

Применение Технологии MRA на Заводах Смазочных Материалов

Silvia Guanzioli, Enitecnologie

Roberto Giardino, Enitecnologie

Antonio Farina, ENI Refining & Marketing

Victor Lough, Invensys

John C. Edwards, Process NMR Associates

Dr. Namik Zeynalov, Modcon Systems Ltd

Краткий Обзор

На современных заводах по производству смазочных масел рабочие условия, необходимые для получения продукции нужной спецификации, в большой степени зависят от качества сырья. Для уменьшения влияния перемены состава сырья на качество продуктов «Технология MRA» обеспечивает нас надежным поточным анализатором состава, показания которого могут быть легко применимы как входные данные в усовершенствованных системах управления технологическими процессами. Более того, Технологию MRA можно применять для непрерывного мониторинга качества промежуточных и конечных продуктов.

В данной статье описывается стадия разработки подобного применения и проект полевой установки прибора на нефтеперерабатывающем заводе в Ливорно.

Введение

Согласно технологической схеме, смазочные масла получают в ходе процесса, включающего цикл операций, из вакуумных газойлей (HVGOs) и деасфальтированных нефтей (DAOs), имеющих различную вязкость, с помощью экстракции ароматическими растворами (обычно фурфуролом или н-метил-пирролидоном) и депарафинизации рафинатной фазы. Сырье с одинаковой вязкостью может иметь различный состав в зависимости от его природы, и, следовательно, для получения смазочных масел нужной спецификации оно должно перерабатываться при различных производственных условиях. Обычно сырье или сырьевая смесь, поступившие из одного и того же источника, перерабатываются при одинаковых условиях, и мониторинг процесса проводится с использованием в качестве ключевого параметра контроля коэффициента преломления рафинатной фазы. Применение данной концепции позволяет получать

целевой продукт в результате переработки сырья, имеющего сходный состав, при одних и тех же производственных условиях.

Одним из способов определения состава сырья является определение его углеводородного состава (например, содержание ароматических углеводородов, нафтенов и парафинов): эти данные могут быть получены автономно непрямыми способами, измерением исходных физико-химических параметров (например, ASTM D2140), или лабораторной ^{13}C ЯМР технологией с высокой степенью разрешения.

К сожалению, характеристики сырья могут быть измерены только один или два раза в день, и выявить какое-либо отклонение в качестве сырья практически невозможно. Более того, какие-либо изменения, которые нужно произвести для корректировки спецификации продукта или для уменьшения понижения его качества, могут быть сделаны только после депарафинизации рафината с задержкой около 12 часов.

Применение Технологии MRA дает возможность быстрого и непрерывного поточного измерения химического состава сырья, что позволит лучше управлять процессом.

Что такое Технология MRA?

Технология MRA (Анализатор Магнитного Резонанса) является средством анализа, которое использует 60 МГц Varian спектрометр Ядерного Магнитного Резонанса (ЯМР) для многоатомного жидкофазного анализа ^1H ЯМР.

Явление ЯМР основано на том факте, что некоторые ядра имеют магнитные свойства (спин), которые можно использовать для получения химической информации.

При помещении группы ядер в статическое магнитное поле каждое из них принимает направление, соответствующее этому полю.

В то же время, при помещении атома в магнитное поле, его электроны вращаются в направлении приложенного магнитного поля. Это вращение вызывает образование вокруг ядра слабого магнитного поля, которое противостоит внешнему полю. Магнитное поле ядра (наведенное поле), следовательно, в целом меньше, чем внешнее поле.

Плотность электронов вокруг каждого ядра в молекуле колеблется в зависимости от типа ядра и связей в молекуле. Поле противостояния, а, следовательно, и наведенное поле каждого ядра меняются. Это называется явлением химического сдвига. Химический сдвиг ядра – это разница между резонансной частотой ядра и стандартной. Эта величина измеряется в ppm и обозначается символом дельта.

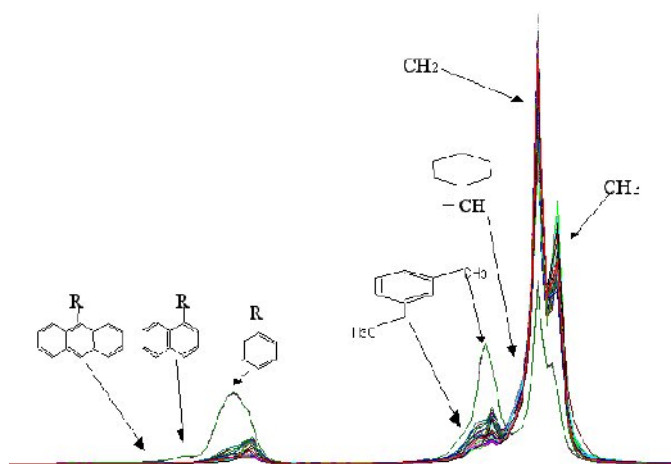


Рисунок 1: Типичный спектр ^1H NMR.

На рисунке 1 показан типичный спектр ^1H NMR. В Таблице 1 показан химический сдвиг различных функциональных групп, находящихся в нефтепродуктах.

Таблица 1
Протонное ЯМР Определение для Функциональных Групп, Представляющих
Интерес в Нефтехимии.

Пиковая (ppm) *	Позиция	Определение (комментарии)
0.5-1.0		CH_3 γ и т.д., некоторые нафтеновые CH и CH_2 . Разделение при 1.0 ppm является разрешенной базовой линией (а).
1.0-1.7		CH_2 β и т.д. Некоторые β CH .
1.7-1.9		Большая часть CH , CH_2 , β гидроароматические.
1.9-2.1		α к олефиновым. Только при появлении четкого пика, связанного с пиками при 4.5-6.0 ppm
2.1-2.4		CH_3 α к ароматическим углеводородам. Разделение при 2.4 ppm в основном не является базовой линией.
2.4-3.5		CH , CH_2 α к ароматическим углеводородам.
3.5-4.5		CH_2 мост (дифенилметан)
4.5-6.0		Олефиновые
6.0-7.2		Ароматические с одним кольцом
7.2-8.3		Ароматические с двумя кольцами и большая часть ароматических с тремя и четырьмя кольцами (а,с).
8.3-8.9		Некоторые ароматические с тремя и четырьмя кольцами
8.9-9.3		Некоторые ароматические с четырьмя кольцами

* Отнесено к ТМС (тетраметилсилан) при 0 ppm (единиц = ppm)

- a) Cookson, D.J., Smith, B.E., in 'Coal Science and Chemistry' (Ed. A. Volborth), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp31-60.
- b) Galya, L.G., Rudnick, L.R., Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr., 1988, 33, 382.
- c) Simmons, W.W. (Ed.), 'The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra', Sadtler Research, Inc., Philadelphia, PA, 1978.

Ядерный Магнитный Резонанс (ЯМР) впервые был применен как технология лабораторного измерения в 1950-х годах. Исследование и разработка поточных версий технологии, начатые в конце 1980-х, были завершены к середине 1990-х годов. Они привлекали нефтепереработчиков, так как были неагрессивны и не требовали температуры (кроме образования гомогенной фазы) и предварительной химической подготовки (удаление воды). В середине 1990-х годов считалось, что технологии химических измерений, применяемые в методе NIR, в равной степени подходят для ЯМР. Свойственная им линейность позволяет разрабатывать надежные калибровочные модели с применением многовариантных PLS. Для некоторых применений, таких как смазочные масла, спектр ^1H -NMR должен быть сопоставлен со свойствами ^{13}C Ароматичности, Парафинистости и Нафтенистости. На рисунке 2 мы представляем методику переноса модели в режим реального времени.

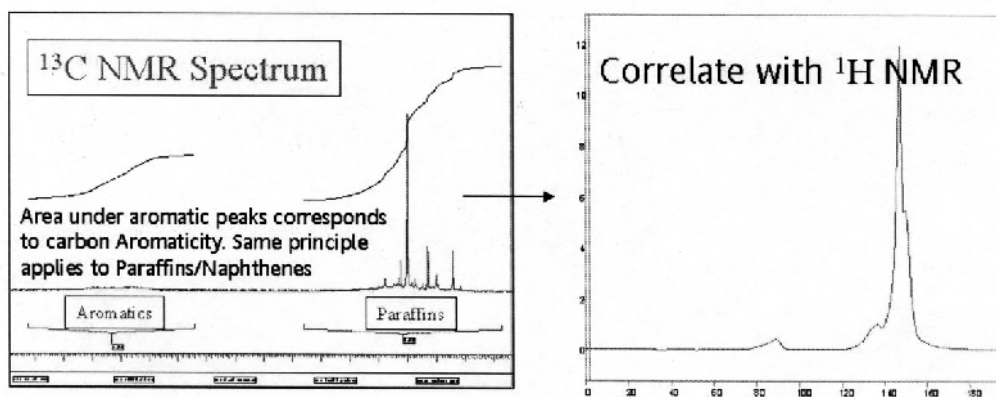


Рисунок 2: Перенос модели ^{13}C ЯМР к ^1H ЯМР.

Экспериментальная часть

Лабораторные эксперименты проводились со 116 образцами на нефтеперерабатывающем заводе в Ливорно (36 образцов вакуумного газойля, 34 образца парафинистого рафината с процесса переработки фурфурола и 46 образцов депарафинированной нефти). Полученные данные описывают деятельность всего нефтеперерабатывающего завода.

Спектр ^1H NMR был получен на спектрометре Foxboro Технологии ЯМР, работающем при 58.2 МГц. Это система "D"-типа, которая предпочтительна для высокотемпературного применения (до 120°C). Магнитная полость этой системы может вмещать 3/8" технологическую пробу, которая соответственно изолирует фронтальную часть магнитного полюса от температурного потока. Эта система оснащена технологическими пробами для различных температур, работающими в форсированных горячих воздушных потоках VT установки, что позволяет изучать вязкие материалы до 100°C.

Все спектры были получены при 85°C. Каждый спектр состоит из 8 в среднем 45° импульсов с 20-секундными интервалами.

Спектры ^{13}C ЯМР были получены на Varian VXR-300S спектрометре при резонансной частоте 75.2 МГц. Эти спектры были получены в соответствии с методикой ASTM D5292. Спектры ^{13}C были получены с применением в качестве раствора 50/50 раствор/образец смесей с CDCl_3 , содержащих 0.015M CrAcAc. Спектры также были получены при температуре 55°C для полного растворения парафинов и более тяжелых компонентов.

Воспроизводимость ASTM D5292 относится к параметру СА. В то же время, не существует опубликованных методов или графиков воспроизводимости, которые были бы пригодны для расчетов CN и CP, которые получают соответствующей обработкой алифатической области спектра ^{13}C ЯМР. В любом случае, воспроизводимость для ^{13}C ЯМР достигалась двухразовым пропуском отдельных образцов ароматического ряда и сравнением повторяемости полученных данных и расчетных параметров. Полученные значения воспроизводимости 1σ для СА, CP и CN составляют 0.3, 1.3 и 1.1 атомных % C соответственно.

Содержание СА, CP и CN также определялось расчетным методом согласно методике, сходной с ASTM D2140. Стандартный метод применим только к жидкому продукту, поэтому он был изменен введением коэффициента преломления и плотности при 20°C, экстраполированной из измерений, проведенных при более высоких температурах. Воспроизводимость ASTM D2140 неприменима.

Другие физико-химические свойства (такие как плотность, коэффициент преломления, вязкость...) были определены для тех же образцов согласно стандартной методике ASTM.

Результаты Химических измерений Регрессии методом Частичных Наименьших Квадратов (PLS) с полученными спектрами ^1H NMR были представлены с помощью

пакета программного обеспечения Galactic Industries PLS/IQ.

При моделировании СА, СР, CN также применялась расширенная база данных, полученная объединением базы данных образцов с нефтеперерабатывающего завода в Ливорно и ряда образцов сырья FCC, проанализированных аналогичным образом.

Результаты и Обсуждение

Начальной целью лабораторных экспериментов было выяснение точности метода D2140 в определении СА, CN и СР и получение возможности сопоставления полученных значений со спектрами ^1H ЯМР. Существует известная нелинейная связь между ароматичностью, определенной ^1H ЯМР (1), и ароматичностью, определенной ^{13}C ЯМР (2). В случае ^1H ЯМР упорядоченных интегральных данных анализатора Foxboro ЯМР, протонная ароматичность просто является суммой интегральных значений спектра от точки 30 до точки 60 (Рисунок 3).

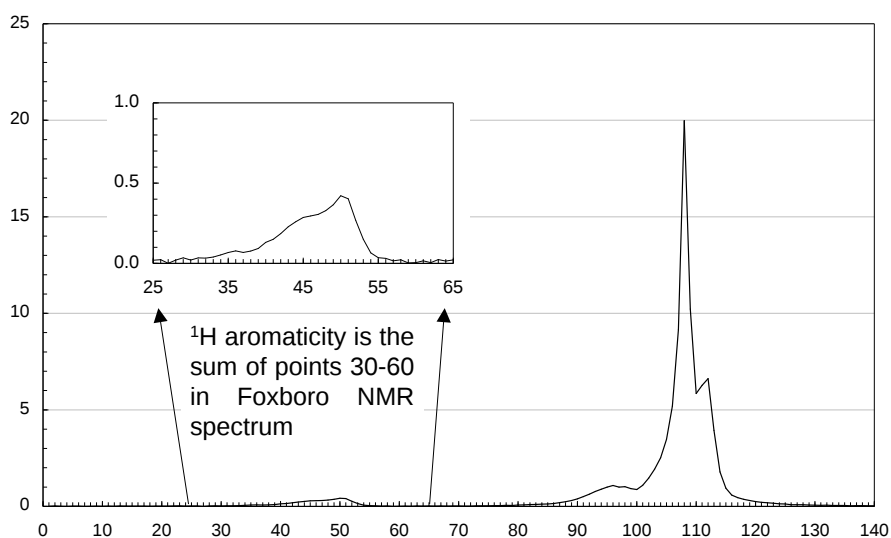


Рисунок 3: Область спектра ^1H NMR, которую необходимо суммировать для получения значения протонной ароматичности.

Эта зависимость (Рисунок 4) может быть использована для определения значений чисел ароматичности, полученных различными способами, и впервые была применена в 1994 году для автономного исследования сырьевых характеристик FCC.

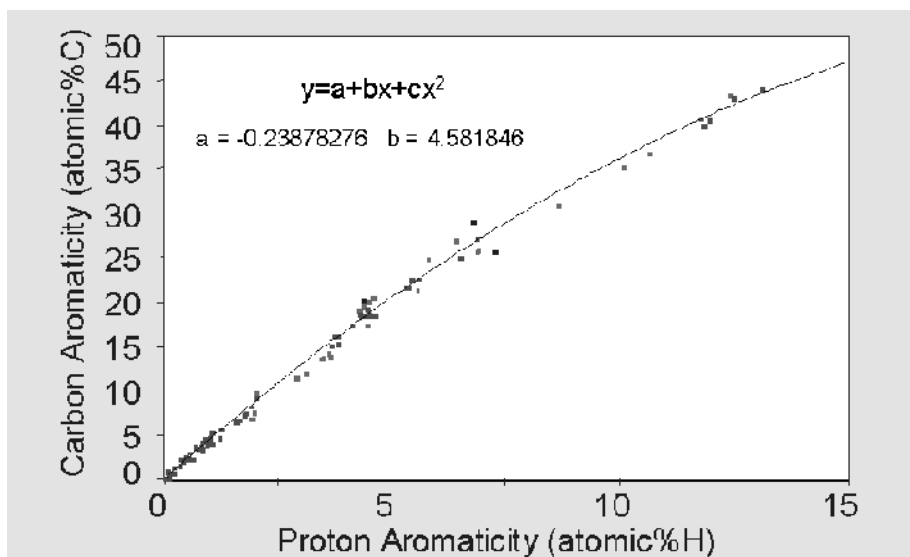


Рисунок 4: Эмпирическая зависимость между ^1H и ^{13}C ароматичностью (Cookson et al.).

При исследовании материалов наблюдалось, что ^1H ЯМР ароматичность, полученная из спектров ^1H ЯМР, находится в прямом соответствии с ожидаемой линейной зависимостью, в отличие от данных D2140, которые образуют две отдельные несвязанные группы, показывающие только высокую или только низкую ароматичность (Рисунок 5). Можно также ожидать, что такая же слабая связь будет распространяться на данные парафинистости и нефтенистости. Фактически, значения содержания CP и CN, полученные способами ^{13}C NMR и D2140, показывают слабую связь, в то же время график содержания CP для значений D2140 имеет постоянный высокий наклон, тогда как график содержания CN – постоянный низкий наклон по сравнению с D2140. На основании этих результатов было показано, что данные которые получены на нефтеперерабатывающем заводе с помощью D2140, не могут быть использованы для построения эффективной системы управления наряду с данными, полученными с помощью ^1H ЯМР.

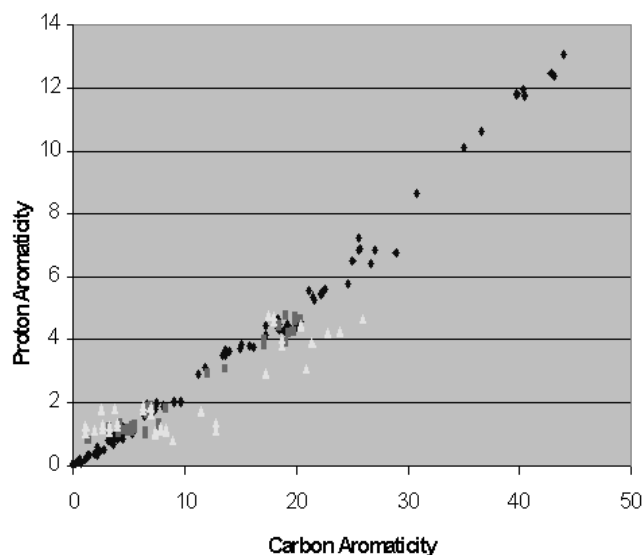


Рисунок 5: Сравнение Значений Ароматичности по Углероду, полученных по методикам ^{13}C ЯМР и D2140, со Значениями Ароматичности ^1H ЯМР (+ ^{13}C ЯМР расширенная база данных % ^{13}C ЯМР база данных нефтеперерабатывающего завода = D2140 база данных нефтеперерабатывающего завода).

Таблица 2 показывает суммарное моделирование, проведенное по спектрам, полученным при 95°C на установке Технологии ЯМР Foxboro “D-Magnet” в лаборатории.

Результаты моделирования значений Ароматичности, Парафинистости и Нафтенистости по Углероду относятся к расширенной базе данных образцов, включая сырье FCC, тогда как модели Коэффициента Преломления и Плотности применимы только к образцам нефтеперерабатывающего завода в Ливорно.

Таблица 2
Суммарное Моделирование.

Параметр	R2	SECV	Факторы	Количество Образцов
CA	0.978	0.85 %C	8	194
CP	0.965	1.64 %C	8	190
CN	0.965	1.20 %C	8	172
Коэффициент Преломления	0.989	0.0018	9	74
Плотность при 15°C	0.983	0.0034 Кг/л	9	78

Результат, полученный для каждого из параметров ^{13}C ЯМР, показан на Рисунках 2-4 в сравнении реальных и предполагаемых значений параметров.

Анализируя коэффициенты бета (предиктивный вектор модели PLS) для каждого из параметров СА, СР и CN (Рисунок 6), можно увидеть, что каждая модель имеет химический смысл. Коэффициенты СА показывают прочную взаимосвязь в ароматической и альфа-ароматической областях спектра, бета-коэффициенты СР показывают взаимосвязь преимущественно в алифатической области, а коэффициенты CN показывают прочную взаимосвязь в нафтеновой области спектра.

Можно видеть, что перекрестно проверенная стандартная погрешность модели PLS близка к воспроизводимости ^{13}C ЯМР измерений при 1σ , так что дальнейшее улучшение модели может быть достигнуто только путем повышения воспроизводимости ^{13}C ЯМР измерений.

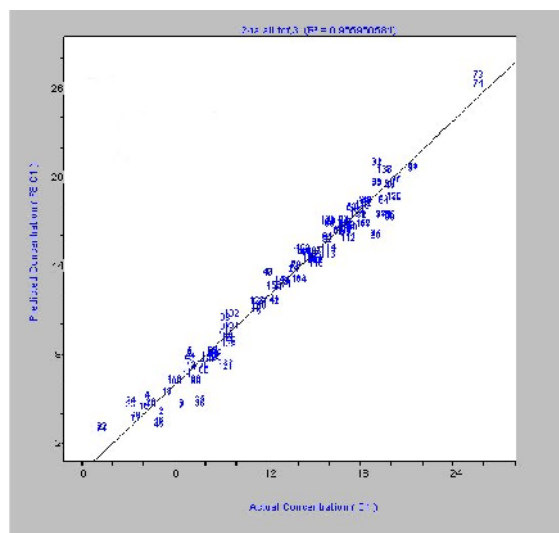


Рисунок 6: График Сопоставления Реальных и Предполагаемых Значений Ароматичности по Углероду (СА).

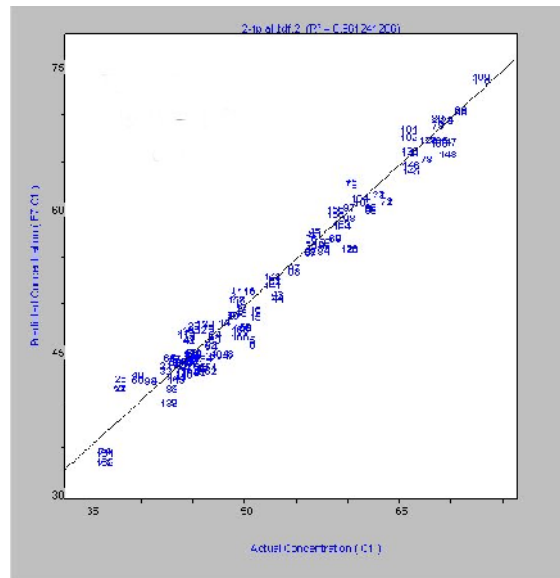


Рисунок 7: График Сопоставления Реальных и Предполагаемых Значений Парафинистости по Углероду (CP).

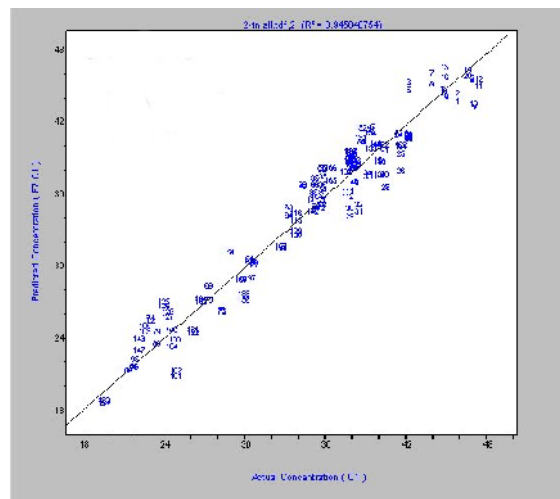


Рисунок 8: График Сопоставления Реальных и Предполагаемых Значений Нафтенистости по Углероду (CN).

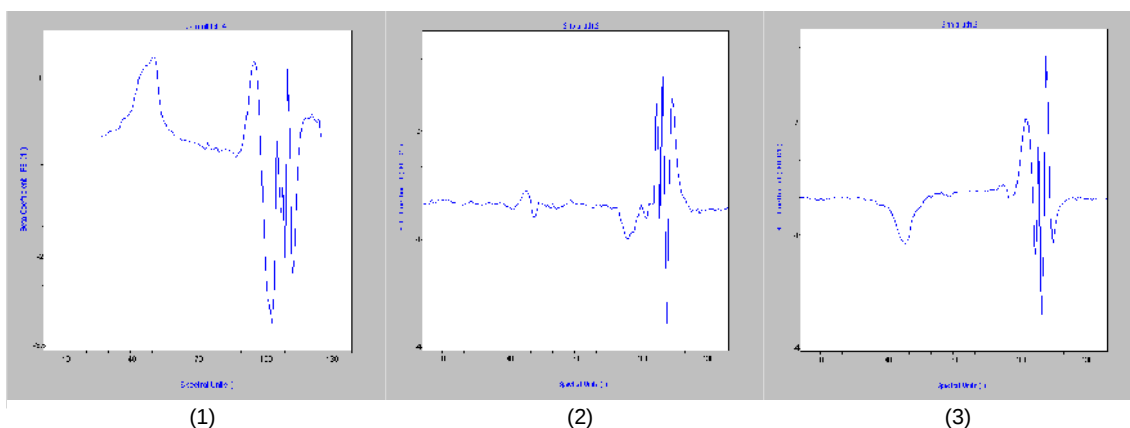


Рисунок 9: Коэффициенты Бета для Ароматичности (1), Парафинистости (2) and Нафтенистости (3) по Углероду.

На Рисунке 10 показаны результаты измерения Плотности на модели PLS. В этом случае погрешность модели выше по отношению к первичному методу воспроизводимости, но сравнима с погрешностью, которая обычно имеет место при применении других корреляционных технологий (FT-IR, Raman, Near-IR).

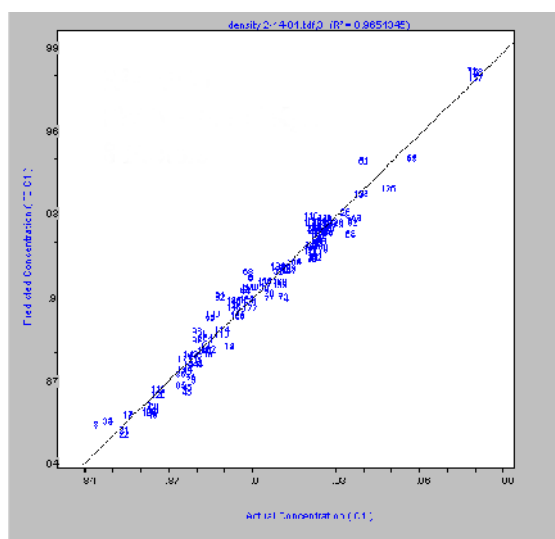
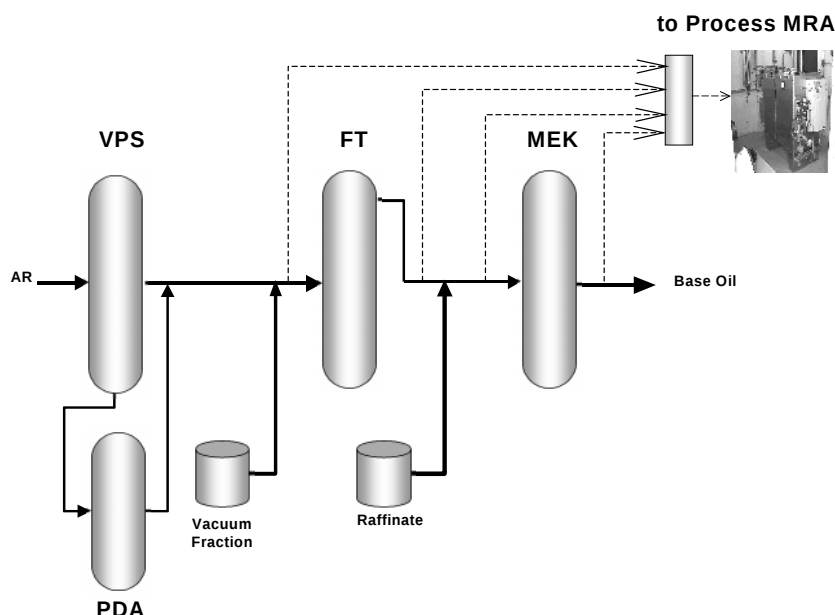


Рисунок 10: График Сопоставления Реальных и Предполагаемых Значений Плотности.

Промышленное Применение

Поточный анализатор MRA установлен на заводе смазочных материалов Нефтеперерабатывающего Комплекса в Ливорно, действующего на основе традиционных технологий. Поточное оборудование подсоединено к различным

На Рисунке 11 показаны точки пробоотбора на поточном анализаторе MRA, установленном на нефтеперерабатывающем заводе в Ливорно.



После ввода в эксплуатацию было проведено опробирование моделей, разработанных в лаборатории (оценка модели) для сопоставления результатов, полученных на поточном оборудовании и в лаборатории.

Когда нефтеперерабатывающий завод находится в действии, сразу проверить точность измерений на ^{13}C -ЯМР невозможно. Для того чтобы быть уверенными в том, что предполагаемые выходные данные PLS ароматичности по углероду ^{13}C правильны, мы можем применить эмпирическую зависимость между ^1H протонной ароматичностью (значение, которое может быть получено непосредственно из спектра Foxboro ЯМР ^1H , как было описано выше) и ароматичностью по углероду ^{13}C .

Так, во время работы ЯМР значение протонной ароматичности может быть определено и передано на DCS, где будет рассчитано значение “предполагаемой ароматичности по углероду”. Этим значением можно воспользоваться для подтверждения того, что поточные PLS модели выдают “правильное значение ароматичности по углероду”. Если два этих значения различаются более чем на X атомных % C (должно быть согласовано), предполагаемые значения будут считаться неверными. На начальной стадии построения модели зависимость между ароматичностью ^{13}C и поточной протонной ароматичностью будет разрабатываться параллельно моделям PLS.

Выборочная проверка этой системы может быть проведена с применением реального ^{13}C ЯМР анализа на оборудовании PNA по предварительно составленному графику.

Обработка & Очистка Образцов

В промышленном применении важным является обработка и очистка образцов. Последний обзор CPAC (Технологический Центр Аналитической Химии) показывает, что приблизительно 80% сбоев в работе анализаторов может быть отнесено к недостаточной обработке/очистке образцов. Следовательно, для любого поточного применения является важным, чтобы системе обработки образцов уделялось достаточно внимания на стадиях проектирования, установки и обслуживания.

Для темных образцов, таких как сырье для производства смазочных масел, неагрессивная технология ЯМР имеет ряд действенных преимуществ. С применением изолирующих проб образцы могут подвергаться анализу при повышенных температурах, с номинальным экранированием потока в 140 микрон для предотвращения повреждений седла клапана. Конфигурация действует как двойной блок и продувается для устранения рисков перекрестного загрязнения одного потока другим в случае повреждения отдельного клапана. Для этого была спроектирована и разработана шестипоточная система обработки образцов (Рисунок 12).



Рисунок 12: Система обработки образцов (фотография C-Tech, Schelle, Belgium).

Для надлежащего функционирования поточного анализатора необходимо принять во внимание две основные ключевые позиции: однородность образца и профилирование температур от потока к потоку.

Однородность образцов

Магнит ЯМР может быть настроен на работу с твердыми, жидкими или газообразными образцами, но важно вначале решить, какая фаза будет анализироваться. При анализе парафинистых образцов, подверженных осаждению парафинов, важно, чтобы температура была выше той, при которой эти осадки образуются. Если эта простая мера предосторожности не соблюдается, образующиеся твердые соединения могут вызвать искажение спектра или спектральные выбросы, как показано на Рисунке 13. На данном примере мы можем полагать, что введение образца в систему обработки должно проходить в области 80°C.

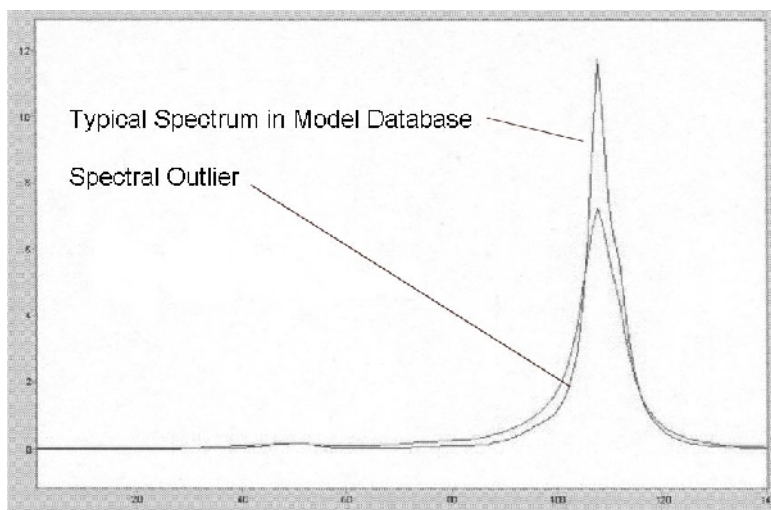


Рисунок 13: спектральные выбросы, вызванные осаждением парафинов.

Профилирование температур от потока к потоку

Сам по себе эксперимент ЯМР (для однородного образца), не зависит от температуры образца. Тем не менее, для устойчивой однородности силы поля важно контролировать изменения температуры при переходе от потока к потоку. На основании опыта, приобретенного при выпуске продукции 1997 года, мы установили, что стабильность температуры от потока к потоку должна находиться в пределах $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Действие поточного анализатора: первые результаты применения технологии в Ливорно.

Поточный анализатор обеспечивает каждому образцу, отобранному системой пробоотбора, полную базу данных его состава и физико-химических свойств, которая является его 'отпечатками пальцев'.

Прослеживая эти данные во времени, становятся возможными проведение точного мониторинга процессуальных изменений и быстрая наладка производственных условий завода в соответствии с оптимизацией выхода и спецификации продуктов.

В качестве примера на Рисунке 14 показан мониторинг состава во время типичной перемены подаваемого сырья, проведенный поточным анализатором ЯМР.

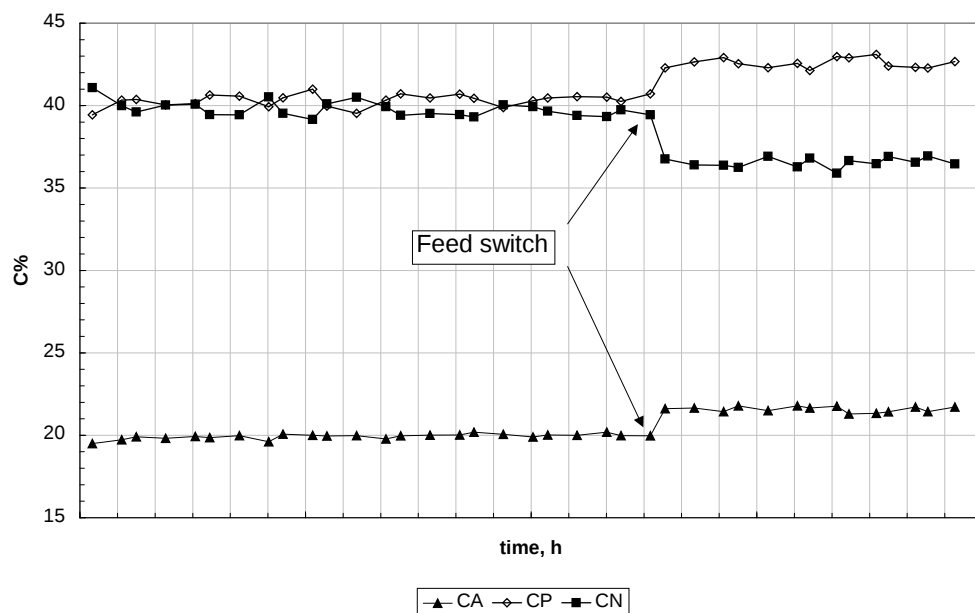


Рисунок 14: Мониторинг состава сырья.

Рассматривая график, построенный для каждого анализируемого сырьевого образца, на каждой из линий, описывающих параметры состава, наблюдается стандартное отклонение, значение которого определено в ходе лабораторных экспериментов.

Рисунок 15 показывает протекание процесса экстракции рафината после замены сырья.

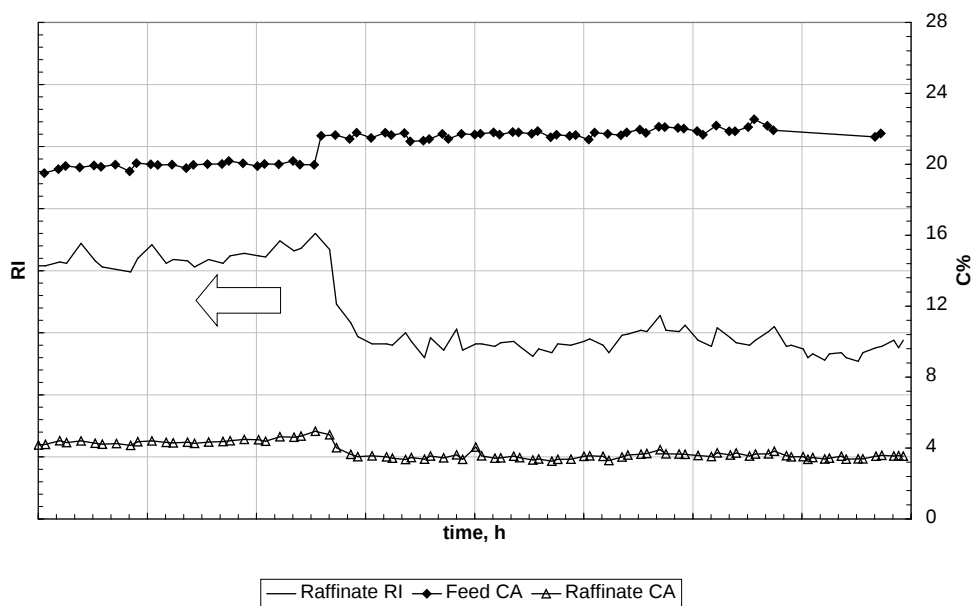


Рисунок 15: Мониторинг процесса экстракции.

Выводы

На основании полученных результатов мы можем сделать вывод, что Технология ЯМР представляет собой полезное средство улучшения системы управления заводом смазочных материалов, так как она позволяет изменять производственные условия в режиме реального времени, когда существует необходимость в изменении состава сырья или качества продукта.

Благодарность

Ренато Мичетти и Синтии Пассерини за технический вклад на стадиях разработки и промышленного применения.

Тони Ван Пуьенброк за консультации в области Обработки и Очистки Образцов.

Ссылки

- (1) "Establishing Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples by Proton-NMR & Multiple Linear Regression (MLR) Analysis", G.S. Kapur, A. Ecker, and R. Meusinger, **Energy & Fuels**, 15, p 943-948 (2001).
- (2) "A Novel Semi-Empirical Relationship Between Aromaticities Measured from ^1H and ^{13}C NMR Spectra", David J. Cookson, C. Paul Lloyd, and Brian E. Smith, **Fuel**, 65, p 1247-1253 (1986).



MODCON SYSTEMS LTD.

Leaders in Analysis, Measurement and Automation



Headquarters: P.O.Box 24121 Akko 2202 Israel, Tel: (9724)9553955, Fax (9724)9553956

E-mail: sales@modcon-systems.com www.modcon-systems.com

Azerbaijan: (99412)4189859 **UK:** (44207)5043626 **USA:** (1917) 5916880 **Russia:**(7495)9891840