

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ БИК и ЯМР

А. Кигель, И.И. Зильберман (Компания «Модкон Системс»)

Рассмотрены особенности применения на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях поточных анализаторов, основанных на корреляционных методах. Основное внимание уделяется использованию БИК и ЯМР анализаторов для мониторинга и оптимизации работы предприятий. Обсуждаются некоторые аспекты применения хемометрических методов обработки информации.

Ключевые слова: БИК спектроскопия, ЯМР спектроскопия, калибровочная модель, хемометрический метод.

### Введение

Современные предприятия нефтепереработки и нефтехимии представляют собой сложный комплекс производств, включающий множество различных процессов – физических (атмосферная и вакуумная перегонка) и химических (крекинг, изомеризация, гидрирование, обессеривание, ароматизация). Многие из этих процессов взаимосвязаны таким образом, что продукт одного процесса является исходным сырьем для последующих. Любой сбой, остановка или потеря контроля над одним из этих процессов незамедлительно повлияет на последующие процессы, а также на эффективность всего завода в целом и его рентабельность.

Оптимизация технологического режима нефтеперегонных и нефтехимических установок также является одной из основных задач нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Прибыль повышается за счет повышения выхода требуемого ряда дистиллятов или конечных продуктов при уменьшении физических и материальных затрат. Полный мониторинг и управление каждым входящим сырьевым потоком и исходящим потоком нефтепродуктов в режиме РВ является необходимым требованием для обеспечения [1]:

- максимального производства наиболее ценных компонентов;
- минимизации производства некондиционных продуктов;
- минимизации влияния изменений качества сырья на производительность;
- минимизации влияния переключений сырья на качественные параметры дистиллятов.

### Метод измерения БИК спектроскопии

Очень часто традиционные аналитические методы, требующие больших затрат труда, времени, дорогих реактивов, могут быть заменены на косвенные методы, которые реализуются гораздо быстрее и дешевле. Наиболее ярко эта тенденция проявилась при использовании инфракрасной (ИК) спектроскопии, особенно в ближней области (БИК).

Использование математических методов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности началось значительно раньше, чем во многих других отраслях. Применение хемометрических методов обработки информации позволяет прогнозировать химический состав и физические свойства измеряемого потока с высокой точностью и в соответствии с установленными стандартами измерений.

БИК спектроскопия обычно используется на прозрачных и чистых потоках, таких как товарные бензины и дизельное топливо, некоторые компоненты первичной переработки, а также продукты вторичной переработки. БИК анализатор соединяется с полевыми измерительными модулями посредством оптоволоконного кабеля. Полевое устройство может монтироваться непосредственно на трубопроводе в любой точке нефтеперерабатывающего завода, при этом расстояние от полевого устройства до анализатора может достигать 3 км. Важно отметить, что длина оптоволоконного кабеля не влияет на оптический сигнал (рис. 1).

При использовании проточной измерительной ячейки измеряемый поток протекает через полевой измерительный модуль, что позволяет проводить измерения в непрерывном режиме. Анализатор БИК, использующий оптический метод измерения, не содержит механических частей. Оптический мультиплексор обеспечивает быстрое переключение каналов, позволяя одновременно анализировать несколько различных по составу технологических потоков [2].

На рис. 2 представлен пример поточного измерительного модуля. Он прост в обслуживании и не требует

на рис. 2 представлен пример поточного измерительного модуля. Он прост в обслуживании и не тре-

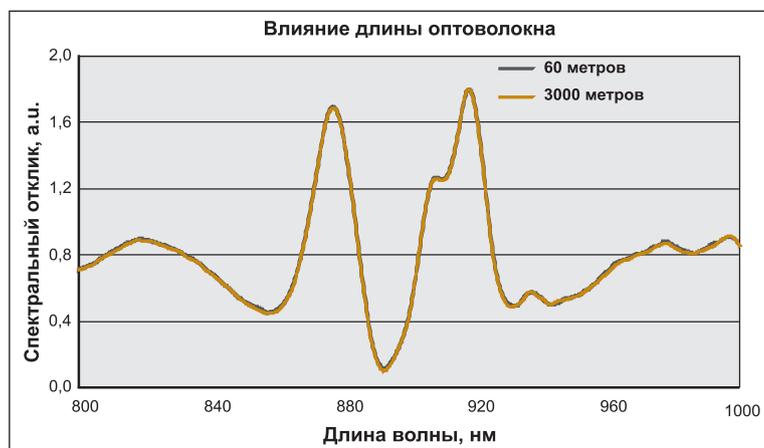


Рис. 1. Влияние длины оптоволоконного кабеля на БИК спектр

бует проведения планового ремонта.

Световой сигнал от источника света передается на полевое устройство посредством оптоволокну. Луч проходит через измеряемый поток, непрерывно протекающий через полевой пробоотборник, и возвращается по оптическому волокну обратно на детектор анализатора (рис. 3). Спектральные данные обрабатываются хемометрическим методом и преобразуются в качественные параметры.

БИК спектроскопия основана на оптическом методе, поэтому область ее применения ограничивается прозрачными потоками. Другим недостатком технологии БИК является отсутствие линейного отклика. В некоторых ИК диапазонах поглощение света не находится в прямой зависимости с концентрациями химических соединений согласно закону Бера-Ламберта. Более того, на линейный отклик также влияет частичное наложение спектральных пиков и невысокое разрешение между пиками, относящимися к различным молекулярным связям. Это в основном вызвано различными значениями энергии возбуждения для каждой химической связи (рис. 4).

Узким местом для данной технологии является не время поставки оборудования или сбора лабораторных данных для построения калибровочных моделей, а тот факт, что модели должны быть достаточно гибкими. При построении требуется учесть все возможные вариации состава продукта, который постоянно меняется, поэтому введение в эксплуатацию даже очень мощных и современных систем анализа БИК занимает длительное время.

Традиционный подход к построению калибровочных моделей подразумевает учет всех возможных вариантов состава анализируемого продукта на основе сотен собранных образцов. Специалист, использующий хемометрический метод моделирования, выбирает репрезентативные образцы, охватывающие все



Рис. 2. Поточный измерительный модуль

возможные вариации в процессе. Модели строятся с использованием методов регрессии (например, частичных наименьших квадратов или регрессии основного компонента) или нерегрессионных методов (например, топологии). Модель, построенная традиционными методами, требует постоянного обслуживания. В связи с изменениями в ТП или составе сырья часто требуется периодическая корректировка

моделей. Такой подход далек от желаемого принципа работы «подключи и работай».

Для решения этой проблемы существует ПО, которое позволяет значительно ускорить построение калибровочных моделей. Используя результаты лабораторных анализов из информационной системы завода, программа обеспечивает автоматическую настройку и корректировку модели. Данный подход обладает следующими преимуществами:

- анализатор достигает гарантированной производительности, соответствующей установленным стандартам измерений (ASTM или ГОСТ), в течение нескольких дней с момента запуска;
- не требует специальных человеческих ресурсов, таких как инженеров или математиков, для постоянного обновления моделей и поддержания нормативной работы анализатора;
- ускоряет ввод анализатора в работу и улучшает производительность анализатора по сравнению со стандартными методами калибровок.

#### Метод измерения ЯМР спектроскопии

Для измерения более тяжелых компонентов нефтепереработки, затемненных и мутных (например, сырая нефть или мазут), используется спектроскопический метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Алгоритмы автокалибровки и линейность результатов измерения делают этот метод незаменимым для использования на нефтеперерабатывающих заводах [3].

Спектроскопический метод измерения магнитного резонанса позволяет определять молекулярный состав на базе химической структуры. Он основан на различиях в поведении атомов водорода под влиянием магнитного поля. Если группу ядер с ненулевым спином поместить в статическое магнитное поле 60 МГц, каждый спин выстраивается в соответствии с направлением этого магнитного поля. С образованием малых магнитных полей, противоположных внешнему полю, налагаемому на ядро, его эффективное магнитное поле ослабевает. Одни и те же ядра атомов в различных окруже-

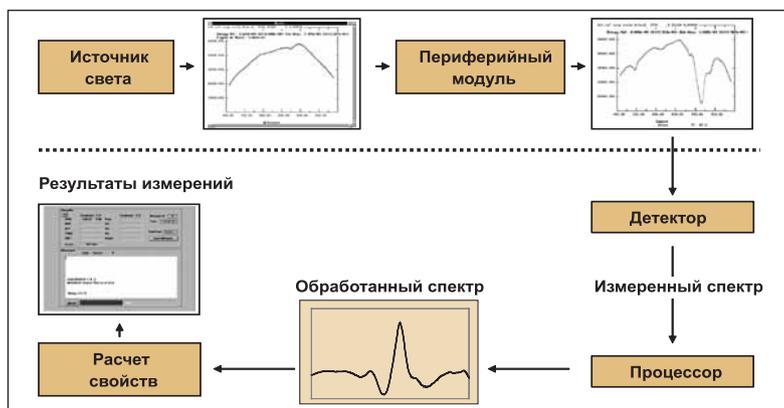


Рис. 3. Принцип обработки результатов измерений

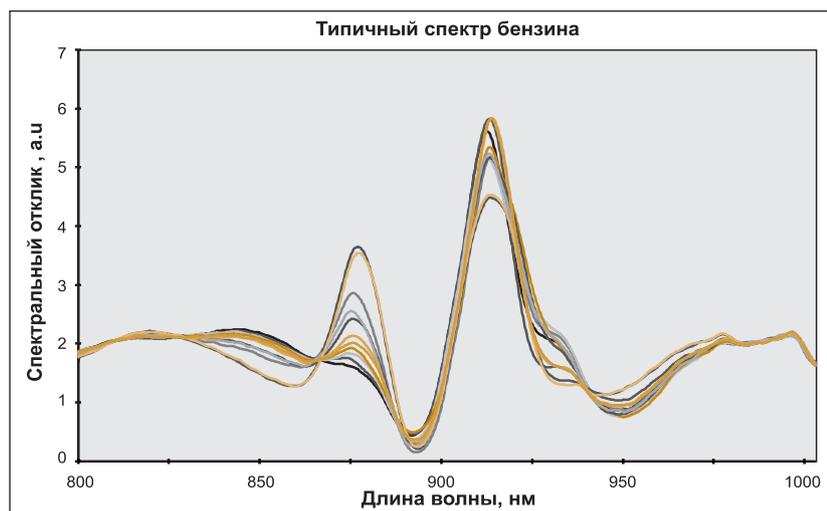


Рис. 4. Типичные спектры образцов бензина

ниях в молекуле показывают различные сигналы, что позволяет определять ее химическую структуру.

Являясь электронным методом, ЯМР спектроскопия может в равной степени применяться для измерения как прозрачных, так и мутных или затемненных потоков. Ее можно применять для оценки физических свойств сырой нефти, а также всего ряда дистиллятов или любых других продуктов нефтеперерабатывающих или нефтехимических заводов.

Концепция поточных анализаторов ЯМР основана на распределении и количественной оценке различных типов водородных атомов органических молекул или воды, присутствующих в дистиллятах или сырой нефти.

Линейный спектральный отклик в точности отражает распределение водородных атомов в различных веществах. На спектр оказывает влияние характер соседних

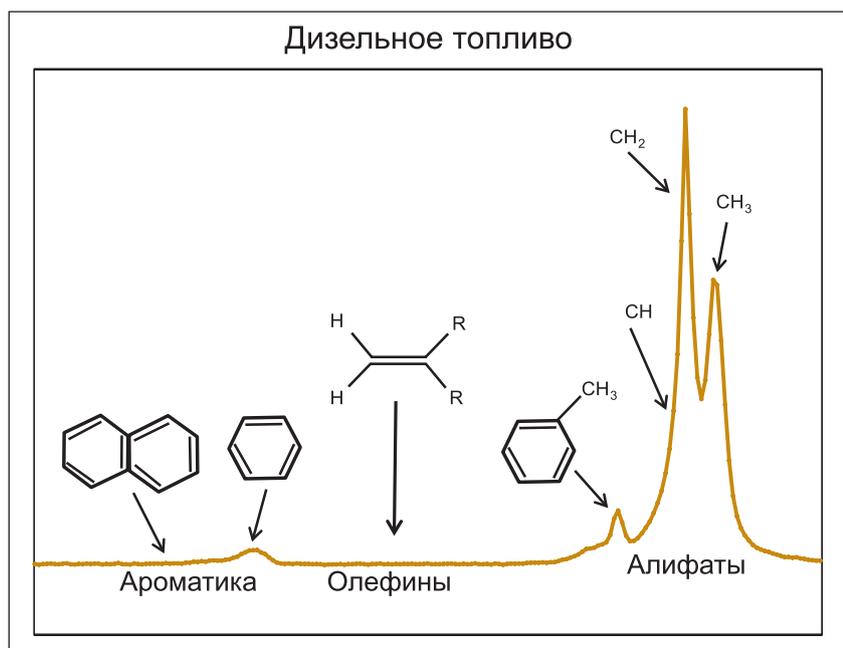


Рис. 5. Типичный спектр ЯМР

углерод-углеродных связей и соседних неуглеродных атомов в структуре молекулы. Можно определить, являются ли эти молекулы парафинами линейной или разветвленной структуры, олефинами, моноароматическими, полиароматическими, гетероциклическими углеводородами, нафтенами, кислотами, кислородсодержащими веществами или водой (рис. 5).

Большинство существующих сегодня поточных ЯМР анализаторов характеризуется высокой чувствительностью к малейшим колебаниям температуры. Новые разработки поточных анализаторов ЯМР включают инновационное оборудование и ПО, которое позволяет исключить чувствительность к температуре [4].

#### Автоматизация и контроль качества процессов

Для достижения наивысшей работоспособности анализаторов и повышения их производительности разработана распределенная система управления анализаторами. Она представляет собой эффективный инструмент, позволяющий осуществлять обслуживание и калибровку анализаторов как на самой рабочей площадке, так и издалека в режиме удаленного доступа. Таким образом, существует возможность предоставлять быструю и профессиональную поддержку в короткие сроки. При этом сокращается не только время отклика в случае неисправностей, но также и расходы, связанные с приездом специалиста на рабочую площадку. Система управления анализаторами сконфигурирована с целью подключения к удаленным системам. Она проводит мониторинг и регистрирует рабочее состояние установленного оборудования. Информация, получаемая с каждого источника анализа, позволяет не только представлять графическое изображение результатов измерений, но и сохранять данные в архиве для дальнейшей обработки и анализа.

#### Заключение

Мониторинг компонентов и продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности служит важным инструментом для оптимизации работы предприятий.

Контроль качества производства на предприятиях традиционно основывается на результатах лабораторных анализов, однако такой метод является неэффективным, прежде всего, из-за длительного времени, затрачи-

ваемого на выполнение анализа. Оптимизация работы предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности может быть достигнута только в режиме непрерывных измерений параметров и качеств поточными анализаторами. Для достижения этой цели требуется множество специализированных анализаторов, работающих на базе стандартных методов ГОСТ или ASTM. Поскольку затраты на установку и обслуживание таких анализаторов крайне высоки, рекомендуется использование анализаторов, использующих коррелятивные методы измерений и способных проводить одновременный анализ множества химических параметров и физических свойств.

Коррелятивные поточные анализаторы полностью охватывают все поступающие и исходящие потоки и позволяют оператору проводить незамедлительную технологическую коррекцию. Опыт внедрения поточных БИК анализаторов на таких предприятиях, как Волгоградский НПЗ (Лукойл) и Ачинский НПЗ (Роснефть), показал увеличение эффективности производства.

Обязательства каждого нефтеперерабатывающего и нефтехимического предприятия в отношении повышения маржи напрямую связаны с его готовностью к установке многопоточных анализаторов. Перед принятием решения о том, какая анализаторная система является наиболее эффективной для предприятия, необходимо учесть различия в принципах работы анализаторов и оптимальной области их применения.

#### Список литературы

1. *Shahnovsky G., Cohen T. and McMurray R.* Integrated monitoring for optimizing crude distillation // PTQ. 2012. Q1 43-49.
2. *Shahnovsky G., Cohen T.* Innovation in petroleum process analyzers technology. ISA 53 // Analytical Division Symposium. 2008. p. 1, 1-7.
3. *Edwards J., Giammatteo P.* Gasoline Blending - NMR Application Overview // 37th Experimental NMR Conference, Pacific Grove, CA. 1996.
4. *Zilberman I., Bigman J., Sela I.* Spectroscopy with Communications Fiber Optics for Real Time Process Control // Hydrocarbon Processing. 1996.

*Ариэль Кигель — д-р хим. наук, руководитель отдела НИОКР,  
Ирина Иосифовна Зильберман — инженер-математик компании «Модкон Системс».  
Контактный телефон (+972) 49553955.  
E-mail: arielk@modcon-systems.com*

## АНАЛИЗ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Л.А. Михалицын (ООО «Брукер»)

*Рассмотрены преимущества поточных анализаторов перед приборами, основанными на традиционных методах измерения физических и химических свойств. Представлен принцип действия ИК-Фурье спектроскопии и ее преимущества. Описаны этапы разработки калибровочной модели для FT-NIR спектрометров. Приведены примеры графиков анализа спектра бензина и валидации калибровочной модели, основанные на данных, полученных со спектрометров компании BrukerOptics.*

*Ключевые слова: ИК-Фурье спектроскопия, поточный FT-NIR спектрометр, калибровочная модель, промышленные датчики и ячейки.*

Спецификация нефтепродуктов регламентирует их химический состав и физические свойства. К физическим свойствам относятся такие параметры, как октановое число, температура помутнения, вязкость, а к химическим — например, концентрации бензола, серы, азота. До недавнего времени определение свойств продукта в нефтепереработке проводилось только традиционными прямыми методами анализа в лаборатории, в соответствии с методами Американского общества по испытанию материалов (ASTM), либо с использованием анализаторов, дублирующих методы ASTM в потоке. Например, для анализа фракционного состава использовались автоматические аппараты для разгонки нефтепродуктов, для анализа октанового числа — октанометры (машины) и т. д. Эти приборы могут быть выполнены в поточном исполнении. Но, поскольку они очень сложны в исполнении

и требуют тонких и постоянных настроек, то использование их в поточном анализе дорого и затруднительно.

Иногда для решения данной задачи использовались газовые хроматографы, где оценка физических свойств проводилась, исходя из химического состава. У этих методов есть ряд недостатков, такие как трудоемкость, проблемы надежности вследствие конструктивных особенностей анализаторов, вопросы безопасности при работе с огнеопасными нефтепродуктами и ограниченные возможности использования в области контроля и оптимизации процессов, связанные с большой длительностью анализа.

Благодаря последним достижениям в области спектроскопии и компьютерной техники возможности спектральных методов для определения химического состава и физических свойств нефтепродуктов значительно возросли.