

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.

Преимущества поточных FT-NIR анализаторов перед приборами, основанными на традиционных методах измерения:

- быстрота анализа (время анализа 30...40 с);
- анализ может охватывать практически все требуемые параметры (не только химические, но и физические);
- пробоподготовка отсутствует совсем или минимальна (разбавление, концентрирование и т. д.);
- не требуются расходные материалы (растворители, стандарты и т. д.);
- простота проведения анализа;
- высокая точность и воспроизводимость анализа;
- отсутствие загрязнений;
- перенос градуировочных моделей с одного прибора на другой;
- процесс-контроль: анализ с помощью оптоволоконного датчика, встроенного непосредственно в поток;
- мониторинг до 6 точек на расстоянии до 200 м с помощью одного анализатора. Полученные данные передаются напрямую в PCY.

Капиталовложения на освоение спектрального метода намного меньше, чем затраты на использование традиционных методов исследования физических свойств. Все эти преимущества делают FT-NIR не только быстрым и эффективным, но и экономичными в использовании.

Поточные FT-NIR анализаторы в большинстве случаев используют оптоволоконные технологии для соединения спектрометра с измерительной ячейкой (датчиком). NIR-спектрометры делятся на два класса – Фурье и дисперсионные (рис. 1, 2).

FT-NIR спектроскопия (ИК-Фурье спектроскопия)

Ближняя инфракрасная область – это диапазон электромагнитного спектра 700...2500 нм, а FT-NIR спектрометр – многоканальный аналитический прибор, в котором все длины волн спектра наблюдаются одновременно, что возможно при использовании, например, интерферометра Майкельсона (рис. 1).

В FT-NIR спектрометре поток света от источника инфракрасного излучения передается по оптоволокну и проходит через анализируемый продукт, что практически не требует пробоподготовки и минимизирует требования к техническому обслу-

живанию (рис. 2). Луч света, исходящий от источника, делится с помощью светоделителя на два. Один луч отражается от неподвижного зеркала, второй от движущегося зеркала, расположенного под углом 90° к первому. Затем лучи рекомбинируют на светоделителе с получением интерференционной картины.

Позиционирование движущегося зеркала интерферометра в Фурье-спектрометрах контролируется с помощью газового или полупроводникового лазера. Поэтому в отличие от решеточных приборов с подвижными или неподвижными решетками точность шкалы волновых чисел на порядок выше. Стойкость к вибрациям и другим механическим воздействиям в спектрометрах с Фурье-преобразованием обеспечивается благодаря динамической юстировке или использованию «угловых отражателей» (рис. 3, 4).

После прохождения излучения через образец луч фокусируется на детектор. С помощью Фурье-преобразования компьютер пересчитывает интерферограмму в спектр пропускания, который затем преобразуется в спектр поглощения. Спектр поглощения используется для определения концентраций и/или физических свойств согласно закону Бугера-Берра.

В последнее время производители спектрометров используют инновационные модификации интерферометра, дающие дополнительные преимущества по сравнению с классическим вариантом. Компания BrukerOptics использует интерферометр ROCKSOLID, включающий двойные угловые отражающие зеркала, как бы дублирующие устройство маятника (рис. 3). Центр механизма вращения находится в центре масс. Система устойчива к воздействию вибрации и термальным эффектам. Механизм качения, применяемый в интерферометре ROCKSOLID, гарантирует его исключительную стабильность и надежность даже в жестких условиях. Высокая пропускная способность обеспечивает максимально возможное отношение сигнал/шум, что приводит к наиболее быстрому и точному результату (рис. 3, 4).

Преимущества ИК-Фурье спектрометров

Спектрометры с преобразованием Фурье имеют три основных преимущества перед дисперсионными приборами.

Выигрыш Жакино. FT-NIR спектрометры используют весь поток излучения. Так как конструк-

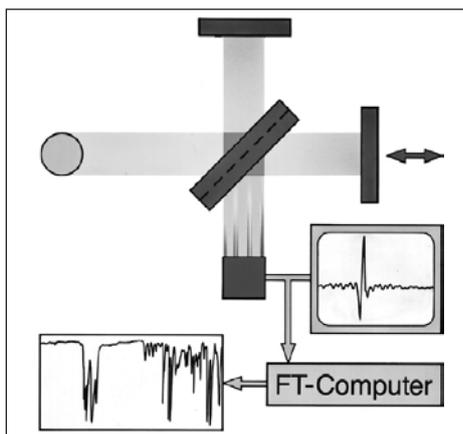


Рис. 1. Схема FT-NIR спектрометра (с интерферометром)

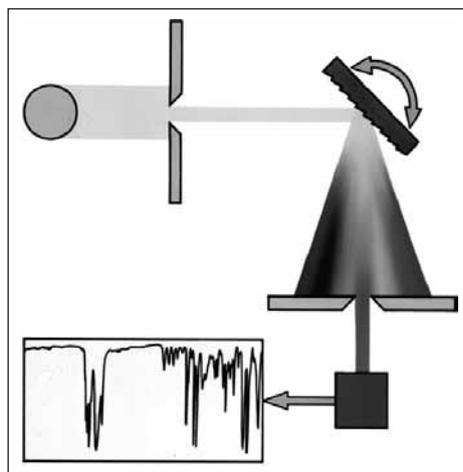


Рис. 2. Схема дисперсионного спектрометра

ция Фурье спектрометра не содержит входных щелей, отсекающих часть излучения от источника, FT-NIR спектрометры имеют значительный выигрыш в светосиле по сравнению с дисперсионными спектрометрами.

Выигрыш Кона. В FT-NIR спектрометрах через интерферометр параллельно пучку ИК-света проходит луч гелий-неонового лазера. Лазерный луч используется для проверки спектра при каждом сканировании по длине волны, таким образом исключается внесение возможных отклонений, вызванных вибрациями или изменением температуры спектрометра. Поэтому ИК-Фурье спектрометры имеют чрезвычайно высокую точность по волновому числу.

Выигрыш Фелжета. FT-NIR спектрометры регистрируют весь спектр одновременно. За время, которое требуется дисперсионному спектрометру для регистрации одного скана, FT-NIR спектрометр может зарегистрировать большее число спектров или выполнить усреднение по большему числу спектров.

Все эти преимущества выражаются в намного большем (в несколько порядков) соотношении сигнал/шум в спектрометрах с Фурье преобразованием по сравнению с дисперсионными при одинаковом времени сканирования.

Кроме того, среди преимуществ FT-NIR спектрометров отметим, высокую точность определения волновых чисел, постоянное во всем исследуемом спектральном диапазоне разрешение и широкий спектральный диапазон.

Составляющие аналитической системы FT-NIR

Помимо самого спектрометра в промышленную аналитическую систему входят оптоволоконные кабели и различные измерительные ячейки и погружные датчики или зонды.

По оптоволоконному кабелю передается ИК-излучение от спектрометра до измерительной ячейки

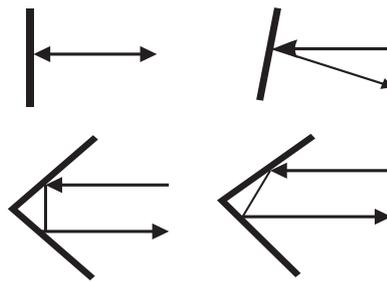


Рис. 3. Эффект непараллельности луча при возможном отклонении зеркала в интерферометре Майкельсона, где используются плоские зеркала (вверху); Bruker интерферометр ROCKSOLID, в котором параллельность лучей не нарушается даже при изменении в положении светоотражающих уголков (внизу).

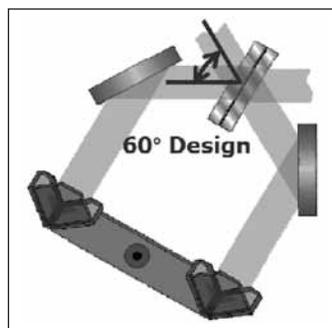


Рис. 4. Интерферометр ROCKSOLID

и наоборот. Кабели бывают одноволоконными и многоволоконными. Многоволоконный кабель имеет преимущество, передавая большее количество излучения на дальнейшее расстояние, однако одноволоконный кабель проще в эксплуатации.

Измерительные ячейки и датчики позволяют регулировать взаимодействие света с веществом при фиксированной длине оптического пути. Существует два типа датчиков: погружные и проточные. Погружные датчики располагают внутри трубопровода и анализ проводится без извлечения пробы и без какой-либо пробоподготовки. Погружной датчик лучше всего подходит для анализа чистых продуктов и для потока, характеризующегося постоянными во времени температурой и давлением. Проточные ячейки устанавливаются в систему байпас, обеспечивающую подачу пробы к ячейке, и позволяют анализировать почти любой продукт при соответствующей системе подготовки пробы, а также контроля температуры и давления.

Компания BrukerOptics предлагает широкую линейку измерительных ячеек, погружных датчиков и зондов, выбор которых определяется поставленной задачей, параметрами и условиями анализируемой среды (рис. 5).

При разработке системы пробоподготовки для FT-NIR приложений необходимо учитывать множество различных факторов. Одним из самых важных является температура, так как температурные изменения могут стать причиной ошибки измерения. Исключить эту ошибку можно термостатируя продукт или учитывая температурный эффект в калибровочной модели.

Температуру образца можно контролировать либо обогревая, либо охлаждая продукт до некоторого установленного значения. Выбор способа зависит от природы образца и температуры, наиболее подходящей для измерения. После первичного контроля температуры в системе пробоподготовки можно перейти



Рис. 5. Промышленные датчики и ячейки

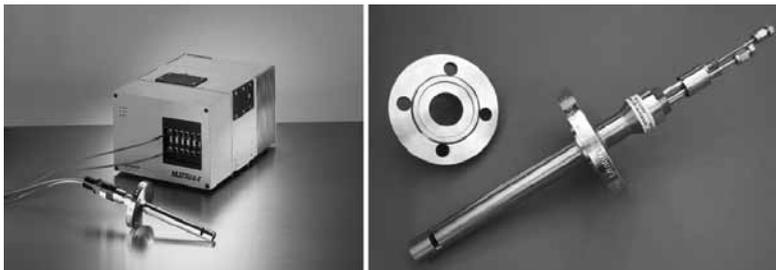


Рис. 6. Matrix-F FT-NIR спектрометр

к учету малых изменений температуры в калибровочной модели. Для этого образцы анализируют при различной температуре. Получают устойчивую модель, которую можно надежно использовать при работе с образцами, имеющими различную температуру.

Исследование физических и химических свойств методом FT-NIR спектроскопии

Контроль и анализ физических свойств является очень важным для рентабельности производства на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ), однако до недавнего времени этот анализ был сложным и дорогим. Традиционные анализаторы измеряют только один параметр.

Типичное смешение бензинов требует 5...10 анализаторов, сложную систему пробоподготовки и большое помещение для установки аналитического оборудования. Суммарная стоимость оборудования достигает 1 млн. долл. США без учета затрат на эксплуатацию.

Использование одного FT-NIR анализатора на НПЗ позволяет одновременно контролировать несколько потоков, в каждом определяя более 10 параметров. Например, один спектрометр MATRIX-F (рис. 6) производства BrukerOptics GmbH позволяет контролировать до шести технологических линий. Поэтому, установив, например, на смешение бензинов всего один FT-NIR спектрометр и используя оптоволоконные технологии, можно добиться уменьшения затрат более чем на 50% по сравнению с затратами на традиционные анализаторы.

Использование FT-NIR анализатора позволяет не только обойтись минимальными инвестициями, но также регулярно производить продукт ожидаемого качества (соответствующий заданной спецификации),

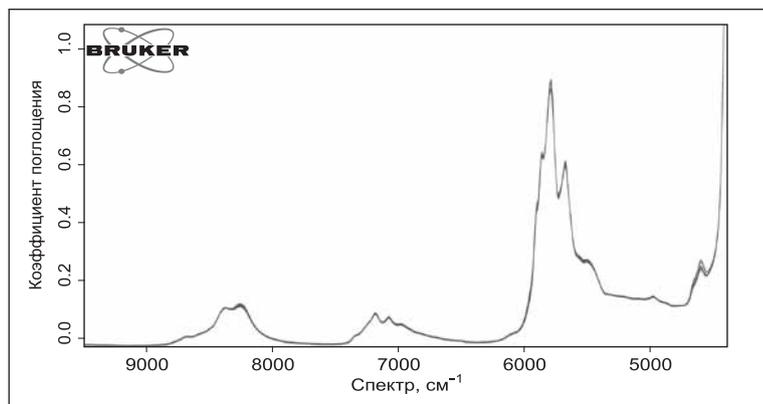


Рис.7. Спектры бензина

избежав случайного производства неспецифицированного продукта или отходов.

Использование Фурье NIR анализаторов позволяет быстро и эффективно проводить анализ сырьевых потоков и готовой продукции по большому числу параметров. Анализ же одного образца в лаборатории по более 10 параметрам может продолжаться от нескольких часов до суток.

Система управления получает данные от анализатора в каждый короткий промежуток времени и позволяет быстро и эффективно управлять процессом, получая сразу же при наливе товарный продукт высокого качества и низкой себестоимости. Например, при производстве в тысячу тонн товара в год минимизация потерь при использовании поточного анализатора по октановому числу и давлению насыщенных паров дает экономию в более чем 4 млн. долл. США.

Разработка калибровочной модели

Несмотря на огромные преимущества FT-NIR анализатора перед традиционными анализаторами, многие предприятия не используют данную технологию. Основная причина заключается в том, что разработка калибровочной модели — это комплексная задача, требующая определенного опыта и времени. Однако понимание основ FT-NIR спектроскопии и продуманный план делают эту задачу решаемой и не такой уж и сложной.

Первое фундаментальное положение заключается в том, что результатом FT-NIR анализа является спектр. Определенное число длин волн определяет этот спектр, а поглощение на каждой длине волны зависит от компонентного состава анализируемой смеси. Применение линейной калибровочной зависимости в данном случае недостаточно, поэтому необходимо применять хемометрический подход для контроля интересующих параметров. Хемометрика — это наука, использующая математические и статистические методы моделирования для решения химических задач.

Вторая особенность состоит в необходимости переноса калибровочных моделей с одного прибора на другой, что практически иногда сделать трудно или даже

невозможно по причине специфики локального продукта или локального производства. Иногда даже калибровочные модели уникальны для каждого набора образцов и спектрального отклика прибора. Калибровочные модели с одного производства, скорее всего, не подойдут для другого, если образцы слишком сильно различаются по химическому составу. Тем не менее, перенос моделей с одного прибора на другой возможен, при этом необходимо принять во внимание различия в характеристиках прибора. Применение «глобальных» моделей также возможно при учете специфики и характера продукта,

а также использовании спектрометров с Фурье-преобразованием для осуществления прямого переноса калибровочных моделей с прибора на прибор.

Третье правило – точность FT-NIR анализов определяется точностью референтного метода на определяемые параметры.

Точность FT-NIR анализа зависит от точности лабораторных данных, использованных для калибровочной модели. On-line FT-NIR анализатор регистрирует спектр образца.

Компьютерная программа коррелирует изменения в спектре при различных длинах волн с данными лабораторного анализа, выполненного с этих же образцов, и любая ошибка лабораторного анализа сказывается на точности калибровочной модели.

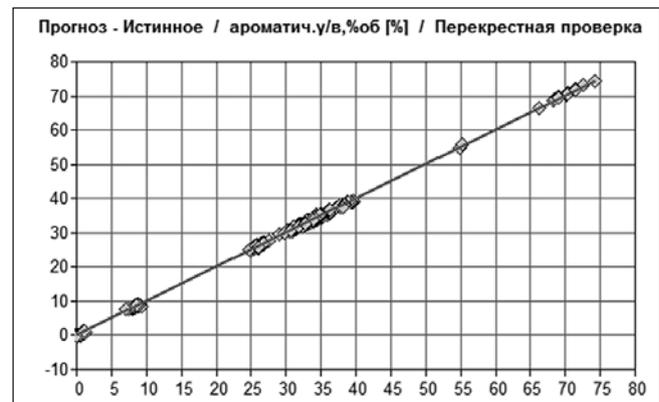
Обычно точность FT-NIR анализаторов значительно выше точности традиционных ASTM анализаторов, так как спектрометр непрерывно регистрирует спектр образца и оценивает с помощью калибровочной кривой. Калибровка оптики FT-NIR анализаторов непрерывно проверяется встроенным гелий-неоновым лазером, и поэтому FT-NIR анализаторы имеют высокую воспроизводимость результатов.

Схема разработки калибровочной модели проста и включает следующие этапы:

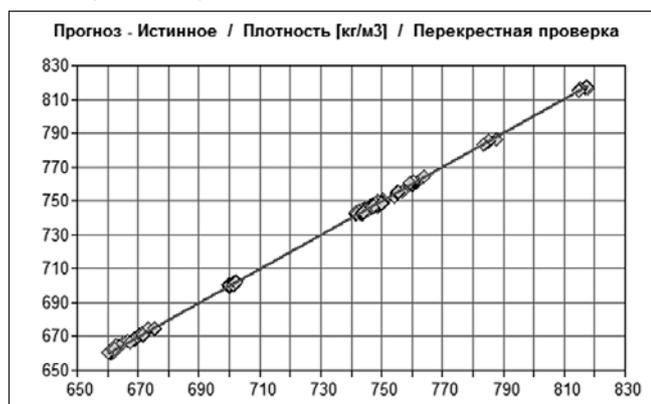
- выбор серии калибровочных образцов с известными референтными значениями;
- поддержание постоянными условий эксперимента и параметров среды;



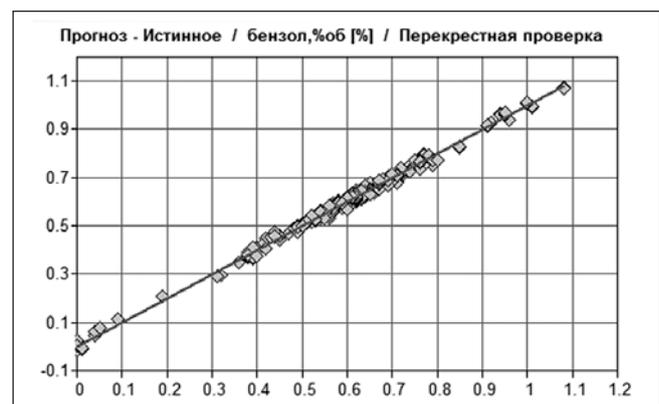
а) Содержание ароматики



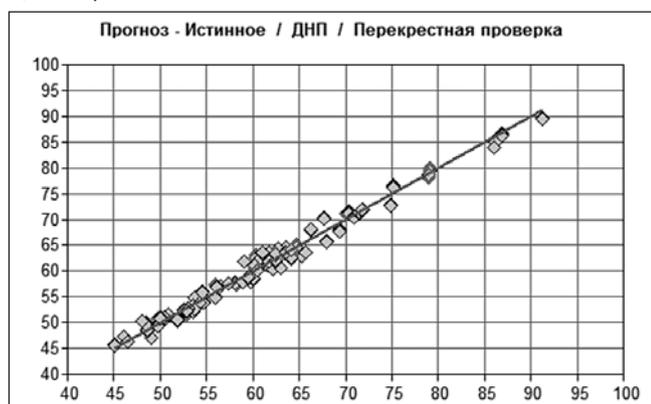
г) Плотность



б) Содержание бензола



д) Моторное октановое число



в) Давление насыщенного пара



е) МТВЕ

Рис. 8. Графики валидации калибровочной модели (сравнение прямого метода и данных поточного анализатора)

- регистрация спектра с каждого калибровочного образца;
- разработка модели.

При этом каждый шаг в разработке модели имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать.

Выбор калибровочных образцов

Ключевой шаг в процессе разработки калибровочной модели — выбор калибровочных образцов:

- требуется 30...50 калибровочных образцов;
- разброс значений должен охватывать весь диапазон варьирования определяемого параметра;
- образцы должны отбираться в течение длительного времени;
- образцы должны сохраняться плотно закрытыми и охлажденными (для предотвращения испарения).

Фиксирование условий эксперимента

В процессе построения калибровочной модели должны оставаться неизменными:

- метод лабораторного анализа и оборудование;
- аналитик, проводящий измерения;
- методы пробоподготовки и способы хранения образцов;
- время между отбором проб и анализом;
- температура (за исключением разработки метода, учитывающего температурный эффект).

Метод и валидация калибровочной модели

Наибольшее применение в FT-NIR спектроскопии нашел метод PLS (Partial Least Squares Regression). Это метод проекции на латентные структуры, который ищет линейную зависимость между сложными данными. Как уже упоминалось выше, поглощение на определенных длинах волн это вклад определенных компонентов. Следовательно, поглощение может быть разложено на составляющие и представлено в виде уравнения с определенными коэффициентами:

$$Y = A + Bx_1 + Cx_2 + Dx_3 + Ex_4,$$

где Y — искомая величина (значение — прогноз), X_n — переменные с известным (измеренным) значениями, A — константа, B, C, D, E — коэффициенты регрессии.

Михаилицын Леонид Александрович — менеджер отдела промышленного оборудования, специалист по применению и сервису ООО «Брукер».

Контактные телефоны: (495) 517-92-84/92-85.

E-mail: leonid.mikhailitsyn@bruker.ru <http://www.bruker.ru>

Список литературы

1. *Тонков М.В.* Фурье-спектроскопия — максимум информации за минимум времени // Соровский образовательный журнал. 2001. Т 7. №1.
2. *Белл Р.Дж.* Введение в Фурье-спектроскопию. М. Мир. 1975.

Современное ПО FT-NIR анализаторов выполняет все необходимые математические операции для построения и валидации калибровочной модели. Однако существуют определенные методы оценки модели и валидации данных, которые необходимо понимать и применять на практике:

- среднеквадратичная ошибка служит для оценки количественного измерения. Чем ближе значение этой ошибки к нулю, тем лучше метод;
- коэффициент корреляции позволяет оценить, как связаны между собой два набора данных. Коэффициент корреляции может варьироваться в диапазоне $-1...1$. Если коэффициент корреляции равен ± 1 , то данные коррелируются друг относительно друга; коэффициент, равный 0, показывает, что данные не имеют никакой корреляции;
- показатель MDI Махалинобиса позволяет выявить «выбросы».

Пример анализ бензина

Рассмотрим анализ бензина (рис. 7) по ряду физических показателей и содержанию некоторых компонентов. На рис. 8 представлены графики валидации калибровочных моделей (сравнение прямого метода и данных поточного анализатора), полученных на спектрометре Matrix-F (производства Bruker, Германия). Графики отражают отличную корреляцию между известными значениями, то есть значениями референтного анализа и значениями спектрометра, предсказанными с помощью калибровочной модели FT-NIR. Метод сравним по точности с стандартными методами и, таким образом, успешно применяется в режиме реального времени для контроля нескольких физических и химических параметров качества бензина одновременно.

«РТСофт» и «Лаборатория Касперского» заключили партнерское соглашение

ЗАО «РТСофт» и «Лаборатория Касперского» подписали соглашение о партнерстве и сотрудничестве. Соглашение направлено на развитие и расширение форм сотрудничества для создания и продвижения нового класса перспективных продуктов и программно-технических решений для защиты объектов критической инфраструктуры. Договоренности в области этого приоритетного направления касаются координации совместных действий по разработке, маркетингу, продажам, реализации и технической поддержке новых продуктов.

Сегодня, в эпоху стремительного развития информационных технологий, каждая организация хочет защитить себя от несанк-

ционированного вмешательства в работу АСУТП. Прежде всего, это очень важно для объектов критической инфраструктуры, нарушение функционирования которых может привести к необратимым негативным последствиям как для экономики страны, так и для населения. Снижение таких рисков до минимума — цель государственной политики в области обеспечения безопасности АСУТП критически важных объектов РФ.

Компании «РТСофт» и «Лаборатория Касперского» совместно разрабатывают решения, обеспечивающие максимальный уровень информационной безопасности в сфере автоматизации технологического управления, что и было закреплено соглашением о сотрудничестве.

[Http://www.rtssoft.ru](http://www.rtssoft.ru) www.kaspersky.ru