

Вниманию читателей предлагается подборка статей по материалам Второй Всероссийской конференции «Метрология и стандартизация нефтегазовой отрасли— 2012», которая также была посвящена 170-летию со дня основания ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и проходила с 3 по 5 октября 2012 года в Санкт-Петербурге.

В предлагаемых статьях освещаются нормативные аспекты метрологического обеспечения производства, состояние нормативно-методической базы измерительных технологий, используемых в нефтегазовой отрасли; формирование единой национальной системы аккредитации, порядок аккредитации на право поверки средств измерений; процедуры проведения межлабораторных сравнительных испытаний и поверки средств измерений; рассматриваются системы измерения параметров качества нефти, метрологическое (лабораторное) оборудование; аттестация методик выполнения измерений, отбора и подготовки проб нефти к анализу в химико-аналитических лабораториях, рекомендации по проведению измерений содержания химических и механических примесей в нефти и их влияние на метрологические характеристики средств измерений; типовые программы и методики аттестации аппаратуры; выбор газоаналитического оборудования; вопросы обеспечения технической и экологической безопасности.

681.2.089

Современная практика и проблемы применения промышленных и лабораторных спектрофотометрических анализаторов физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов

А. Б. КОПЫЛЬЦОВА, Б. П. ТАРАСОВ, О. В. КЛИМ

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева,
С.-Петербург, Россия, e-mail: kab@b10.vniim.ru*

Рассмотрены вопросы применения инфракрасных анализаторов в ближней и средней инфракрасных областях для оценки показателей качества нефти и нефтепродуктов. Проведено сравнение метрологических характеристик этих анализаторов и аппаратуры, работающей по традиционным методикам измерений. Рассмотрены вопросы сертификации указанных анализаторов и предложены пути решения проблем их метрологического обеспечения.

Ключевые слова: инфракрасные анализаторы, показатели качества нефти и нефтепродуктов.

The problems of application of IR-analyzers for crude oil and oil products quality coefficients control are considered. The comparison of metrological characteristics of IR-analyzers and traditional measuring methods is carried out. The problems of IR-analyzers certification are considered and the ways of metrological assurance problem solution are suggested.

Key words: IR-analyzers, oil and oil products quality coefficients.

Всего 20 лет назад произошла революция в области аналитической химии применительно к самым разнообразным материалам. Ее первым этапом стало развитие математической теории многопараметрических нелинейных корреляций, созданной примерно в 80-е годы XX века, практическое приложение которой стало возможным только с появлением в начале XXI века мощных промышленных компьютеров, вторым — разработка приборов инфракрасной (ИК)

спектроскопии в ближней и средней областях ИК-диапазона.

Такие анализаторы в ближней ИК-области (НИР-анализаторы) стали применять для контроля качества самых разнообразных материалов и совершенно далеких от ИК-спектроскопии показателей. Например, в области нефтепереработки и нефтехимии с их помощью контролировали октановое число (ОЧ) бензина или цетановое число (ЦЧ) дизельно-

го топлива, а также множество других показателей качества вплоть до фракционного состава.

Рассмотрим, какую связь можно найти между степенью сжатия бензина на одноцилиндровом двигателе и ИК-спектром бензина. Очень опосредованную и далекую связь можно проследить по составу смесей. Хроматографическим методом определяют их компонентный состав, каждый компонент имеет свой пик. При этом неудачей окончились попытки сделать октанометр из хроматографа. В то же время массив поглощения бензина в ИК-спектре, на котором нет пиков отдельных соединений (все CH_2 - или CH_3 -группы имеют один и тот же пик поглощения), стал более информативным, чем четкая хроматограмма. Объяснить это можно в рамках теории многопараметрических нелинейных корреляций, которая сформировала образ ОЧ подобно тому, как наш мозг формирует образ запаха из сигналов рецепторов от отдельных веществ. Сложная математическая модель позволила распознавать образы топлив с разными ОЧ, фракционным составом и т. д., не говоря уже о таких относительно простых задачах, как определение оксигенатов, ароматических углеводородов, бензола и др. Это и составило суть революции в аналитической химии: очень быстро и на типовой технике стало возможным определять множество показателей качества, примерный перечень которых приведен в табл. 1. Здесь и далее MON, RON — октановые числа по моторному и исследовательскому методам, соответственно.

Актуальность проблемы качества топлив обусловлена, с одной стороны, значительным увеличением мирового производства и потребления углеводородных топлив в конце XX — начале XXI века, повышением требований к качеству моторных топлив и экологической нагрузке предприятий топливно-энергетического (ТЭК) и нефтехимического комплексов на окружающую среду, с другой — созданием новых компьютеризированных поколений аналитических приборов, автоматизированных систем управления технологическим процессом (АСУ ТП) и других систем на основе АСУ. Таким образом, появились специфические информационные технологии ТЭК, призванные обеспечивать выпуск, транспортировку и потребление высококачественных нефтепродуктов при соблюдении правил энергосбережения, технологической, взрывопожарной и экологической безопасности. Принятые Правительством Российской Федерации техниче-

ские регламенты стимулируют нефтяные компании выпускать высокооктановые и низкосернистые моторные топлива, для чего практически во всех крупных вертикально интегрированных нефтяных компаниях реконструируют производство и внедряют АСУ ТП с применением поточных анализаторов качества.

Оценка эффективности использования возможностей аналитической техники в проектах, реализованных за последние 3—5 лет, показывает, что четкого представления о том, как выбрать наиболее подходящее оборудование и достичь его максимальной эффективности при решении конкретных технологических задач 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 ТЭК и пробелами в нормативно-технической базе. В настоящее время в России не существует рекомендательной нормативной документации по использованию поточных приборов и анализаторов, например, аналогичной стандартам [1, 2]. До сих пор детально не изучены специфические вопросы, связанные с метрологическими аспектами применения программного обеспечения спектрофотометрических анализаторов, активно внедряемых на нефтеперерабатывающих заводах в качестве средств оперативного технологического контроля при реализации проектов станций смешения бензинов, а также для установок первичной перегонки нефти, изомеризации и др.

Компании и институты, осуществляющие лицензирование и контроль технологических процессов и установок, рекомендуют проводить анализ основных физико-химических показателей нефтепродуктов (вязкости, плотности, фракционного состава, температуры вспышки, низкотемпературных свойств и др.) только при помощи специализированных анализаторов. Это связано со следующими обстоятельствами:

при измерениях указанных показателей нестандартными и не внесенными в технические условия на нефтепродукты методами (например, с применением спектрофотометрических ИК-анализаторов) невозможно обеспечить требуемую для технологического контроля точность измерений и на практике в области нефтепереработки этот метод не применяют;

Таблица 1

Перечень показателей качества, определяемых с использованием НИР-анализатора

Продукт	Показатель
Кислоты H_2SO_4 , HF, HCL, HNO_3 , NaOH, NaCl	Концентрация
Сырая нефть и масла	Содержание серы, воды, асфальтенов, парафинов, метанола, ароматических углеводородов, олефинов; дисциляция; плотность; плотность, API; вязкость; давление паров; точки замерзания и помутнения; анилиновая точка; температура застывания; зольность
Сточные и оборотные воды	Содержание воды, метанола
Нефтепродукты	MON, RON; дисциляция; содержание ароматических углеводородов, олефинов, бензола, оксигенатов, этанола, воды, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ); удельный вес; ЦЧ; цетановый индекс; плотность; вязкость; температуры замерзания, вспышки, помутнения, кристаллизации; предельная температура фильтруемости; давление насыщенных паров, цвет

при нахождении фракционного состава возникают большие погрешности при определении точек начала и конца кипения даже при использовании лабораторных аппаратов, работающих в соответствии со стандартом [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 подтверждено результатами их использования в мобильных лабораториях качества;

несмотря на такие преимущества измерений с использованием НИР-анализаторов, как непрерывность и многопоточность, рекомендуется проводить детальный анализ их метрологических характеристик, чтобы установить целесообразность применения для технологического контроля;

использование ИК-анализаторов как средств технологического контроля рекомендуется при определении MON и RON, однако и в этом случае требуется детально учитывать возможности конкретных моделей анализаторов.

Абсолютное большинство стандартных методов измерений (МИ) показателей качества нефти и нефтепродуктов

являются методиками испытаний, в которых нормируются только случайные составляющие погрешности — повторяемость (сходимость) r и воспроизводимость R . Средства метрологического обеспечения этих МИ в России — государственные стандартные образцы (ГСО), предназначенные для аттестации и контроля погрешности (прецизионности). Нормированные метрологические характеристики ГСО — аттестованное значение и его погрешность (или расширенная стандартная неопределенность).

Измерительные модели для НИР-анализаторов строят на основании результатов измерений по стандартным МИ. Следовательно, с одной стороны, погрешность измерений показателя НИР-анализатором не может быть меньше удвоенной погрешности стандартной МИ этого показателя. С другой стороны, существует объективная необходимость (ожидание пользователей), обусловленная требованиями эффективного контроля технологических процессов, получать результаты измерений с большей точностью и быстрее, чем это возможно при лабораторном контроле. В табл. 2 сопоставлены метрологические характеристики МИ, ГСО и ожи-

Таблица 2

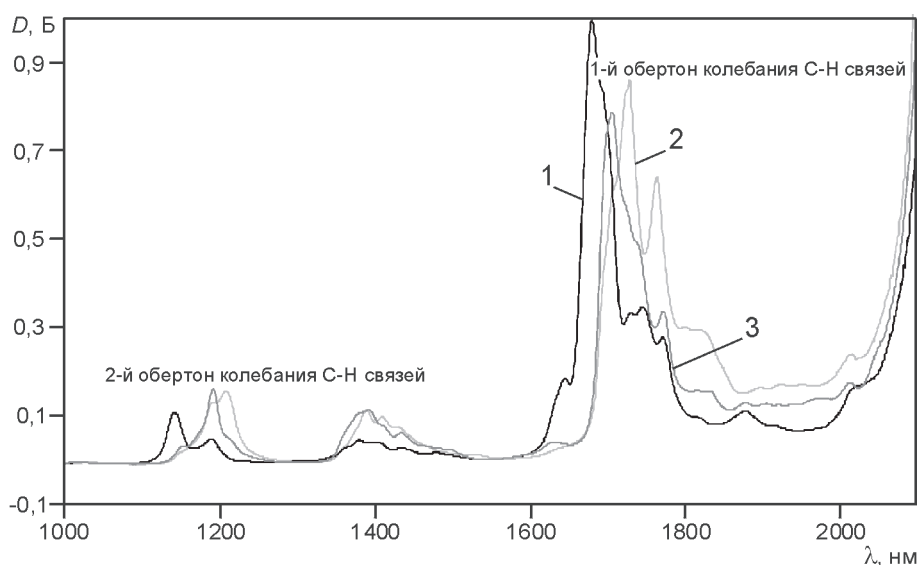
Сравнительные данные по метрологическим характеристикам МИ, ГСО и ожидаемым значениям показателей при применении НИР-анализатора

Показатель	МИ	Нормированные составляющие погрешности МИ	ГСО	Нормируемая абсолютная погрешность аттестованного значения ГСО	Ожидаемая погрешность измерений показателей, определяемых НИР-анализатором
MON	[4]	$r = 0,5, R = 1,6$ ед. ОЧ	8519—2004, 8520—2004	$\pm 0,2$	Не более 0,1
	[6]	в диапазоне 80—90: $r = 0,2, R = 0,8$; в диапазоне 102—103: $r = 0,6, R = 2,0$ ед. ОЧ			
RON	[5]	$r = 0,5, R = 1,0$ ед. ОЧ		$\pm 0,2$	Не более 0,1
	[7]	в диапазоне 90—100: $r = 0,2, R = 0,7$ ед. ОЧ			
ЦЧ	[8]	$r = 1,5, R = 2,0$ ед. ЦЧ	8931—2008, 8932—2008	$\pm 0,3$	Не более 0,1
	[9]	$r = 0,8...1,0, R = 2,8...4,8$ ед. ЦЧ			
Фракционный состав	[3]	1 — 2,5 °C	ФС-Х 7947—200, 7948—200, 7949—200; ФС-ВНИИМ-Х 9610—2010, 9611—2010, 9612—2010	1,3—2,0 °C	Не более 0,2—0,5 °C
Температура застывания	[10]	$r = 3$ °C, $R = 6$ °C	4946, 8357	0,7—1,5 °C	Не более 0,1 °C

Таблица 3

Сравнение аналитических возможностей спектрофотометрических анализаторов различного типа

ТИП анализатора	Спектральный диапазон, нм, наложение полос поглощения	Обертон колебательного поглощения	Возможности передачи оптического сигнала по оптоволокну на расстояние, м	Степень корреляции с физико-химическими показателями
FTIR	1700 — 4000; нет	Основной	До 50	Высокая
НИР	900 — 2200; незначительное	2-й обертон (в 2,7 раза слабее основного)	До 200	Высокая, средняя
VIS	800 — 1100; значительное	3-й обертон (в 7,3 раза слабее основного)	До 2000	Низкая



Зависимость оптической плотности D на различных участках длин волн λ для различных углеводородов: 1 — толуол; 2 — н-Октан; 3 — изооктан

даемые пользователями при применении НИР-анализаторов по некоторым показателям качества.

Из таблицы следует, что ожидания пользователей завышены относительно возможностей имеющейся методической и метрологической базы. Данные рассмотрены только по нескольким показателям, но по остальным показателям ситуация аналогичная.

Успешно применяемыми в мировой практике и рекомендованными фирмой UOP для процессов риформинга, смешивания (установки смешения бензинов и дизельного топлива) и других процессов являются работающие в средней ИК-области ИК-анализаторы с фурье-преобразованием (FTIR-анализаторы, 1700 — 4000 нм) типа SmartSystem HSS фирмы AIT (США). В ближней ИК-области (800 — 1700 нм) используют НИР-анализаторы, например M412, фирмы Guided Wave (США), MATRIX-F фирмы BRUKER (Германия), использующие 2-й колебательный обертон ν_1 ($\nu_1 = 2\nu_0$, где ν_0 — частота основного колебания молекулы), обеспечивающий точность измерений ОЧ не менее 0,2 — 0,5 ед. в зависимости от условий калибровки.

Работающие в узкой граничной области видимого излучения ИК-анализаторы (VIS-анализаторы, 800 — 1000 нм), например, Veacon 3000 фирмы Modcon Systems (Израиль), гораздо менее информативны с точки зрения получения спектральных дан-

ных, так как используют почти в 10 раз более слабый сигнал 3-го обертона колебаний молекул (частоту $\nu_2 = 3\nu_0$). С учетом узкого спектрального диапазона это приводит к наложению данных и потере информации, ограничению возможностей для калибровки анализатора.

Результаты сравнительного анализа возможностей спектрофотометрических анализаторов различного типа пред-

Таблица 4

Характеристики лабораторных НИР-анализаторов

Название анализатора (номер в Госреестре)	Тип спектрометра	Определяемый показатель качества	Нормируемая метрологическая характеристика	Средство поверки
Автоматический анализатор топлив EraSpec (№ 40717-11)	ИК-спектрометр с преобразованием Фурье; диапазон волновых чисел 400 — 7800 см^{-1}	Объемная доля бензола, эфиров, ароматических углеводородов	Относительная погрешность измерения $\pm 10\%$	Бензол, МТБЕ, о-Ксилол в гептане
Анализаторы топлив IROX (№ 17447-09)	ИК-спектрометр с преобразованием Фурье; диапазон волновых чисел 650 — 3700 см^{-1}	Массовая доля бензола, эфиров, ароматических углеводородов	Относительная погрешность измерения в диапазоне 0,3 — 3,0 % $\pm 20\%$; в диапазоне свыше 3,0 % $\pm 10\%$	Бензол, МТБЕ, о-Ксилол в уайт-спирите или другом растворителе
Анализаторы топлив многофункциональные PetroSpec (№ 40783-09)	ИК-спектрометр в средней ИК-области (FTIR)	Объемная доля бензола, МТБЕ, ароматических углеводородов, олефинов, этанола	Относительная погрешность измерения $\pm (5...15)\%$ в зависимости от компонента	Бензол, МТБЕ, о-Ксилол в гептане
Анализаторы бензина Model 412 (№ 29442-05)	ИК-спектрометр в ближней ИК-области (НИР)	Объемная доля ароматических углеводородов, MON, RON	Абсолютная погрешность при измерении ОЧ ± 2 ед.; относительная погрешность при измерении содержания ароматических углеводородов $\pm 5\%$	ГСО 8143—2002 состава и детонационной стойкости бензина
Анализаторы октанового/цетанового числа ZX-101C, ZX-101XL, ZX-440XL (№ 46587-11)	ИК-спектрометр в средней ИК-области (FTIR) в диапазоне длин волн 2,7 — 15,4 мкм	MON, RON, ЦЧ	Абсолютная погрешность ± 2 ед.	ГСО 8518—04, 8519—04, 8520—04, 8886—07, 8577—04 детонационной стойкости бензина

Характеристики промышленных НИР-анализаторов

Название анализатора (номер в Госреестре)	Определяемый показатель качества	Нормируемая метрологическая характеристика	Средство поверки
Анализатор бензина GW 412 (№ 29445—05)	MON 74—96; RON 86—110; объемная доля ароматических углеводородов 0,1—60 %	Отклонение от аттестованного значения ГСО: MON и RON не более ± 2	ГСО 8143—2002 состава и детонационной стойкости бензина (C4)
Анализатор нефтепродуктов Veacon 2000 II	Диапазон длин волн 800—1100 нм*	Разрешающая способность не более 0,8 нм; R не более 0,02 нм; допускаемое расхождение показаний ОЧ по изооктану 0,3**	Изооктан эталонный [11]

* Другие определяемые показатели в таблице «Основных технических характеристик» не указаны, в то время как в разделе «Назначение и область применения» упоминается ОЧ, фракционный состав и т. д.

** Погрешность, связанная с показателями нефтепродуктов, определена только для чистого изооктана.

ставлены в табл. 3, на рисунке приведены ИК-спектры некоторых углеводородов на разных участках.

Проблемы метрологического обеспечения анализаторов. Бурное развитие и успешное применение на практике описанной выше методики анализа породило ряд мифов. Например, что точность определения ОЧ на НИР-анализаторах выше, чем на традиционной моторной установке, но косвенный метод не может быть точнее референтного. Причина в некорректном использовании определений — точность определения ОЧ и точность отслеживания тенденции изменения ОЧ — это разные метрологические характеристики. В первом случае новый метод явно уступает традиционному, во втором — сильно превосходит.

Развитие технологий измерений сопровождалось параллельным развитием несанкционированного вмешательства в процесс анализа, направленного на искажение информации о количестве и качестве измеряемого продукта. Это и породило главную проблему контроля метрологических характеристик таких анализаторов, так как традиционный подход оказался недостаточным. Существующая практика сертификации как портативных, так и промышленных спектрофотометрических анализаторов не отражает в полной мере их реальные возможности. Характеристики лабораторных и промышленных НИР-анализаторов (в соответствии с описанием типа по Госреестру СИ РФ) представлены в табл. 4, 5.

Новый подход к сертификации ИК-анализаторов только формируется. Его описание сложно, как и метрологическое описание процесса распознавания человеком запаха или знакомого лица в толпе. В этой связи представляется актуальным следующее: провести научно-методическое исследование вопросов эффективности практического применения промышленных и лабораторных анализаторов на предприятиях ТЭК и выработать рекомендации по внедрению такой аналитической техники и информационных техноло-

гий; разработать специализированные методики измерений на основе калибровочных баз заказчика; изучить возможности создания эталонной установки на базе лабораторного НИР- или FTIR-спектрофотометра.

Л и т е р а т у р а

1. **API 551 (1993).** Process Measurement Instrumentation.
2. **API 555 (2001).** Process Analyzers.
3. **ГОСТ 2177—99.** Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
4. **ГОСТ 511—82.** Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа.
5. **ГОСТ 8226—82.** Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа.
6. **ГОСТ Р 52946—2008.** Нефтепродукты. Определение детонационных характеристик моторных и авиационных топлив. Моторный метод.
7. **ГОСТ Р 52947—2008.** Нефтепродукты. Определение детонационных характеристик моторных топлив. Исследовательский метод.
8. **ГОСТ 3122—67.** Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа.
9. **ГОСТ Р 52709—2007.** Топлива дизельные. Определение цетанового числа.
10. **ГОСТ 20287—91.** Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.
11. **ГОСТ 12433—83.** Изооктаны эталонные. Технические условия.
12. **Gunzler H., Gremlich H.-U.** IR Spectroscopy. An Introduction. Weinheim: Wiley-VHC, 2002.

Дата принятия 20.11.2012 г.