решающую роль при выборе того или иного ИК-спектрометра.

В поставку FTIR анализатора Analect HSS™ наряду с поточным анализатором входит и специальный лабораторный анализатор для начальной калибровки и дальнейшей систематической коррекции калибровочной модели. Чтобы не создавать дополнительной нагрузки на лабораторию, для калибровки используются результаты ходовых анализов, проводимых на каждом НПЗ.

Начальная калибровка проводится на лабораторном анализаторе еще до установки поточного прибора, и потом полученная модель переносится на поточный анализатор. Если при опытной эксплуатации такой начальной модели на станции смешения бензинов встречается спектр, отсутствующий в ней, то поточный анализатор автоматически отбирает соответствующую пробу, которая поступает в лабораторию, где измеряются все необходимые свойства, и этот спектр вносится в калибровочную модель.

Длительность построения начальной калибровочной модели для FTIR анализатора Analect HSS™ составляет примерно 1,5 месяца, что выгодно отличает его от NIR и других анализаторов.

Любой лабораторный метод измерения имеет соответствующий стандарт (ГОСТ), в котором приводятся значения погрешностей воспроизводимости и повторяемости (сходимости). Согласно ГОСТ Р 8.580-2001. «Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний нефтепродуктов», воспроизводимость — это степень близости друг к другу независимых результатов испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном материале в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования, а повторяемость — степень близости друг к другу независимых результатов испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном материале, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени.

Однако для ИК-спектрометров понятия воспроизводимости и повторяемости требуют уточнения. Ведь собственно результатом измерения являются спектры, а затем уже идет расчет свойств бензина по калибровочной модели. Повторяемость ИК-спектрометра представляет собой внутреннюю характеристику са-

мого прибора, поскольку участие оператора в процессе измерения полностью исключено. То есть повторяемость анализатора определяется его способностью получать одинаковые (или очень близкие по форме) спектры для одного и того же образца. Далее из одинаковых (или очень близких) спектров должны получаться одни и те же наборы значений качественных характеристик (при условии использования одной модели).

И если в первом случае (получение одинаковых спектров) еще возможна какая-то погрешность, связанная со случайными помехами и т. п., то во второй части (получение результатов для одинаковых спектров) разница между двумя вычислениями равна нулю, так как математический алгоритм выдаст один и тот же результат с использованием одинаковых исходных данных.

Таким образом, повторяемость ИК-спектрометров определяется случайными ошибками в процессе получения спектра. При этом стабильность излучения лампы, неизменная чувствительность детектора, а также многократное сканирование и усреднение результатов позволяют обеспечить существенно более низкое влияние случайной ошибки, чем стандартный лабораторный метод, в котором участвует оператор.

Такой показатель, как воспроизводимость для поточного анализатора трактуется сложнее, чем повторяемость. Воспроизводимость предполагает сравнение измерений различными анализаторами и относится, вообще говоря, не к анализаторам, а к стандартному лабораторному методу измерения. Таким образом, воспроизводимость может иметь в нашем случае две трактовки:

- сравнение между двумя ИК-спектрометрами;
- сравнение со стандартными лабораторными методами.

Первая трактовка весьма простая: если ИК спектрометры имеют одинаковую конструкцию и используют одну калибровочную статистическую модель (а только в этом случае имеет смысл сравнивать их показания), то полученные спектры будут очень близки (отличие определяется индивидуальными характеристиками каждого спектрометра), и, как следствие, результаты также будут очень близкими. Практически в этом случае искомое значение не будет отличаться от значения повторяемости, так как влияние случайной ошибки (учитывая многократное сканирование и усреднение) будет одинаковым.

Вторая трактовка является более сложной. Воспроизводимость принимает во внимание ошибки, возникающие в различных лабораториях, вносимые различными операторами и различными приборами. Статистическая модель ИК-спектрометра основывается на измерениях одним и тем же прибором по стандартному методу, выполняемому одним и тем же оператором. Таким образом, сравнение точности ИК и лаборатории зависит от внутренней погрешности лаборатории (которая и ограничивает точность анализатора) и которая в свою очередь, как правило, существенно выше, чем воспроизводимость

метода, согласно ГОСТ (воспроизводимость задает максимально допустимое значение погрешности).

Ожидаемая разница между показаниями ИК-анализатора и значениями, полученными в результате единичного лабораторного измерения, никогда не может превышать повторяемость стандартного лабораторного метода, поскольку, если даже расчетная оценка ИК анализа явилась истинным значением, измерение согласованности ограничивается точностью опорных лабораторных значений. Таким образом, знание повторяемости лабораторного метода имеет исключительно важное значение при разработке инфракрасной многомерной калибровки.

Оценка точности анализатора

Поставщик поточного ИК-спектрометра практически всегда является и разработчиком калибровочной модели. Самостоятельно, без участия поставщика осуществить качественную калибровку практически невозможно. Калибровочная модель должна разрабатываться для каждого сорта товарного бензина и для каждого компонента смещения (если нужно измерять свойства компонентов в РВ). Это объясняется тем обстоятельством, что для обеспечения линейности хемометрической модели углеродородный состав бензина должен быть достаточно стабильным, что возможно в небольших диапазонах изменения свойств. Следует также иметь в виду, что калибровочная модель строится по опорным лабораторным анализам свойств бензинов, потом проводится интерполяция, чтобы модель (соответствие спектр – свойство) была применима не только для опорных значений. Когда поставщик предъявляет модель, возникает чисто практическая задача проверки точности калибровочной модели, разработанной поставщиком поточного анализатора.

Для этой цели проводится серия контрольных измерений (в лаборатории и поточным анализатором) на так называемых валидационных образцах.

Число измерений (валидационных образцов), необходимое для проверки многомерной модели в ИК-области спектра, зависит от сложности модели. Если в модели используются $k \leq 5$ спектральных переменных, то желательно минимум 20 интерполяционных образцов. Если в модели используются $k > 5$ спектральных переменных, то при проверке число используемых образцов должно быть минимум $4k$.

Валидационные образцы должны также охватывать диапазон значений свойств, на который разработана модель, то есть размах и среднеквадратичное отклонение в диапазоне значений свойств для валидационных образцов должны составлять по крайней мере 95 % размаха и среднеквадратичного отклонения в диапазоне значений свойств в модели, а значения свойств для валидационных образцов должны быть по возможности равномерно распределены по всему диапазону. И, конечно, лабораторные измерения при проверке модели должны производиться тем же стан-

дартным методом, который использовался при разработке калибровочной модели.

Рассмотрим два возможных случая при поставках калибровочных моделей: первый – когда поставщик заявляет, что его калибровочная модель точнее лабораторного метода измерений, и второй – когда поставщик считает, что точность модели соответствует значению воспроизводимости лабораторного метода.

В первом случае (например, таблица) невозможно проверить заявленную точность калибровки с помощью обычных лабораторных измерений, так как лаборатория измеряет с погрешностью (воспроизводимостью) большей, чем погрешность анализатора. Для уменьшения погрешности лабораторных измерений нужно для каждого образца производить параллельные лабораторные измерения в таком числе, чтобы, усредняя их, получить усредненные значения свойств с меньшей погрешностью, соответствующей заявленной погрешности калибровки анализатора. Так, путем трехкратного повторения испытания без привлечения внимания оператора к «ожидаемым» результатам и усреднения трех результатов точность может быть повышена приблизительно в 1,7 раза.

Во втором случае нужно сравнить для одних и тех же валидационных образцов результаты анализатора Y_a и результаты измерений лаборатории Y_l для n образцов. Уточним, что в первом случае для Y_l будет приниматься усредненное значение параллельных измерений.

Опишем кратко процедуру проверки калибровочной модели.

Начальная проверка корреляции. Проверим связь между результатами анализатора и результатами лаборатории.

1. Оценим регрессию результатов стандартного лабораторного метода Y_l по сравнению с результатами анализатора Y_a . Вычислим наклон регрессии:

$$m = \frac{\sum (Y_a - \bar{Y}_a)(Y_l - \bar{Y}_{ll})}{\sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2} \quad (1)$$

где \bar{Y} – означает среднее значение у для n исходных валидационных образцов.

2. Рассчитаем стандартную ошибку коэффициента регрессии S_m :

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum (Y_l - \bar{Y}_{ll})^2 - m^2 \sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2}{(n-2) \sum (Y_a - \bar{Y}_a)^2}} \quad (2)$$

3. Вычислим отношение m/S_m и применим критерий Стьюдента с 95 % вероятностью значимости и $(n-2)$ степенями свободы.

4. Если рассчитанное значение этого отношения превышает значение t критерия Стьюдента, результаты анализатора показывают статистически значимую корреляцию с лабораторными измерениями, то есть нет оснований не доверять наличию искомой корреляции. Можно переходить к проверке значимости отклонений показаний анализатора от лабораторных измерений.

5. Если же предыдущее отношение не превышает значение t критерия Стьюдента, результаты анализатора не показывают статистически значимую корреляцию с лабораторными измерениями и следовательно недействительны (не могут считаться достоверными). Процесс проверки анализатора прекращается до тех пор, пока не будет выявлен и устранен источник проблемы.

Проверка значимости отклонений результатов анализатора и лаборатории.

1. Вычислим разницу d_i между результатами анализатора и результатами стандартного лабораторного метода для n поверочных образцов:

$$d_i = (y_a - y_n)_i. \quad (3)$$

2. В полученной выборке $\{d_i\}$ определим наличие выбросов, используя метод обобщенных экстремальных стандартных отклонений или тест Диксона, или расстояние Махаланобиса (ASTM E 1655-05. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis). Если какая-либо разница является выбросом по отношению к распределению разниц, то она исключается из выборки, а выборка дополняется новой парой измерений.

3. Далее, отфильтрованную таким образом выборку нужно проверить на нормальность закона распределения. Это можно сделать с помощью известного критерия Пирсона χ^2 , который приводится в любом учебнике статистики (например, [6]). Нормальность закона распределения означает случайный характер ошибок измерений как лаборатории, так и анализатора. Если подтвердить нормальность распределения не удастся, нужно увеличить и разнообразить выборку, и если это не поможет, попытаться найти причину систематической ошибки.

4. Рассчитаем смещение как среднюю разницу между результатами анализатора и результатами стандартного лабораторного метода:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (4)$$

5. Вычислим дисперсию:

$$S_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1} \quad (5)$$

6. Вычислим t

$$t = \frac{|\bar{d}|}{S_d} \sqrt{n} \quad (6)$$

7. Сравним вычисленное значение t с критическими значениями распределения Стьюдента для $(n-1)$ степеней свободы.

Если рассчитанное значение t меньше или равно критическому значению, то смещение не является статистически значимым. Анализатор дает по существу тот же средний результат, что и стандартный лабораторный метод, никакого статистически значимого смещения не существует. В этом случае при-

нято считать, что результаты анализатора достоверны в той же мере, что и результаты лаборатории.

Если же расчетная величина t больше, чем критическое значение, то смещение является статистически значимым. Существует по крайней мере 95% вероятность того, что анализатор и основной метод не дают тот же средний результат, и в этом случае следует воздержаться от приемки такой калибровочной модели. (Теоретически это смещение можно объяснить и тем, что анализатор существенно точнее лаборатории, но это возможно только при параллельных лабораторных измерениях. Однако эффект от параллельных измерений уже был учтен ранее, следовательно, предположение о большей точности анализатора будем считать несостоятельным).

Согласно стандарту США ASTM E 1655-05, основные источники ошибок при калибровке могут быть четырех видов:

- ошибки в спектральных измерениях (эффекты поляризации света, оптическая плотность выходит пределы линейного участка, загрязнение оптического узла и др.);
- ошибки, связанные с выборкой (неоднородность образца, химические изменения в образце со временем и др.);
- ошибки в калибровке (неадекватная выборка совокупности в калибровочном наборе, образцы с выбросами в калибровочном наборе, спекороскопия, нечувствительная к моделируемому свойству, чувствительность к сдвигам в базовой линии и др.);
- ошибки анализа (неадекватная калибровочная модель, неаккуратный перенос калибровки, образец за пределами диапазона калибровки и др.).

Поставщики ИК-анализаторов на российский рынок

Основными поставщиками ИК-спектрометров на российские НПЗ и в СНГ являются компании Modcon, Bruker, AIT. Каждая из них представляет свою линейку поточных анализаторов. В России нашли применение NIR Beacon (Modcon), FT-NIR (Bruker) и FTIR Analect HSS™ (AIT). Авторы имеют опыт использования указанных типов анализаторов в задачах управления на станциях компаундирования бензинов на заводах НК «ЛУКОЙЛ» (Волгоградский НПЗ, Нижегородоргсинтез), в НАФТАНе (г. Новополоцк) и на Мозырском НПЗ.

Указанные поточные анализаторы отличаются отсутствием или наличием интерферометра, способом организации пробоотбора, диапазоном используемой области ИК-спектра и др. Так FTIR Analect HSS™ предполагает подачу анализируемого бензина к самому прибору (где находится вся оптическая система), устанавливаемому в специальном шельтере (шкафу с микроклиматом). Анализаторы NIR Beacon и FT-NIR (Bruker) используют оптоволоконный кабель от оптической ячейки (устанавливаемой по месту измерения) до анализатора, кабель связывает место анализа с самим прибором. То есть от источника

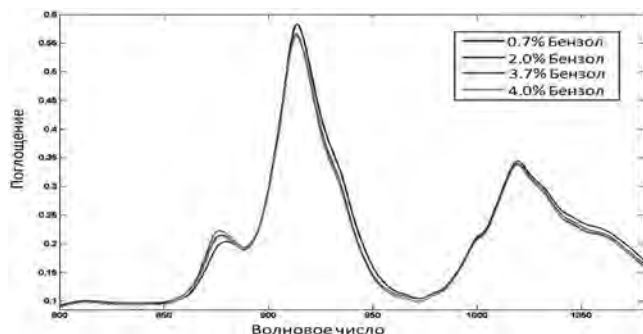


Рис. 3. Спектр содержания бензола в ближней области ИК

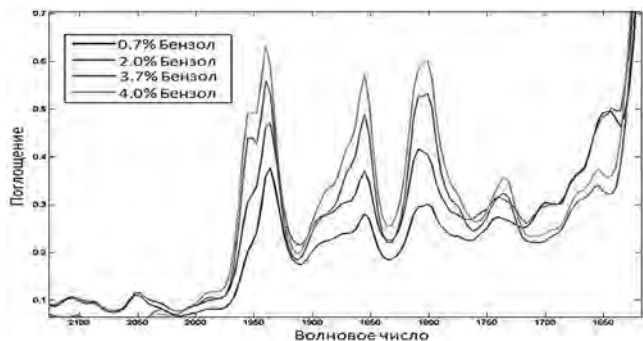


Рис. 4. Спектр содержания бензола в средней области ИК

излучения в приборе свет идет по кабелю к месту измерения, проходит через образец и возвращается по кабелю в прибор на детектор. Такая схема более удобна для многоканальных анализаторов (измеряющих свойства сразу нескольких потоков бензина или компонентов). Но подача жидкости в шельтер нужна еще для поточного анализа содержания серы, которое не может измеряться ИК-спектрометром, а измеряется специальными поточными анализаторами (например, Thermo Electron Sola), любой из которых требует подачи анализируемого потока в прибор. А так как поточный анализатор содержания серы устанавливается в шельтер, то одна пробоотборная петля может использоваться и для него и для FTIR.

Отметим, что система пробоподготовки FTIR Analect HSS™ обеспечивает требуемую температуру пробы, удаление воды, фильтрацию и имеет автоматические функции, включая контроль проб, которые дали выбросы в измерениях, промывку датчика и введение контрольной пробы. Если при эксплуатации этого поточного анализатора встречается отсутствующий в калибровочной модели спектр, то автоматически отбирается соответствующая проба, которая затем поступает в лабораторию для анализа.

Отметим еще, что некоторые фирмы ограничиваются поставкой собственно анализаторов, шкафов и т.д., не делая привязки анализаторов к конкретному НПЗ. Такая привязка включает, в частности, проектные работы, организацию пробоотбора (специальный насос, термостабилизацию, емкость для

отработанных проб и т.д.), что НПЗ самостоятельно не может выполнить, и что необходимо для начала работы анализатора.

Анализаторы NIR (Near Infrared), как следует из названия, работают в ближней области ИК спектра, а FTIR – в ближней и средней области. Обратим внимание на два следствия из этого обстоятельства. Во-первых, спектр содержания бензола не может быть измерен в ближней области (рис. 3).

Как следует из рис. 3, различные концентрации бензола практически неразличимы в ближней области. (Другая картина в средней области ИК – рис. 4.) Значит, при использовании NIR для измерения бензола нужен специальный поточный анализатор для бензола. Часто при использовании NIR также нужен специальный анализатор давления насыщенных паров ввиду проблем с калибровочной моделью этого свойства. FTIR таких проблем не имеет.

Во-вторых, в области среднего ИК диапазона (MIR) поглощение обусловлено фундаментальными свойствами вещества (вращательными и вибрационными характеристиками молекулярных диполей), а не обертонами, типичными для ближнего ИК (NIR). Это означает, что пики поглощения имеют острую форму и четко выражены по сравнению с длинными «волнами» в ближнем ИК (NIR), вызывающими сильную интерференцию между всеми компонентами.

По этой причине измерения с расширенным рабочим спектром в средний ИК диапазон, по сравнению с только ближним ИК, отличаются более высоким разрешением и чувствительностью, что позволяет получить более точную калибровочную модель при небольшой БД.

Вопросы периодической валидации калибровочных моделей, измерительных ячеек, сравнительный анализ вышеуказанных типов поточных анализаторов по точности, стоимости и пр. выходят за рамки данной статьи.

Список литературы

1. Paul Chabot, Mike Simpson, Fabiano De Melas. A spectrum of applications. Process Analysis using FT-NIR Spectroscopy. Special Report Instrumentation & Analytics. ABB Review.
2. Аносов А.А., Ефитов Г.Л., Пузин Д.Г. Автоматизированная система оптимального управления станцией смешения бензинов на НПЗ//Автоматизация в промышленности. 2010. № 4.
3. Kauppinen J., Partanen J. Fourier Transforms in Spectroscopy. WILEY-VCH, Berlin – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto. 2007.
4. Hruschka W. Near Infrared Technology: in Agricultural and Food Industries. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 1987. <http://www.cplbookshop.com/contents/C1848.htm>
5. Iglevicz B., Hoaglin D.C. How to Detect Outliers. ASQC Quality Press. Milwaukee. Volume 16. WI. 1993.
6. Вентцель Е.С. Теория вероятности. М.: Наука. 1969.

Аносов Андрей Александрович – канд. техн. наук, ведущий инженер,
Ефитов Григорий Леонидович – канд. техн. наук, старший консультант,
Зусман Сергей Дмитриевич – руководитель отдела реализации проектов ЗАО «Хоневелл».
 Контактный телефон (495) 797-99-44.
 E-mail: grigory.efitov@honeywell.com