

核磁共振在中控分析中的应用

章连荣¹, 唐全红², 赵士鉴², 王巨龙², 胡凡²

(1. 中国石油化工股份有限公司九江分公司, 江西九江 332000;

2. 北京泓泰天诚科技有限公司, 北京 100102)

摘要: 介绍了 HontyeIRAS 系统的两种分析模式, 并通过九江石化的实际应用案例介绍这两种模式的具体应用效果和优势特点, 如何实现对原料油的智能快速分析, 并通过中央数据库与 laboratory information management system (LIMS)、manufacturing execution system (MES) 等系统实现数据共享, 同时为 advanced process control (APC)、real time optimization (RTO)、process industry modeling system (PIMS) & refinery and petrochemical modeling system (RPMS) 实现了计划优化、Orion&PS 调度优化和 pro-SIM 装置优化, 从而深化了核磁共振在中控分析中的应用。

关键词: 核磁共振; HontyeIRAS 系统; 优化应用

中图分类号: O657.2

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)04-0217-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.04.004

Application of Nuclear Magnetic Resonance Technique in Central Control Analysis

ZHANG Lian-rong¹, TANG Quan-hong², ZHAO Shi-jian², WANG Ju-long², HU Fan²

(1. China Petroleum Chemical Corporation, Jiujiang 332000, Jiangxi China;

2. Beijing Hong Tai Tian Cheng Technology Co. Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: Two analytical modes of HontyeIRAS System, and the specific application effect and advantages of these two modes are introduced through the practical application case of Jiujiang Sinopec to achieve intelligent and rapid analysis of raw oil. Through the central database and laboratory information management system (LIMS), manufacturing execution system (MES) and other systems to realize data sharing. Meanwhile, advanced process control (APC), real time optimization (RTO), process industry modeling system (PIMS) & refinery and petrochemical modeling system (RPMS) planning Optimization, Orion & PS scheduling Optimization and pro-sim device Optimization are also proposed to deepen the application of nuclear magnetic resonance technique in the central-control analysis.

Key words: nuclear magnetic resonance; HontyeIRAS System; optimization application

核磁共振(NMR)技术始于 20 世纪 50 年代, 随着近六十年的发展, 经过几次重大的变革, 从永久磁铁到超导磁铁的研究, 从一维谱图到二维、多维谱图的研究, 从液体核磁到固体核磁的开发, 从 50 M 到 100 M 再到 1 T 技术的变革, 最终使 NMR 技术有了质的飞跃发展^[1-2]。

作为一种非接触式、分子结构测量技术, 核磁共

振技术从早期的只集中于¹H 谱, 发展到如今¹³C、³¹P、¹⁹F、²⁹Si、¹⁵N 谱等谱图, 从早期的只应用于医学领域扩展到石油化工、化学合成、生物分析、食品分析等领域范围^[3]。

而在石油化工领域, 核磁共振技术主要是集中在原油评价、在线控制、中间产品和装置进料的监测和产品物性测量^[4], 已成为当下石油化工领域分析

表征的一种重要的研究手段。目前在炼化企业实际分析化验中几乎覆盖了全部一次、二次加工装置原料和产品的分析。

在石化领域,核磁因其不破坏被测样品的内部结构,作为一种无损检测技术,具有以下众多优势特点:(1)数据准确性高。核磁分析属于原子层面技术,是直接测量样品的微观结构信息,利用微观结构与宏观特性的对应关系,直接反应样品的属性;NMR 波谱信号与样品的结构组成、浓度成——对关系,不受样品的环境属性和光学特性影响,信号位置反映样品的结构,信号强度反映样品浓度,不同结构的样品信号不会叠加;(2)建模工作量小、周期短。一般核磁分析技术在建立物性分析模型时,只需 15~20 组样品及对应的实验室分析数据即可建立好相应的物性分析模型,并且在建模数据围度范围内可达到较高的准确性;(3)稳定性好,抗干扰能力强。建立在 NMR 波谱基础上的化学计量学模型适应性强,工作能力高,维护量低,项目启动后投用快。而且核磁分析技术是一种非介入性分析技术,工作原理先进,为不透明样品、无法用光学技术进行分析的样品和高粘度的样品分析提供了一种新的技术解决方案;(4)分析项目多、范围广。NMR 分析技术可分析的项目较多、范围较广,一般来说,只要与结构相关的物性参数都可以利用 NMR 技术进行分析,即使对不透光、粘稠和含水介质如原油中水含量、残碳、金属 Ni 含量、V 含量等物性,也可利用 NMR 分析技术获得稳定可靠的准确分析结果;(5)分析速度快,操作简单。利用 NMR 分析仪对样品进行分析时,根据样品特性,完成一个样品分析的时间在 2~3 min 左右,随后即可得到扫描后谱图和物性分析结果。同时,整个操作过程及其简单,只需取 1~2 mL 左右样品加入核磁管内,而后将核磁管插入 NMR 分析仪中开始执行分析方案即可,无需委派相关的专业人员操作;(6)安全环保。在分析前,样品无需采用任何预处理(不像其它分析手段,需采用一些有毒试剂如甲苯、丙酮等进行一系列前期溶解,冲洗等操作),可直接放入仪器分析,并且在整个分析的过程中不会造成任何的污染,实现了绿色、健康、安全、环保的理念。

1 HontyeIRAS 系统组成

HontyeIRAS 系统组成分离线和在线两种模式。

1.1 离线模式

离线原料油物性快速评价系统由离线核磁分析仪、物性分析模型和原料油快评系统平台组成。

1.2 在线模式

在线原料油物性快速评价系统由在线核磁分析系统、物性分析模型和系统管理平台组成,其中在线核磁分析仪系统又包括预处理系统和 NMR 分析仪两部分,具体功能如下。

1.2.1 预处理系统

由多物料切换系统和恒温恒压系统组成,主要用于物料之间的切换,调整进入 NMR 系统的温度、压力,达到符合进核磁分析仪参数要求。

1.2.2 NMR 分析仪

NMR 分析仪用来扫描分析处于磁场中的样品,得到对应分析谱图,分为离线和在线两种。

1.2.3 物性分析模型

将谱图信息和物性数据采用一定的数学算法进行关联,得到的物性分析模型。

1.2.4 系统管理平台

系统管理平台是供客户管理和综合应用的快速评价平台。

整个系统和数据应用框架如图 1 所示^[5]。

2 离线分析和在线分析

2.1 离线分析过程

NMR 离线分析是一种实验室分析仪系统,可用于工业过程单元装置介质的分析,为工业过程生产的物料物性和化学组成提供非接触式实时监测和闭环控制。

分析过程:(1)确定磁场的稳定性。做样前,首先必须观察磁场的稳定性状况(前一天测样结束后会放入水样,对磁场进行连续测试),以确保符合样品测试要求;(2)样品装入核磁管。将所测样品摇匀后,使用一次性塑料滴管移取并加入到核磁管中,加入高度为核磁管高度的 1/3~1/2,装毕完成后,使用吸油纸将管外壁及管口残留样品擦拭干净,盖上核磁管帽,待测;(3)样品分析。分析前,停止水样测试,将待测样品放入核磁分析仪内,准备分析;(4)样品测试。分析软件提供了一系列的分析样品方案,在“选择方案”中,选择要执行的方案项,点击“执行方案”即可。一般样品分析需要 2~3 min;(5)快评分析。测样结束后,在原料油快评系统进行样品分析录入及归档审核等操作。注意事项:切记要

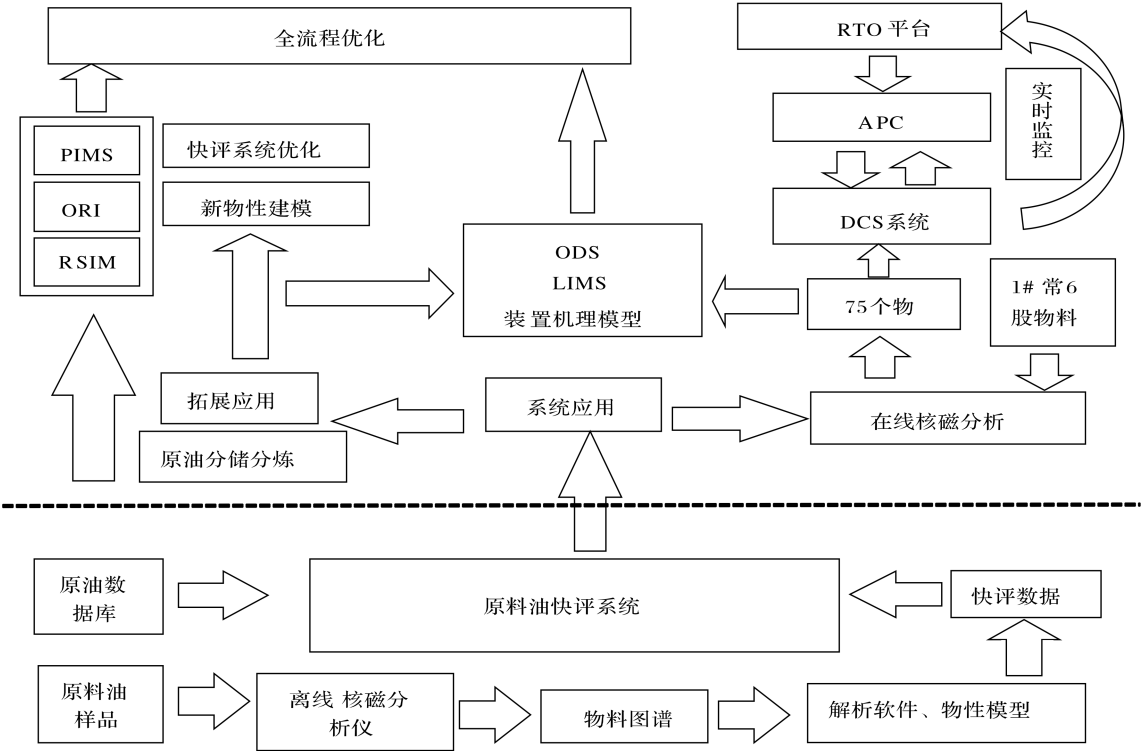


图 1 HontyeIRAS 系统应用平台
Fig. 1 HontyeIRAS system application platform

在下一样品开始分析前,将做完的样品在快评系统进行样品分析,然后再进行样品分析或审核等其他操作. 更换样品时,核磁管外壁要保持干净.

离线分析仪有 60 M&90 M 两种规格,具体型号分别为 Hontye.PNMR.L60I 和 Hontye.PNMR.L90I.

2.2 在线分析过程

在线分析仪是放置于装置现场的一套全自动分析系统,当过程物流流过分析仪器时,核磁系统能够检测到物流中物质化学成分的存在、组成和浓度,应用范围广,模型可靠、准确、实时记录分析结果.

分析过程:(1)多物料切换系统(MSS). 系统设置了 6 股不同的物流,成为一个单一的样品物流,物流之间的切换,由 NMR 分析仪系统软件自动控制. 从装置过来的多股物料,通过管道首先经过控温控压后通过滤系统将样品中一些杂质滤除后才能进入 MSS 系统. 注意事项:输送 NMR 的所有物流都必须是 100% 的液相. 流量应满足任何公共管线置换 4 次需要的体积量,且至少为 200 L/h. 最大输入温度不能高于 100 ℃,否则需冷却. 压力不得超 30 kg;(2)样品处理系统(SCS). 系统设计接入口样品温

度范围为 20~100 ℃ 之间,并将其调节至 20~100 ℃ 间任何选定温度点,温度波动 ± 5 ℃,具有所需要的恒定流量. 注意事项:由质量流量计控制仪表流量稳定在 100 L/h 附近. 压力不超 30 kg. 样品温度稳定在要求温度,波动 ± 5 ℃;(3)NMR 分析仪系统. 物料进入分析仪系统后,分析仪前后阀门即刻关闭,同时分析软件自动切换到该物料的程序文件,开始执行对管中的物料进行扫谱分析,6~8 min 后,分析完毕,前后阀门打开切换到下一股物料,用该物料对前一股物料进行冲洗等操作. 分析完的数据实时上传至 DCS 系统,以备装置生产人员实时查看数据,及时发现不合格样品后调控及运维各参数,保持生产上的稳定性、持续性. 注意事项:磁场的各参数的稳定性及温度和流量的控制.

在线分析仪有 60 M&90 M 两种规格,具体型号分别为 Hontye.PNMR.F60I 和 Hontye.PNMR.F90I.

3 应用实例

自 2015 年以来,九江石化引进了北京泓泰天诚科技有限公司自主研发的 HontyeIRAS 系统,采用

“1+2”模式(如表 1 所列),即一台 NMR 离线分析仪和两台 NMR 在线分析仪,对全厂 40 多股物料 600 多个物性进行快速智能分析,为生产优化提供了快速、准确、实时、全面的原料油物性基础数据.

表 1 九江石化“1+2”模式应用情况
Table 1 Jiujiang Sinopec one-two model application situation

序号	1	2	3
分析方式	NMR 离线分析	NMR 在线分析	NMR 在线分析
应用范围	全厂物料(包括:原油、汽油、煤油、柴油、蜡油、渣油等)	1#常减压装置 6 股物料(原油、初顶、常顶、常一线、常三线、减三线)	2#常减压装置 9 股物料(脱前/脱后原油、初顶、常顶、稳定、常一线、常二线、常三线、减二线、减三线)
分析物性	全厂 14 套装置,40 多股物料,600 多个物性	1#常减压装置 6 股物料 75 个物性	2#常减压装置 9 股物料 115 个物性
应用方向	减少化验人员工作量,降低化验成本,提高分析频次,支持全厂全流程优化基础数据需求	实时在线准确分析装置六股物料,为 RTO(实时优化)提供基础数据支撑,实现装置实时优化	实时在线准确分析装置多股物料,为 APC(先进过程控制)提供基础数据支撑,指导优化操作

4 结果与讨论

离线应用效果:(1)物料分析频次增加,极大程度减少了分析人员的工作量,提高了分析数据的实时性;(2)利于全厂全流程优化.对关键物料的物性进行实时分析和监控,让企业能够根据物性变化及时调整优化方案,从根本上实现全厂全流程优化;(3)试验成本大幅降低,离线分析仪可实现单个样品、单次分析、多组物性同时呈现的效果;(4)满足深度优化应用.满足了 advanced process control (APC)、real time optimization (RTO)、PIMS&RPMS

计划优化、Orion&PS 调度优化、prto-SIM 装置优化等离线优化的需要,在线应用效果如下.

4.1 实时在线监控原油性质,有利于装置及时优化参数

结合 RTO 项目需求,当前九江石化公司可以实时在线监控原油、初顶、常顶、常一线、常三线、减三线等 6 股物料的 75 个物性,供历史数据查询物性变化趋势(如图 2 所示).

由图 2 可知:通过在线核磁共振分析数据与实验室离线分析数据对比,在线和离线分析数据基本吻合,说明在线核磁共振分析数据能够准确地

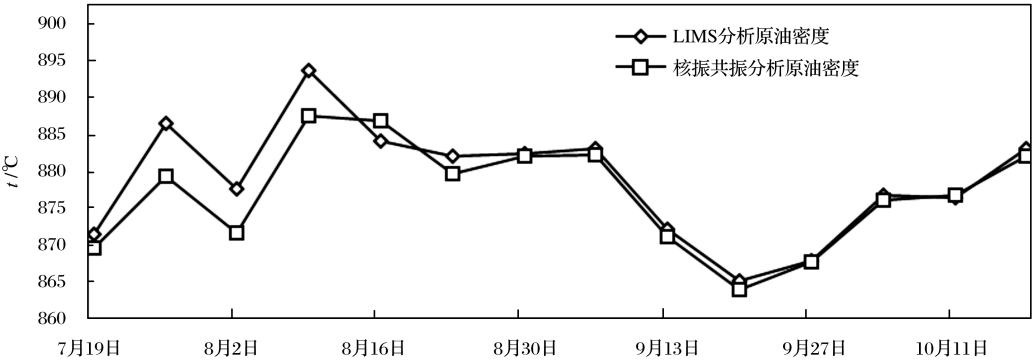


图 2 原油密度核磁共振在线分析与实验室分析数据对比图

Fig. 2 Contrast diagram of crude oil density based on NMR online analysis and experimental assay data

反映出原油的密度,能够及时指导后续操作的优化调整.

4.2 实时在线监控线性,有利于产品质量稳定控制

图 3、4 是在线核磁共振仪投入使用后,实时跟踪初顶油和常顶油终馏点的变化情况. 由图 3、4 可

知,在线核磁共振分析仪可以实时跟踪初顶油和常顶油终馏点的变化,并结合 APC,实时进行优化调整,加强对初顶油和常顶油的实时控制. 因此初顶油和常顶油终馏点的波动幅度明显下降,有利于装置产品的“卡边”控制和操作稳定运行.

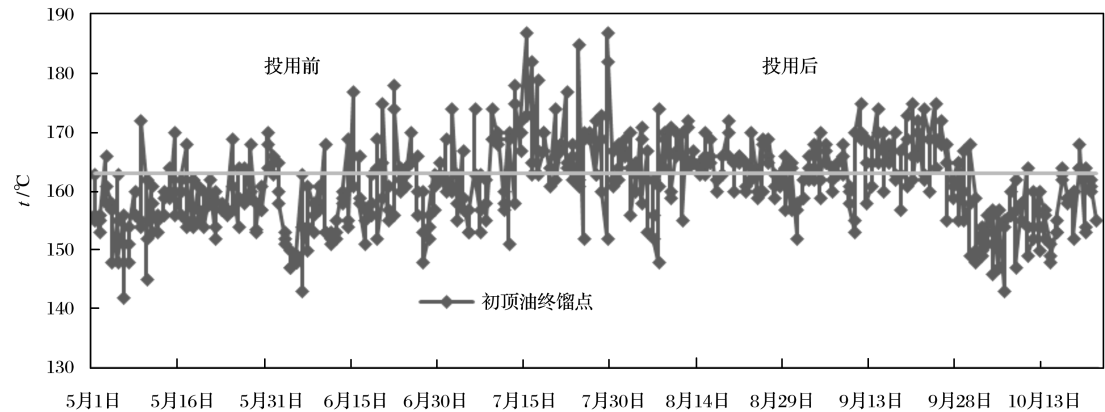


图 3 初顶油终馏点波动幅度情况
Fig. 3 Fluctuation situation of final boiling point of light gasoline

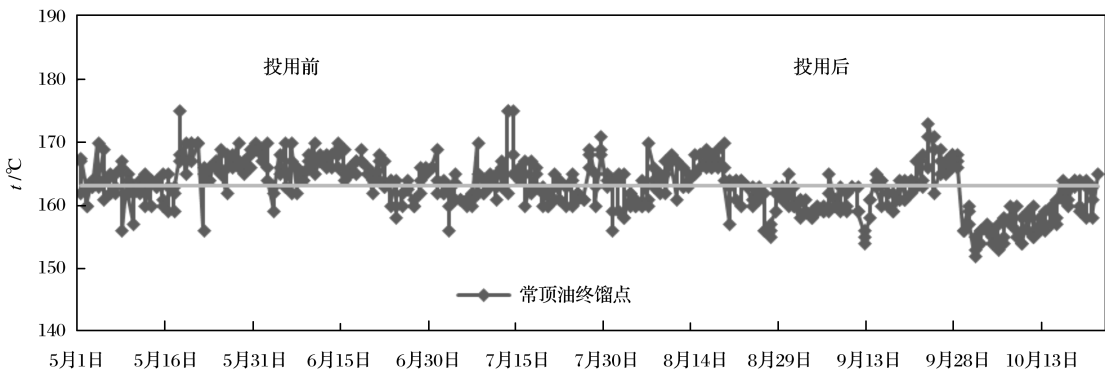


图 4 常顶油终馏点波动幅度情况
Fig. 4 Fluctuation situation of final boiling point of atmospheric gas oil

4.3 实时在线监控物料性质,有利于提高装置分离精度

图 5 为常顶油与常一线油重叠度变化情况. 由图 5 可知,核磁共振投用后,常顶油和常一线油的重叠度明显下降,油品实现了更好的物料分离,从而有效地提高了装置分馏塔各侧线的分离精度.

4.4 在线核磁共振与全流程优化关联应用

将基于核磁共振仪提供的快评数据,结合原油分子级数据库和原油分子组分拟合算法,获取进入

常减压装置混合原油的分子组成和分子物性,并将原油分子级表征的原油数据导入到基于实时优化平台的常减压装置机理模型,根据既定设置的优化目标,自动计算给出最优的操作点(优化变量设定值),经过通过稳态检测后,由实时优化平台将生成的优化操作点写到 RTO 专用实时数据库中,最后下达给 APC 控制器实施,打破优化层面与操作层面壁垒,达到装置智能化自动闭环操作,最终实现“原油到操作参数一体化优化集成”,如图 6 所示.

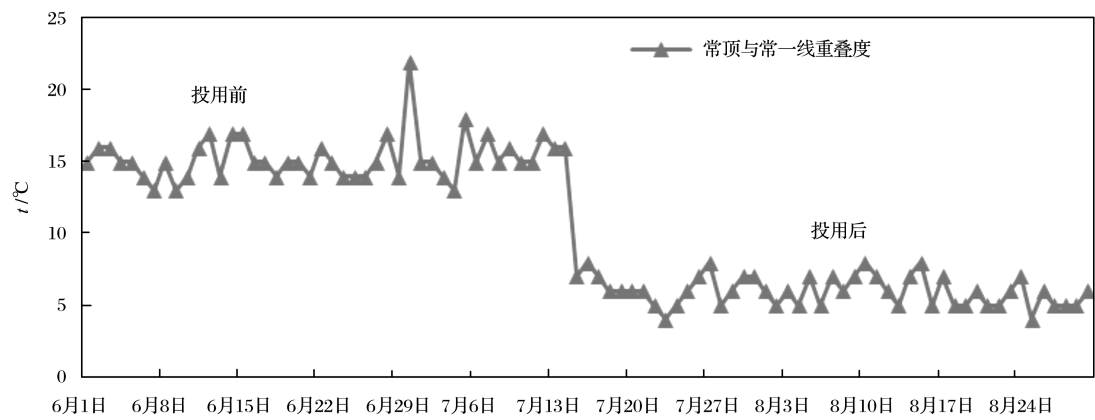


图 5 常顶油与常一线油重叠度变化情况
Fig. 5 Variation of overlapping degree of light gasoline and kerosene

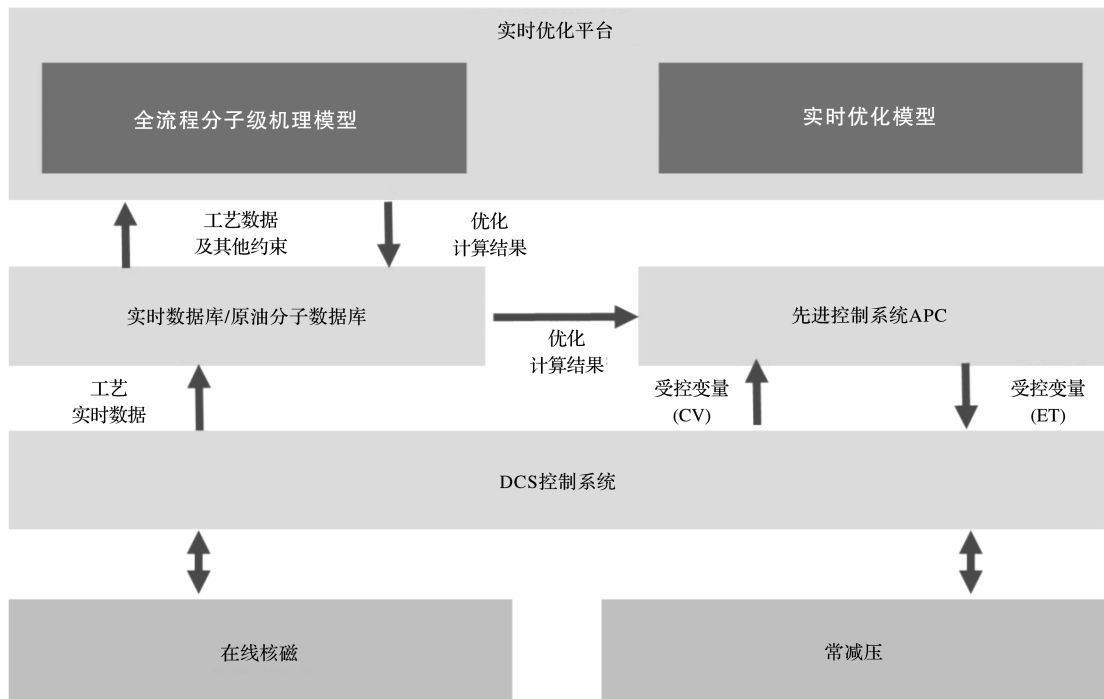


图 6 核磁在线分析数据与 APC、RTO、DCS 系统联动优化示意图

Fig. 6 Schematic diagram of coupled-optimization based on NMR online analysis data and APC, RTO, DCS systems

5 总结

经过长期的理论研究和实践应用,九江石化总结出 NMR 具有测量速度快、测量物流多、测量参数多、预处理简单、系统免维护、抗干扰能力强、模型准确性高和维护量低等特点. 采用 NMR 分析仪,提高了物料分析频次,增加了物料分析参数,减少了化验工作量,降低了分析成本. 同时,可以快速获取原料

油性质,支持格式转换和数据共享,与优化软件如 PIMS、RSIM 和 ORION 等一键导入,实现了全流程优化无缝衔接和闭环管理. 两套常减压装置实现在线分析,数据同步到 DCS,供操作人员实时监控装置生产,同时为 APC、RTO、装置机理模型、全流程优化提供实时分析数据,及时优化操作. 原料油可以快速分析,自动生成生产所需的快评日报,掌握原油及中间物料性质变化,实现了原油分储分炼以及全

厂加工方案的优化调整.

参考文献:

[1] 张丽君.核磁共振技术的进展[J].自然科学杂志, 2000,24(2):224-226.[ZHANG Li-jun. Advances in nuclear magnetic resonance technology[J]. Journal of Natural Science, 2000,24(2):224-226.]

[2] 王东云. 核磁共振技术及应用研究进展[J]. 科技信息, 2008, 25(9): 353-354. [WANG Dong-yun. Advances in nuclear magnetic resonance technology and applications[J]. Science and Technology Information, 2008, 25(9): 353-354.]

[3] 史全水.核磁共振技术及其应用[J].洛阳师范学校学报. 2006(2): 83~84. [SHI Quan-shui. Nuclear magnetic resonance technology and its application[J]. Journal of Luoyang Normal University, 2006(2):83~84.]

[4] 王京,黄蔚霞,王永峰. 核磁共振分析技术在石化领域中的应用[J].波谱学杂志, 2004, 21(4): 527-530.[WANG Jing, HUANG Wei-xia, WANG Yong-feng. Application of nuclear magnetic resonance analysis in petrochemical industry [J]. Journal of Spectroscopy,2004,21(4):527-530.]

[5] 王琤,唐全红,李舜,等. 新一代在线核磁共振分析仪在原油物性快速评价中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(10): 101-106.[WANG Zheng, TANG Quan-hong, LI Shun, et al. Application of a new generation of on-line NMR analyzer in rapid evaluation of oil properties[J]. Petroleum Refining and Chemical Engineering, 2017, 48(10): 101-106.]

声明

我部近日接到作者反映,有不法机构冒充我部编辑,将作者所投论文截留并收取审理费用. 在此郑重声明,我部在稿件审理阶段是不收取任何费用的,待收到录用通知和校对清样后,才会收取版面费,敬请广大作者周知!

投稿请登录我部官方网站(<http://www.fxcsjsyyq.net>) 进行,若有疑问,请拨打我部电话:(0931)4968280,13008723850.

《分析测试技术与仪器》编辑部
通讯地址:兰州市天水中路 18 号 中科院兰州化学物理研究所
邮政编码: 730000
E - mail: fxcs@licp.cas.cn
联 系 人: 张晓鸿