

СОВРЕМЕННАЯ ПРАКТИКА И ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И ЛАБОРАТОРНЫХ СПЕТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Копыльцова А.Б. – ст.н.с. ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», СПб

Тарасов Б.П. – вед.н.с. ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», СПб

Клим. О.В. – доц, каф. ИТТЭК СПб НИУ ИТМО

Всего 20 лет назад произошла революция в области аналитической химии самых разнообразных материалов. Ее первой составляющей стала теория, развитая примерно 10 годами ранее - математическая теория многопараметровых нелинейных корреляций, практическое приложение которой стало возможным с появлением мощных промышленных компьютеров. Ее второй составляющей стала техника ИК-спектроскопии в ближней и средней области ИК-диапазона.

ИК-анализаторы в ближней ИК-области (ИКБ-анализаторы или NIR-analyzers), созданные на этом принципе стали применяться для контроля качества самых разнообразных материалов и совершенно далеких от ИК-спектроскопии показателей. Например, в области нефтепереработки и нефтехимии, с помощью NIR-анализаторов стали контролировать октановое число бензинов или цетановое число дизельного топлива, а, кроме того, множество других показателей, вплоть до фракционного состава.

Удивительно, какую связь можно найти между степенью сжатия бензина на одноцилиндровом двигателе и ИК-спектром бензина? Какая-то очень опосредованная и далекая связь может быть через состав. Но та же хроматография четко передает компонентный состав; каждый компонент имеет свой пик. Но попытки сделать октанометр из хроматографа были неудачны. В то же время массив поглощения бензина в ИК-спектре, на котором нет пиков отдельных соединений (все CH , CH_2 или CH_3 группы имеют один и тот же пик поглощения), стал более информативен, чем четкая хроматограмма. В чем фокус?

Фокус – в той самой теории многопараметровых нелинейных корреляций, которая позволила сформировать “образ” октанового числа, подобно тому, как наш мозг формирует образ запаха из сигналов рецепторов от отдельных веществ. Сложная математическая модель позволила распознавать образы топлива с разными октановыми числами, разным фракционным составом и т.д. Не говоря уже о таких относительно простых задачах, как определение оксигенатов, ароматики, бензола и др. Это и составило суть аналитической революции: **очень быстро и на типовой технике стало возможно определять массу показателей**. Примерный перечень показателей приведен в таблице 1.

Таблица 1

Продукт	Параметр	Единицы
Кислота	Концентрация H_2SO_4 ; Концентрация HF ; Концентрация HCl ; Концентрация HNO_3 ; Концентрация NaOH ; Концентрация NaCl	%
Сырая нефть и масла	Содержание серы; Содержание воды; Содержание асфальтенов; Содержание парафинов; Содержание метанола; Содержание ароматических углеводородов; Содержание олефинов; Дисциляция; Плотность; Плотность, API; Вязкость; Давление паров; Точка замерзания; Анилиновая точка; Температура застывания; Точка помутнения; Зольность	%

Сточные и оборотные воды	Содержание воды; Содержание метанола	%
Нефтепродукты	Октановое число MON; Октановое число RON; Дисциплиция; Содержание ароматики; Содержание олефинов; Содержание бензола; Содержание оксигенатов; Содержание этанола; Содержание воды; Содержание МТВЕ; Удельный вес; Цетановое число; Цетановый индекс; Плотность; Вязкость; Температура замерзания; Температура вспышки; Температура помутнения; Температура кристаллизации; Предельная температура фильтруемости; Давление насыщенных паров; Цвет	

Почему это стало актуальным?

С одной стороны - значительно увеличение мирового производства и потребления углеводородных топлив в конце 20 - начале 21 века, повышение требований к качеству моторных топлив и ужесточение требований по экологической нагрузке предприятий ТЭК и нефтехимического комплекса на окружающую среду. С другой - создание новых компьютеризированных поколений аналитических приборов и систем автоматического управления, автоматизированных анализаторных систем на их основе.

Таким образом, к настоящему времени появились специфические информационные технологии ТЭК, призванные обеспечивать выпуск, транспортировку и потребление высококачественных нефтепродуктов при обеспечении энергосбережения, технологической, взрывопожаро- и экологической безопасности.

В настоящее время, принятые правительством РФ технические регламенты по производству моторных топлив, стимулируют нефтяные компании выпускать высокооктановые и низкосернистые моторные топлива, для чего практически во всех крупных вертикально интегрированных нефтяных компаниях проводятся реконструкции производства и внедряются АСУТП с использованием поточных анализаторов качества.

Оценка эффективности использования возможностей аналитической техники в проектах, реализованных в последние 3-5 лет, показывает, что четкого представления о том, как выбрать наиболее подходящее оборудование и достичь максимальной эффективности его использования в случае конкретных технологических применений нет ни у предприятий, применяющих сложное аналитическое оборудование, ни и у проектных организаций. Такая ситуация связана с отсутствием опыта практического применения промышленных поточных анализаторов на большинстве предприятий ТЭКа и пробелами в нормативно-технической базе. В настоящее время в РФ не существует рекомендательной нормативной документации по применению поточных приборов и анализаторов (например аналогичной API 551 и API 555). Более того, до сих пор детально не изучены специфические вопросы, связанные с метрологическими аспектами применения программного обеспечения спектрофотометрических анализаторов, активно внедряемых на НПЗ в качестве средств оперативного технологического контроля при реализации проектов станций смещения бензинов, а также для установок первичной перегонки нефти, изомеризации и др. Поэтому детальное понимание измерительных возможностей спектрофотометрических анализаторов в настоящее время приобрело особую актуальность.

В настоящее время компании и институты, осуществляющие лицензирование и контроль технологических процессов и установок, рекомендуют использовать для проведения анализа основных физико-химических параметров нефтепродуктов (например: вязкость, плотность, фракционный состав, температура вспышки, низкотемпературные свойства и др.) только специализированные анализаторы, так как:

1. Измерение этих параметров НЕ стандартными и НЕ внесенными в ТУ на нефтепродукты методами (например с помощью спектрофотометрических ИК-анализаторов) не может

обеспечить требуемой для технологического контроля точности измерений и в практике нефтепереработки практически не применяется

2. При определении фракционного состава особенно большие погрешности возникают при определении точек начала и конца кипения, причем даже при использовании лабораторных аппаратов, работающими по ГОСТ 2177-99!

3. Применение НИР-анализаторов (в основном портативных) для определения некоторых параметров фракционного состава (например температур 50% и 90% отгона) оправдано лишь для экспресс-анализа моторных топлив, что подтверждается практикой их применения в мобильных лабораториях качества.

4. Не смотря такие преимущества НИР измерений как непрерывность и многопоточность, рекомендуется проводить детальный анализ их метрологических характеристик с целью определения целесообразности их применения для технологического контроля.

5. Применение ИК-анализаторов как средства технологического контроля рекомендуется при определении исследовательского и моторного октановых чисел, однако и в этом случае, требуется проводить детальный учет возможностей конкретных моделей анализаторов.

В таблице 2 приведены сравнительные данные по метрологическим характеристикам лабораторных методов, имеющих средств их поверки (стандартных образцов) и метрологических характеристик, которые потребители хотели бы получать от НИР –анализатора. Эти данные рассмотрены только для нескольких актуальных показателей, но по остальным показателям ситуация такая же.

Таблица 2

Показатель	Точность стандартной МИ	Желательная точность определения	Метрологические характеристики ГСО
Октановое число	MON ГОСТ 511 $r=0.5$ $R=1.6$ RON ГОСТ 8226 $r=0,5$ $R=1,0$ MON ГОСТ Р 52946 80-90 ед.ОЧ $r=0.2$ $R=0.8$ 102-103 ед.ОЧ $r=0.6$ $R=2.0$ RON ГОСТ Р 52947 90-100 ед.ОЧ $r=0,2$ $R=0,7$	0.1 ед. ОЧ	ГСО 8519, 8520-2004 $\pm 0,2$
Цетановое число	ГОСТ 3122 $r=1,5$ $R=2,0$ ГОСТ Р 52709 $r = \text{от } 0,8 \text{ до } 1,0$ $R= \text{от } 2,8 \text{ до } 4,8$	0,1 ед. ЦЧ	ГСО 8932-2008 $\pm 0,3$
Фракционный состав н.к. к.к.	ГОСТ 2177 От 1.5 до 2.5 °С От 1 до 2 °С	0,2-0,5 °С	ГСО св. нп $\pm 1,3-1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 95% $\pm 1,0-1,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
Температура застывания	ГОСТ 20287 $r=3 \text{ } ^\circ\text{C}$ $R=6 \text{ } ^\circ\text{C}$	0,1 °С	ГСО 4946, 8357 От $\pm 0,7$ до 1,5 °С

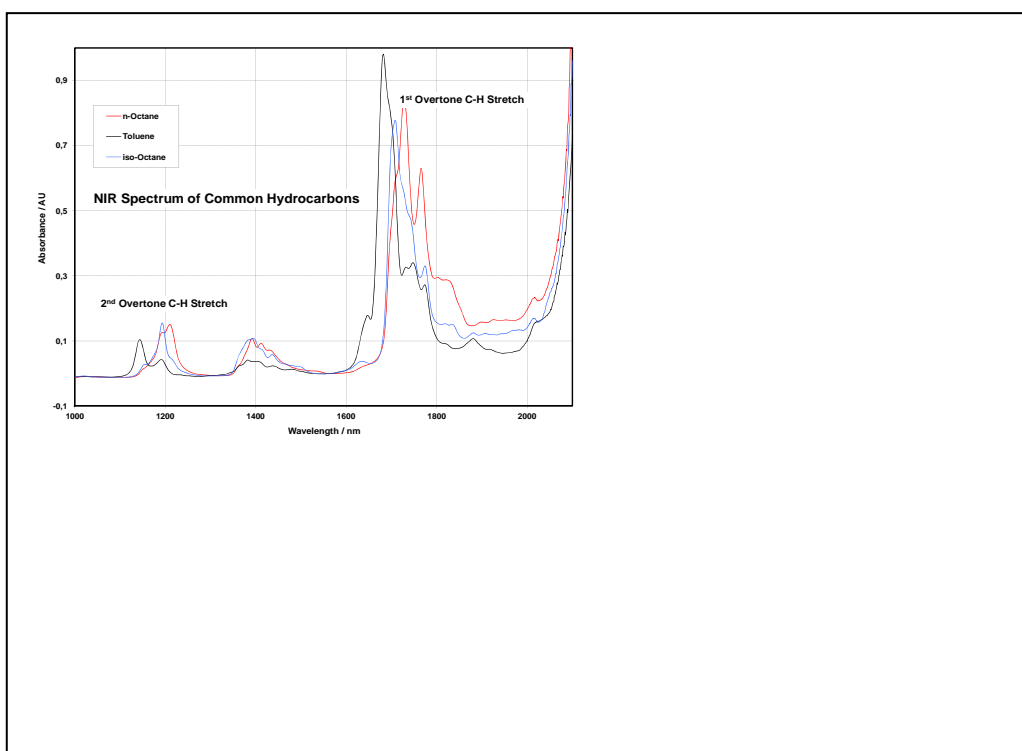
Наиболее зарекомендовавшими себя в мировой практике и рекомендованными к применению фирмой UOP для процессов риформинга, смешения и др. являются ИК-анализаторы, работающие в средней ИК-области (диапазон длин волн от 1700 до 4000 нм) SmartSystem HSS, и ближней ИК-области (диапазон длин волн от 800 до 1700 нм), например анализаторы PIONIR 1024 фирмы AIT, M412 фирмы Guided Wave, MATRIX-F фирмы BRUKER и др. использующие 2-й колебательный обертона и обеспечивающий точность октанового числа не хуже $\pm 0.2 \dots 0.5$ ед, в зависимости от условий калибровки.

ИК-анализаторы, работающие в узкой граничной видимой области длин волн от 800 до 1000 нм, например анализатор BEACON Modcon, гораздо менее информативны с точки зрения получения спектральных данных, т.к. используют почти в 10 раз более слабый сигнал 3-й обертона колебаний молекул, что с учетом узкого спектрального диапазона приводит к их наложению и потере информации, ограничению возможностей для калибровки анализатора.

Сравнительный анализ аналитических возможностей для спектрометрических анализаторов различного типа приведен в таблице 3, а на рис.1 приведены ИК-спектры некоторый углеводов в различных участках спектра.

Таблица 3

ТИП	Спектральный диапазон	Обертон колебательного поглощения	Возможности передачи оптического сигнала по оптоволокну	Степень корреляции с физ.-хим. параметрами н/п
FTIR	От 1700 до 4000 нм нет «наложения» полос поглощения	Основной	до 50 м	Высокая
NIR	От 900 до 2200 нм Незначительное «наложение» полос поглощения	2-й обертона в 2,7 раза слабее	до 200 м	Высокая, средняя
VIS	От 800 до 1100 нм значительное «наложение» полос поглощения	3-й обертона в 7,3 раза слабее	до 2 км	низкая



Проблемы метрологии анализаторов

Бурное развитие и очень успешное применение на практике этой отрасли аналитики породило ряд мифов. Например, «точность определения ОЧ на НИР-анализаторах выше, чем на традиционной моторной установке». Это нонсенс: **косвенный метод не может быть точнее референтного**. Дело в другом: точность определения ОЧ и точность отслеживания тенденции изменения ОЧ. В первом случае новый метод явно уступает традиционному, во втором – сильно обгоняет.

Кроме того, развитие технологий измерения сопровождалось параллельным развитием хакерских технологий, что характерно для любой успешной технологии. Это и породило главную проблему метрологии: как контролировать метрологические характеристики таких анализаторов? Традиционный подход оказался недостаточным. Существующая практика сертификации спектрофотометрических анализаторов как портативных, так и промышленных, не отражает в полной мере реальных возможностей этих анализаторов. В Таблицах 4 и 5 приведены метрологические характеристики лабораторных НИР анализаторов и промышленных НИР анализаторов согласно описанию типа средства измерения.

Таблица 4

Название	Принцип действия	Определяемые параметры (по описанию типа)	Погрешность определения	Средства поверки
Анализатор топлив автоматические EraSpec	ИК-спектрометр с преобразованием Фурье, диапазон волновых чисел от 400 до 7800 см ⁻¹	Объемная доля: -бензола -эфиров -ароматических углеводородов	Относительная погрешность измерения $\pm 10\%$	Бензол, МТБЕ, о-ксилол в гептане
Анализаторы топлив IROX	ИК-спектрометр с преобразованием Фурье, диапазон волновых чисел от 650 до 3700 см ⁻¹	Массовая доля: -бензола -эфиров -ароматических углеводородов	Относительная погрешность измерения в диапазоне от 0,3 до 3,0 % $\pm 20\%$ в диапазоне св.3,0 % $\pm 10\%$	Бензол, МТБЕ, о-ксилол в Уайт-спирите или др. растворителе
Анализаторы бензина многофункциональные PetroSpec	ИК-спектрометр в средней инфракрасной области (FTIR)	Объемная доля: -бензола -МТБЕ -ароматических углеводородов -олефинов -этанола	Относительная погрешность измерения от $\pm 5\%$ до $\pm 15\%$ в зависимости от компонента	ГСО состава и детонационной стойкости бензина
Анализаторы бензина Model 412	ИК-спектрометр в ближней инфракрасной области (NIR)	Объемная доля: -ароматических углеводородов -MON -RON	Абсолютная погрешность по октановому числу ± 2 ед. По аромат. $\pm 5\%$ относит.	ГСО состава и детонационной стойкости бензина
Анализатор октанового / цетанового числа ZX-	ИК-спектрометр в средней инфракрасной области (FTIR) 2,7 до 15,4 мкм	-MON -RON	Абсолютная погрешность по октановому числу ± 2 ед.	ГСО детонационной стойкости бензина

Таблица 4

	Анализатор бензина GW 412	Анализатор нефтепродуктов BEACON 2000 II
Номер по Госреестру СИ РФ	№29445-05	№33438-06
Определяемые параметры согласно «Описания типа средства измерения» (с указанием диапазона)	- моторное октановое число От 74 до 96 - исследовательское октановое число От 86 до 110 - объемная доля ароматических углеводородов От 0,1 до 60%	диапазон длин волн 800-1100 нм другие определяемые параметры в таблице «Основных технических характеристик» НЕ указаны»!!! В то время как в разделе «Назначение и область применения» упоминается октановое число, фракционный состав и Т.Д.!!!
Погрешность определения	Отклонение от аттестованного значения ГСО: моторное октановое число не более ± 2 - исследовательское октановое число не более ± 2	Разрешающая способность, нм не более 0,8 Воспроизводимость длины волны нм, не более 0,02 Допускаемое расхождение показаний октанового числа по изооктану 0,3 Т.е погрешность связанная с параметрами нефтепродуктов определена ТОЛЬКО для чистого изооктана
Средство поверки	Стандартные образцы состава и детонационной стойкости бензина (С4) ГСО 8143-2002	Изооктан эталонный по ГОСТ 12423-83

Новый подход к сертификации ИК-анализаторов только формируется - трудно вообразить, как метрологически описать распознавание запаха мозгом.

В этой связи представляется актуальным:

1. Провести научно-методические изыскания по вопросам эффективности практического применения промышленных и лабораторных анализаторов на предприятиях ТЭК и выработать рекомендаций по внедрению такой аналитической техники и информационных технологий на ее основе.
2. Создавать специализированные методики измерения на основе калибровочных баз заказчика.
3. Изучить возможности создания эталонной установки на базе лабораторного NIR- или FTIR-спектрофотометра.