

## ПРИМЕНЕНИЕ FTIR АНАЛИЗАТОРА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КОНТРОЛЯ ЗА БЕНЗОЛОМ

Л. МакДермотт (Applied Instrument Technologies, Inc.),

А. Малик (НПЗ Phillips 66 Wood River)

Сформулированы задачи модернизации системы управления ректификационной колонной на НПЗ Phillips 66 Wood River. Указаны критерии выбора системы, позволяющей проводить анализ уровня бензола в режиме РВ. Описаны структура и функциональность FTIR анализатора на два потока с расширенным спектральным диапазоном в средней инфракрасной области, установленного на ректификационной колонне, особенности его калибровки<sup>1</sup>.

Ключевые слова: ректификационная колонна, бензол, FTIR анализатор, усовершенствованное управление, калибровка, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.

В феврале 2007 г. Управление по охране окружающей среды (США) выпустило «Нормы загрязнения воздуха транспортными средствами» (MSAT). Эти нормы требуют, чтобы нефтеперерабатывающие предприятия уменьшили среднюю концентрацию бензола в компонентах бензина до уровня  $\leq 0,62$  об% к 1 января 2011 г. Нефтеперерабатывающие предприятия, допускающие более высокое содержание бензола, могут компенсировать разницу путем выкупа соответствующих квот, но они ограничены максимальной фактической средней концентрацией 1,3 об%.

Нормы MSAT заставили многие нефтеперерабатывающие заводы обновить технологическую базу, чтобы достичь новых пределов содержания бензола. Поскольку большая часть бензола в товарном бензине смешения (по некоторым оценкам 70...85%) образуется из риформата, то для выполнения технических требований в первую очередь необходимо уменьшить уровень бензола в риформате [1].

### Нефтеперерабатывающий завод Phillips 66 Wood River

Phillips 66 Wood River (г. Роксана, штат Иллинойс) — это НПЗ мощностью 365 тыс. баррелей в сутки. В 2008 г. руководство завода (на тот момент НПЗ принадлежал ConocoPhillips) оценило возможности выполнения норм MSAT, и было принято решение установить ректификационную колонну для обработки риформата, произведенного на установке каталитического риформинга НПЗ, работающего по схеме постфракционирования. Бензол риформата концентрируется в средней части колонны, содержащей 20...0% этого продукта. Бензол может быть удален из пула смешения либо его гидрированием, либо дополнительным концентрированием путем экстракции с получением товарного бензола высокой чистоты.

Для оптимизации эксплуатационных характеристик ТП и подтверждения соответствия риформата новым требованиям, предъявляемым к бензинам смешения, проектная группа Wood River рассмотрела несколько подходов, позволяющих проводить анализ уровня бензола в режиме РВ. Были выбраны две технологии измерения: газовая хроматография для ТП (PGC) и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR).

Критерии выбора:

— способность выполнять необходимые аналитические измерения: PGC и системы FTIR способны измерять содержание бензола и толуола на требуемых уровнях;

— знание технологии измерения и способность специалистов завода осуществлять техническую поддержку систем измерения. На НПЗ Wood River на разных производственных участках установлено множество PGC, а также NIR анализаторы на участке смешения бензина. Завод с 2001 года дополнительно установил поточный NIR анализатор на поток смешения дизельного топлива [2];

— время цикла. Спектральные анализаторы, такие как система FTIR, имеют стандартное время цикла 1...2 мин на поток. Для работы с аналогичным временем цикла требуется четыре системы PGC, учитывая широкий динамический диапазон проводимых измерений;

— стоимость. Приобретение одной системы FTIR с двумя измерительными проточными ячейками (для анализа потоков с высокой концентрацией и для из-

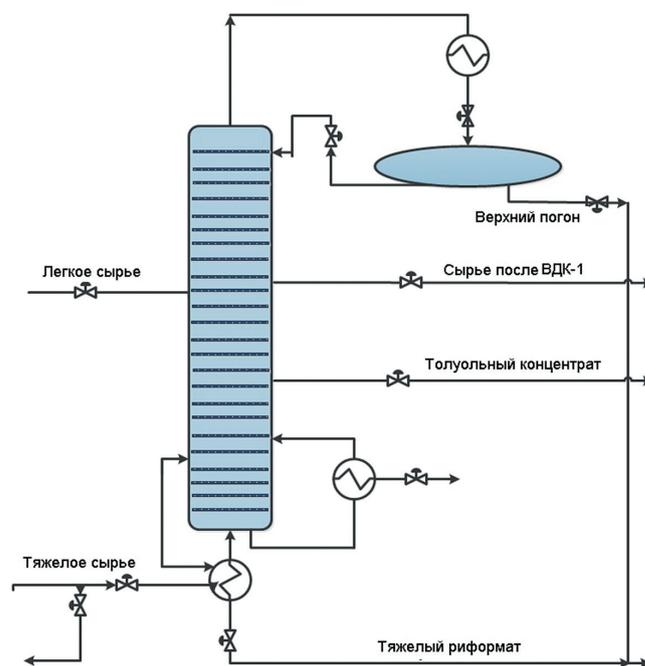


Рис. 1. Схема ректификационной колонны

<sup>1</sup> Материал подготовлен на основе статьи McDermott L., Malik A. Improve benzene control // Hydrocarbon Engineering. 2013. March.

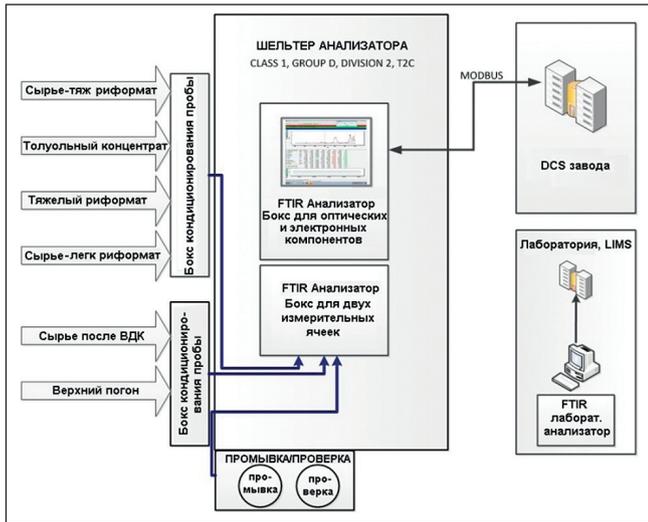


Рис. 2. Блок - схема комплекса FTIR

мерения потоков с низкой концентрацией) по стоимости значительно дешевле, чем установка четырех PGC. Дополнительное снижение издержек для системы FTIR основано на более низкой стоимости обслуживания и реализации требований к средствам инженерного обеспечения.

Таким образом, на заводе Phillips 66 для измерения, управления и оптимизации работы ректификационной колонны риформата был установлен многопоточный FTIR анализатор, который осуществляет контроль над шестью потоками установки. На рис. 1 представлена схема ректификационной колонны с обозначением анализируемых потоков. Потоки легкой и тяжелой фракции риформата, бокового погона в установку извлечения бензина, а также нижнего бокового погона, остатков со дна колонны и верхней части ректификационной колонны анализируются системой FTIR с двумя ячейками, установленной в защитном шкафу около установки.

Система FTIR предназначалась для контроля бензола, толуола и концентрации бутана. Дополнительно требовалось проводить анализ точек дистилляции, ароматики и исследовательского октанового числа (RON) для потока толуольного концентрата. Измерение бутанов не было реализовано из-за трудностей с надежным отбором и хранением проб, а также реше-

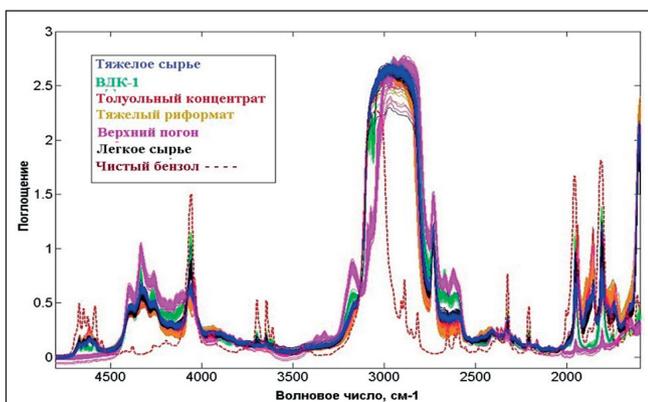


Рис. 3. Спектры FTIR калибровочных образцов

ния об ограниченном использовании данных по бутану в системе управления установкой.

### Комплекс анализатора

На ректификационной колонне установлен FTIR анализатор с двумя ячейками с расширенным спектральным диапазоном в средней инфракрасной области. Шесть входящих потоков были подведены к защитному шкафу анализатора. Для удаления механических примесей и воды из потоков на наружной стенке защитного шкафа анализатора установлены системы кондиционирования пробы. Система кондиционирования также обеспечивает контроль температуры образца. Анализируемые потоки направляются в систему посредством специального переключателя. Комплекс анализатора соединен с распределенной системой управления посредством Modbus TCP соединения.

Распределенная система управления используется для активации потоков, которые требуется анализировать. Анализатор автоматически циклично переключается между выбранными активными потоками. В стандартном режиме две ячейки анализируются поочередно. Пока измерения проводятся в первой аналитической ячейке, вторая ячейка промывается следующим потоком, который будет анализироваться.

Система снабжена оптическим переключателем с пневматическим исполнительным механизмом, управляемым ПО анализатора, которое автоматизирует сбор и анализ данных, выбор ячейки, проверку достоверности, регистрацию фонового спектра и передачу данных.

Правильность работы измерительного комплекса обеспечивается наличием функций автоматической промывки ячейки и проверки достоверности измерений, что позволяет выполнять автоматическую промывку ячейки в случае загрязнения окон. Блок-схема комплекса анализатора представлена на рис. 2.

### Калибровка

Вскоре после принятия решения о монтаже поточного анализатора в лаборатории Wood River был установлен лабораторный FTIR прибор. Во время сборки поточного анализатора все текущие образцы для шести потоков отбирались и анализировались традиционными методами для выявления свойств, представляющих

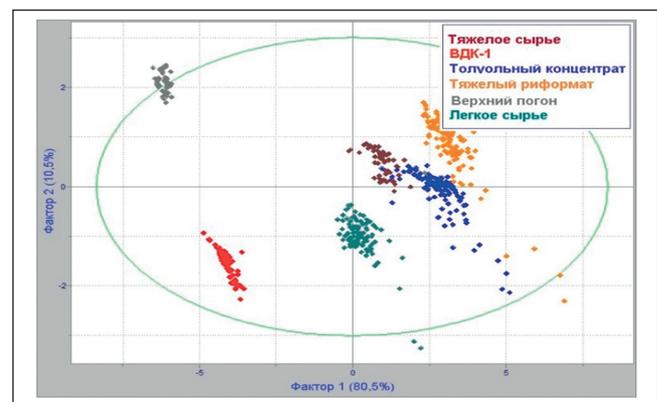


Рис. 4. График нагрузок калибровочных образцов

Таблица. Результаты калибровочных вычислений

Поток	Измеряемый параметр	Применение в АРС	Ед. изм.	Диапазон концентраций		Число образцов, ед.	Число факторов, ед.	SEE	SECV	R <sup>2</sup>
				Мин.	Макс.					
БРК* тяжелое сырье	Бензол	Мониторинг	% об	2,65	7,28	60	3	0,192	0,208	0,978
БРК тяжелое сырье	Толуол	Мониторинг	% об	12,2	21,1	58	4	0,63	0,7	0,914
БРК сырье после ВДК** -1	Бензол	Мониторинг	% об	25	40,5	85	4	0,77	0,81	0,944
БРК сырье после ВДК-1	Толуол	Управление	% об	0,02	2,12	76	4	0,121	0,125	0,946
БРК Толуольный концентрат	Бензол	Мониторинг	% об	0,02	1,85	93	4	0,07	0,083	0,92
БРК Толуольный концентрат	Толуол	Мониторинг	% об	35	67,45	102	4	1,49	1,54	0,918
БРК Толуольный концентрат	ИОЧ #	Управление	ОЧ	99,65	113,5	100	5	0,736	0,787	0,916
БРК Толуольный концентрат	Дистилляция 50%	Управление	°F	235,7	257,5	98	3	1,05	1,1	0,941
БРК тяжелый риформат	Толуол	Управление	% об	3	37,65	108	3	1,35	1,39	0,972
БРК верхний погон	Бензол	Управление	% об	0,23	2,04	56	4	0,1	0,107	0,97
БРК легкое сырье	Бензол	Мониторинг	% об	10,95	18,5	90	3	0,5	0,52	0,926
БРК легкое сырье	Толуол	Мониторинг	% об	20,76	29,76	87	4	0,736	0,776	0,82

\* БРК – бензольная ректификационная колонна

\*\* ВДК – вращающийся дисковый контактор

аналитический интерес. При этом образцы были также отсканированы на лабораторном FTIR приборе. Когда операторы выполняли анализ образцов традиционными методами и на лабораторном Фурье анализаторе, лабораторная информационная система управления (LIMS) присваивала каждому образцу номер, что обеспечивало легкое объединение данных лаборатории и спектров FTIR. Система FTIR регистрировала собранные лабораторные и спектральные данные в файл, который затем использовался в компьютерной программе для создания калибровочной базы данных.

Лабораторный прибор использует ту же самую оптику, интерферометр и типовую аналитическую ячейку, какие установлены в поточном анализаторе. Чрезвычайно высокая точность аналитических комплексов на основе FTIR позволяет осуществить «бесшовный» перенос данных и калибровочных моделей между анализаторами, что гарантирует непосредственное использование моделей, созданных на образцах, сканированных на лабораторном приборе, и на поточном анализаторе. Спектры FTIR регистрировались в диапазоне 6000...1000 см<sup>-1</sup> (1,667...10000 нм) с использо-

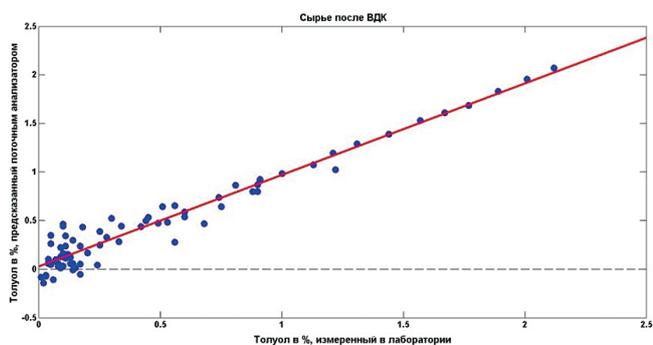


Рис. 5. Корреляция между значениями концентрации толуола для сырья ВДК, определяемыми по модели и в лаборатории

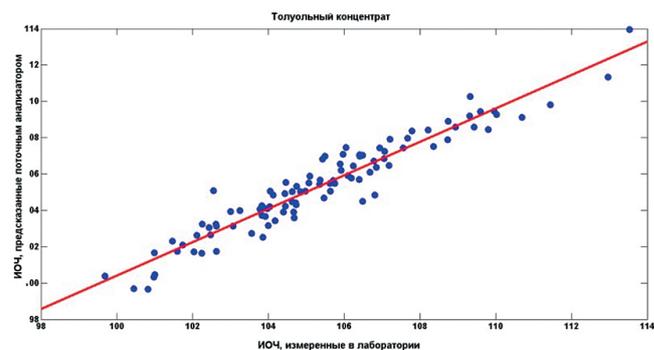


Рис. 6. Корреляция значений ИОЧ для толуольного концентрата, полученных по модели и в лаборатории

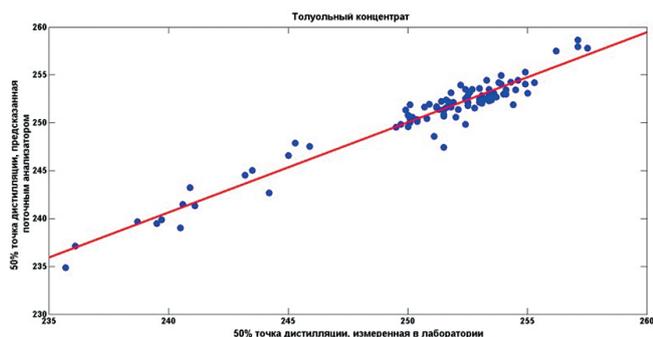


Рис. 7. Корреляция значений 50% точки дистилляции для толуольного концентрата, полученных по модели и в лаборатории

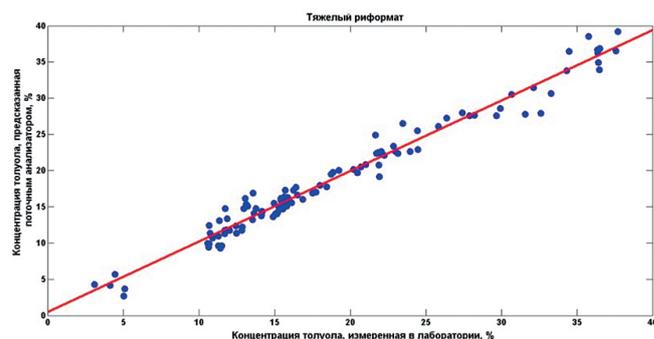


Рис. 8. Корреляция значений толуола для тяжелого риформата, полученных по модели и в лаборатории

ванием ячейки с длиной оптической волны 0,5 мм. Спектры FTIR калибровочных образцов для шести потоков показаны на рис. 3. Значительные различия в спектрах для рассматриваемых потоков обусловлены большими композиционными различиями этих шести потоков. Первоначально считалось возможным объединить данные, полученные от нескольких потоков, чтобы минимизировать усилия по моделированию. Для обнаружения связей между потоками к объединенному набору данных был применен метод анализа главных компонент. На рис. 4 представлен график нагрузок калибровочных образцов для первых двух факторов. Из рисунка видно, что потоки значительно удалены друг от друга в расчетном пространстве, поэтому усилия по объединению потоков в какие-либо группы или общие модели не оправдались.

В результате были разработаны калибровочные модели для каждого потока, и полученные результаты оказались значительно лучше результатов, полученных на основании объединенных данных от анализируемых потоков.

Калибровочные модели создавались с использованием хемометрического ПО фирмы Applied Instrument Technologies, в котором применяется алгоритм регрессии на главные компоненты и усовершенствованная методика фильтрации данных, направленная на уменьшение или устранение помех, вызванных углекислым газом и влагой из окружающей среды, эффектами базисной линии и возможными вариациями оптической длины пути.

Программное обеспечение применялось также для проверки вариантов дополнительной обработки данных. Спектральные области с полным поглощением и не содержащие значимой информации для измеряемых величин были исключены из вычислений. При создании калибровок использовалась перекрестная проверка на произвольных подмножествах. В целом модели разрабатывались в соответствии с рекомендациями ASTM E1655, стандартной практикой многомерного количественного анализа для инфракрасного метода.

Минимальное число образцов было идентифицировано как выбросы и удалено из калибровочного набора. Несколько образцов были удалены из-за неправильного отбора пробы, другие — как неопознанные образцы.

В таблице сведены результаты моделирования. Для всех изученных измерений была достигнута сильная корреляция ( $R^2$ ) между спектральными изменениями и первичными значениями, и стандартная ошибка перекрестной проверки (SECV) по существу совпала со стандартной ошибкой оценки (SEE). Для всех моделей использовалось значительное (56...108) число калибровочных образцов. Число факторов, используемых во всех моделях, варьировалось в пределах 3...5.

*Atique Malik* — д-р философии, руководитель отдела современных методов технологического контроля НПЗ Wood River Phillips 66, *Larry McDermott* — менеджер по применению хемометрического моделирования технологических потоков НПЗ Applied Instrument Technologies, Inc.

Контактный телефон регионального представительства фирмы Applied Instrument Technologies, Inc. по продаже и применению в России, Белоруссии, Украине (911) 037- 34-83.

E-mail: sergey.zverev@aitanalyzers.com

Оптимальное число факторов выбиралось по результатам анализа графиков суммы квадратов остаточных ошибок предсказания, нагрузок и векторов регрессии.

Потоки, помеченные в таблице как «Управление», используются для усовершенствованного управления ТП (APC) ректификационной колонны. На рис. 5–8 продемонстрирована сильная корреляция ключевых параметров управления, полученных традиционным путем и рассчитанных по модели.

### Управление

Анализатор FTIR (ИК с преобразованием Фурье) обеспечивает анализ потока продукта, который используется в APC, чтобы максимизировать степень извлечения и уменьшить энергопотребление в колонне установки извлечения бензола.

Управляемые переменные этого приложения:

- процент бензола в верхнем жидком продукте;
- процент толуола в сырье для установки экстракции;
- ИОЧ толуольного концентрата;
- 50% точка дистилляции толуольного концентрата;
- 5% точка дистилляции толуольного концентрата.

Другие измеряемые свойства используются для проведения мониторинга системы и не задействованы в логике APC. Однако их значения доступны операторам и инженерам через распределенную систему управления. Все данные сохраняются на заводском сервере архивных данных.

Таким образом, для анализа шести потоков на ректификационной колонне риформата установлена одна система FTIR. Созданы и установлены калибровочные модели для мониторинга концентраций бензола и толуола, а также дополнительных свойств, включая ИОЧ и несколько точек дистилляции. Достигнутая погрешность системы FTIR сопоставима с погрешностью традиционных аналитических методов. Анализатор был установлен в заданные проектом сроки, что позволило нефтеперерабатывающему заводу Wood River соответствовать спецификациям MSAT для бензина смешения и оптимизировать работу ректификационной колонны.

### Список литературы

1. Palmer R. E. Options for reducing benzene in the refinery gasoline pool. 2008 NPRA Annual Meeting. San Diego.
2. McDermott L. Cetane benefits // Hydrocarbon Engineering. July 2003. Vol. 8. No. 7.
3. Cutting through the haze: How will refiners meet EPA's new benzene standards? // Benchmark Newsletter, 2007.
4. Uvland K. A. Oil and Gas Process International. 1997.
5. Vickers G. H. On-line determination of naphtha properties to control a refinery process using near infrared spectroscopy. IFPAC Conference. 2001.