

L'analizzatore MRA on-line per migliorare le performance d'impianto

di Carlo Bozzini
e Alessandro Masiello

La forte competizione presente nell'industria di processo obbliga gli operatori del settore a ricercare soluzioni che possano sfruttare al massimo le potenzialità degli impianti sui quali operano. Invensys impiega le sue risorse cercando di fornire al cliente soluzioni altamente tecnologiche e di sicuro rendimento.

L'MRA è un analizzatore on-line capace di offrire tangibili vantaggi economici, oltre ad un valido supporto per la gestione e per il controllo del processo sul quale viene applicato, non solo nei laboratori di analisi e ricerca, ma anche su applicazioni impiantistiche di scala industriale, grazie alla realizzazione di un magnete permanente stabile.

La tecnica di analisi MRA (Magnetic Resonance Analyser) è stata sviluppata nel 1964 da un gruppo di ricerca costituito da docenti dell'Università di Stanford e dell'MIT negli Stati Uniti. Essa prese origine dagli studi effettuati sulla tecnologia radar sviluppata durante la seconda guerra mondiale, che costituisce molti degli attuali aspetti elettronici presenti oggi nello spettrometro MRA. Con gli ultimi sviluppi riguardanti l'avanzamento e il miglioramento della tecnologia dal punto di vista delle caratteristiche hardware, sia fisici sia chimici hanno cominciato ad applicare questa tecnologia a problemi riguardanti applicazioni nelle loro specifiche aree di interesse. Negli ultimi cinquant'anni la tecnica MRA si è sviluppata primariamente nel campo della spettroscopia applicata ai composti organici, di grande uso nel settore chimico per analizzare e determinare la struttura dettagliata dei composti sintetizzati.

Invensys, grazie alla sua esperienza e tecnologia, è riuscita nell'intento di sviluppare ed utilizzare la tecnica di analisi MRA non solo nei laboratori analisi e ricerca, dove inizialmente veniva utilizzata, ma anche su applicazioni impiantistiche di scala industriale, riuscendo a sviluppare e a perfezionare nel tempo una tecnica di analisi on-line di sicuro interesse per il cliente ed allo stesso tempo altamente efficace.

Cenni sul principio di funzionamento dell'MRA

L'applicazione di questa tecnica in impianti industriali è stata resa possibile grazie alla realizzazione di un magnete perma-

C. Bozzini, A. Masiello, APC-Invensys System Italia - Sesto San Giovanni (MI). alessandro.masiello@invensys.com

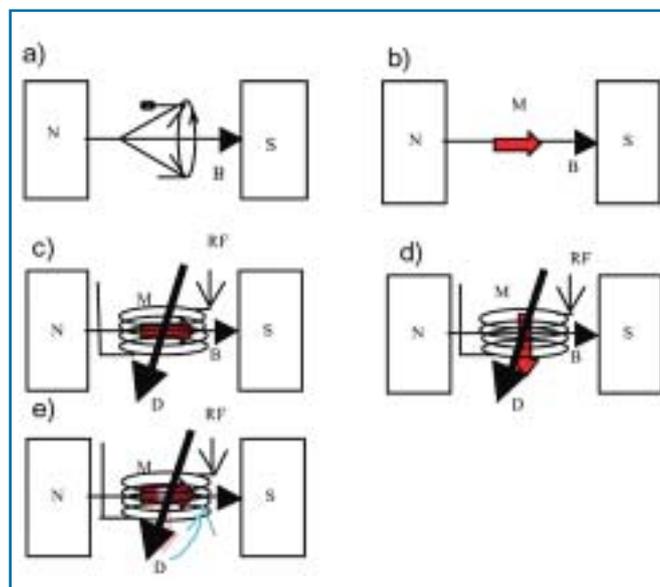


Figura 1 - Schematizzazione del principio di funzionamento dell'MRA

nente stabile che ha fornito la possibilità di sviluppare un analizzatore ad alta risoluzione in grado di effettuare un'analisi non intrusiva sul campione, al fine di ottenere uno spettro che rappresenti e fornisca in maniera univoca tutte le informazioni sulle proprietà chimico-fisiche dei componenti presenti in un determinato campione.

Il fenomeno fisico che ha sede nell'analizzatore MRA si basa sulle caratteristiche magnetiche possedute dai nuclei degli atomi, che possono essere utilizzate per determinare misure di grandezze correlate alle proprietà chimico-fisiche del campione. È noto che il nucleo di ogni atomo è costituito da protoni e neutroni. A scopo di semplificazione possiamo pensare ad ogni protone come ad una piccola barra magnetica con un polo sud ed un polo nord. Quando questa barra viene piazzata in un campo magnetico, il doppietto polo S-polo N, si allinea con il campo.

È altrettanto noto che gli atomi posseggono un loro livello energetico. A causa di questa energia essi sono sempre in movimento. Il particolare movimento generato in questo stato energetico è conosciuto con il nome di spinning.

Gli atomi aventi spinning hanno il vettore velocità di rotazione angolare, ω , direttamente proporzionale al vettore campo magnetico statico B applicato dal magnete (Figura 1,a).

Per scopo di semplicità possiamo accoppiare tutti i momenti magnetici derivanti dallo spin di ogni atomo in un unico vettore momento magnetico di modulo M che risulterà essere allineato con il campo B (Figura 1,b).

L'obiettivo dell'analisi MRA è quello di sviluppare un segnale che, opportunamente modulato fornisca lo spettro di composizione del campione analizzato.

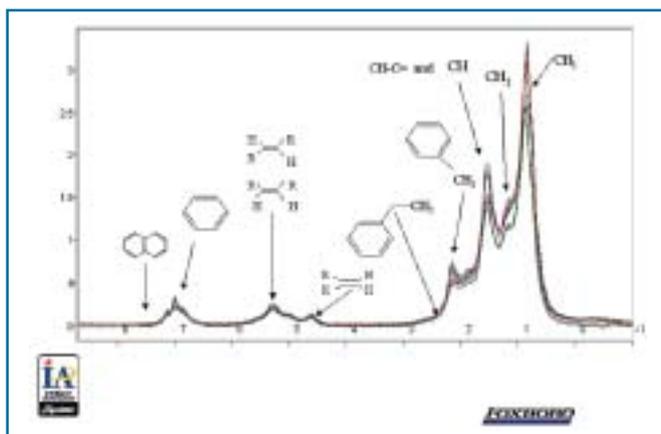


Figura 2 - Esempio di analisi di composizione su nafta

Per ottenere un segnale abbastanza potente, tale da poter essere osservato, dobbiamo fare in modo che tutti gli atomi siano allo stesso tempo nello stesso punto della loro orbita. Per ottenere questo risultato si fornisce al campione un impulso energetico di modulo RF attraverso un trasmettitore, che a sua volta genererà un campo magnetico di modulo **D** (Figura 1,c). Se l'energia applicata ha la stessa frequenza della velocità di rotazione ω alla quale gli atomi si muovono, essi allineeranno il vettore velocità di rotazione al nuovo campo magnetico da noi indotto, **D**.

Se tale impulso applicato ha un valore abbastanza grande, tutti gli atomi saranno istantaneamente allineati tra loro.

A causa dell'insorgere di limiti meccanici nello strumento è praticamente impossibile applicare una tale potenza per sviluppare questo fenomeno.

Per aggirare questo ostacolo si applica un particolare impulso tale da permettere agli atomi di entrare in risonanza. Durante il periodo in cui gli atomi entrano in risonanza, essi, contemporaneamente, assorbono energia. Questo inclina l'asse di spinning degli atomi, allontanandoli dal campo **B** ed allineandoli con il campo **D** (Figura 1,d).

Più grande è il tempo di applicazione dell'impulso o maggiore è la potenza applicata, più grande sarà l'angolo di rotazione subito dal vettore **M**. Se tale angolo di rotazione è pari a 90° o 270° nel momento in cui **M** si rilassa nella posizione iniziale, verrà rilasciata una grande quantità di energia (Figura 1,e).

Un impulso tale da provocare una rotazione di 270° , fornisce un segnale avente fase negativa, mentre un impulso provocante una rotazione di 90° fornisce un segnale avente fase positiva. Un impulso che fornisce una rotazione del vettore **M** di 180° o 360° non fornisce nessun segnale.

Cominceremo ad osservare il segnale che genererà lo spettro di analisi MRA, non appena l'impulso sarà terminato. Appena **M** torna ad allinearsi con il vettore campo magnetico **B**, mantenendo tutta la quantità di energia assorbita, il suo movimento genererà un segnale di frequenza RF e questo segnale sarà ricevuto della stessa bobina usata per la trasmissione.

A questo punto gli atomi torneranno nella loro condizione di orientazione random iniziale e perderanno tutta l'energia assorbita. Non appena l'orientazione degli atomi si randomizza, il segnale di livello energetico viene perso. Questo conduce ad avere un segnale che decresce in modo esponenziale ed è noto con il nome di FID (Free Induction Decay).

Il tempo che gli atomi impiegano a rientrare nella loro posizioni iniziali viene chiamato tempo di rilassamento.



Figura 3 - Cabina di campionamento (a sinistra) e MRA (destra)

Al campione dovrà essere permesso di rilassarsi prima che un altro impulso venga applicato.

Se tutti gli atomi di idrogeno del campione sono gli stessi, come per il gas H_2 o per l'acqua H_2O , avremo un segnale che rilascerà un'unica frequenza. Se invece il campione presenta più specie chimiche otterremo un segnale come rappresentato in Figura 2.

Infatti in molecole dove l'idrogeno è legato elettronicamente con la condivisione di elettroni ad altri atomi, avremo un diverso segnale rilasciato da ogni specie atomica.

Non essendo possibile vedere facilmente questi diversi picchi di frequenza nella visualizzazione "dominio tempo" per rendere riconoscibili i differenti picchi di frequenza si usa la trasformata di Fourier che permette di visualizzare gli stessi segnali nel "dominio frequenza" anziché tempo e quindi poter riconoscere le diverse specie atomiche presenti nel campione.

Nella Figura 2 sottostante si può notare come l'MRA abbia fornito una dettagliata e chiara differenziazione dei picchi dei differenti componenti presenti in un campione di nafta.

Metodi e analisi possibili con l'MRA

L'uso dell'MRA offre la possibilità di sviluppare on-line numerosi tipi di analisi che permettono di conoscere in tempo reale le caratteristiche chimico-fisiche del campione analizzato.

C'è da notare che un singolo sistema di analisi, attraverso l'uso di un modello di calibrazione multipla, è capace di misurare differenti variabili di processo simultaneamente attraverso l'analisi dello spettro dell'MRA di una singola corrente di campionamento.

Il principale output di un analizzatore MRA è lo spettro di analisi del campione processato. La traccia dello spettro del campione è tradotto in modo da indicare la presenza di una specifica specie chimica nel campione e allo stesso tempo la quantità o concentrazione di ognuno dei componenti presenti nel campione analizzato.

La presenza di un determinato componente è indicata dallo shift del picco rispetto al picco di riferimento. La quantità dei

Tabella 1 - Misure possibili e metodi sviluppati con analisi MRA

Tipo di analisi	Metodo
TBP	ASTM D2892
API Gravity	ASTM D287, D1298, D4052
Water	ASTM D95
Viscosity	ASTM D445
Sulfur	ASTM D2622, D4294
Cetane Index	ASTM D976, D4737
Distillation	ASTM D86, ASTM 1160
Flash Point	ASTM D93
Cloud Point	ASTM D2500
Pour Point	ASTM D97
Freeze Point	ASTM D2836
Sulfur Content	ASTM D2622, D4294
Octane (RON, MON)	ASTM D2699, D2700
Specific Gravity @ 15C	ASTM D1298
Density	ASTM D1298
RVP	ASTM D323, D5191
Naphthalene Content	ASTM D1840
PIONA	Combined GC Methods
API Gravity >17	ASTM D287, D1298, D4052
Aromatics	ASTM D4420
Benzene	ASTM 3606
Oxygenates	ASTM 4815
Detailed Hydrocarbon Analysis	GC - nC4 thru C10+ aromatics

componenti presenti nel campione, o la sua concentrazione, è determinata dall'integrale dell'area sottostante il picco del componente di nostro interesse.

Viene riportata di seguito una lista delle analisi e delle variabili che possono continuamente essere misurate online attraverso l'uso dell'MRA Invensys e dei propri sistemi di calibrazione, vengono quindi riportate le tipiche applicazioni on-line per le quali l'analizzatore MRA dell'Invensys è correntemente utilizzato (Tabella 1).

La grande differenziazione dei processi industriali ha portato i vari fornitori e costruttori di analizzatori a sviluppare negli anni tecniche di analisi on-line, basate su principi teorici comuni, ma aventi piccole differenze applicative tali da rendere uno strumento più adatto ad uno scopo rispetto ad un altro.

La tecnologia di analisi MRA fornita da Invensys, pertanto, non è l'unica presente sul mercato ma è caratterizzata dalla semplicità di uso, installazione, calibrazione e manutenzione fornendo quindi una valida alternativa a tutti gli strumenti di analisi on-line differenti che a questo si affiancano come i ben noti NIR, Mid-IR, FTIR, Raman.

Ognuno di questi strumenti presenta punti di forza o debolezze che sono per l'utente finale la base sulla quale scegliere lo strumento che più si adatterà alle sue esigenze.

Viene fornito sommariamente un elenco dei differenti strumenti di analisi on-line con i loro svantaggi ed i vantaggi che l'analizzatore MRA di Invensys fornisce nei confronti di ognuno di questi.

NIR

- Richiede continui interventi manutentivi affinché le analisi effettuate possano ritenersi validate.

Tabella 2 - Lista delle referenze dell'MRA Invensys

Luogo	Società	Unità
Curacao	Isla	Crude unit
TX, Usa	Fina	Gas Blending
TX, Usa	Motiva	Diesel Blending
CA, Usa	Equilon	Alkylation
TX, Usa	Valero	Gas Blending
India	Reliance	Crude Unit
Indonesia	Pertamina	Reformate
Kuwait	Saudi Aramco	Crude unit
Italia	Confidential	Validazione strumenti su Crude Unit e Blending
Beglio	BRC	Crude Unit
Germania	Basf Ludwig	Nafta feed
Inghilterra	BP Coryton	Reformate
Italia	Crea	Laboratorio
Italia	Agip Livorno	Furfural and MEK unit control (in fase di completamento)

- La potenza del segnale applicato è debole.
- Il condizionamento del campione richiede una particolare attenzione per la stabilità delle condizioni di temperatura e pressione.
- Il sistema ottico richiede una continua pulitura e sostituzione di componenti chiave.
- È molto sensibile alle miscele.
- Ogni fluido analizzato richiede un suo modello.
- Le variazioni di temperatura rischiano di variare le informazioni sulle proprietà analizzate.
- L'assorbimento di potenza dipende dal legame strutturale della specie chimica analizzata ed è di conseguenza non lineare.

Mid-IR

- Il campionamento è complesso.
- Il gruppo ottico richiede una continua manutenzione ed eventuale sostituzione di parti.
- Ogni fluido analizzato richiede un suo modello.
- Richiede continui interventi manutentivi affinché le analisi effettuate possano ritenersi validate.
- Suscettibile a contaminazioni del campione da acqua o cere.
- Le variazioni di temperatura rischiano di variare le informazioni sulle proprietà analizzate.
- L'assorbimento di potenza dipende dal legame strutturale della specie chimica analizzata ed è di conseguenza non lineare.

Analect FTIR

- Molto sensibile alle miscele.
- Richiede la sostituzione completa dell'interferometro ogni 5 anni.
- Bassa disponibilità di parti sostitutive.
- L'esperienza sviluppata su questo strumento appartiene ad Exxon e non alla casa produttrice Analect.
- Ogni fluido analizzato richiede un suo modello.
- Le variazioni di temperatura rischiano di variare le informazioni sulle proprietà analizzate.
- L'assorbimento di potenza dipende dal legame strutturale

della specie chimica analizzata ed è di conseguenza non lineare.

Raman

- Non ancora testato nelle raffinerie.
- Possiede ancora alcuni problemi di sviluppo dei modelli come la tecnica IR.
- Soggetto a contaminazioni della cella di analisi.

Vantaggi rispetto ad altre tecniche alternative

I vantaggi e le differenze salienti dell'MRA rispetto ai precedenti strumenti, che lo rendono altamente interessante, possono essere così riassunti:

- L'MRA fornisce informazioni dirette sulla struttura degli idrocarburi, a differenza della tecnologia IR.
- La tecnica di analisi non è invasiva ed il campione può quindi tornare ad essere processato.
- La misura è lineare all'interno del range operativo.
- La temperatura non è un parametro considerato nello sviluppo del modello.
- L'MRA richiede un sistema di campionamento altamente semplice e di facile e non frequente manutenzione.
- È necessario sviluppare un singolo modello per differenti tipi di fluidi.

In Tabella 2 sono elencate alcune installazioni dell'analizzatore MRA effettuate da Invensys.

Caso reale: ottimizzazione di un'unità di distillazione atmosferica nella Raffineria Isla, Curaçao

L'unità di distillazione atmosferica nella Raffineria Isla in Curaçao, processa 180.000 barili/giorno di grezzo e opera in due differenti modalità, ognuna delle quali con una diversa tipologia di miscela in alimentazione: una miscela paraffinica per la produzione di olio lubrificante e una miscela generica per la produzione di carburanti.

Il grezzo alimentato ha un intervallo di miscelazione di 26-30 Api. Lo switching tra una miscela e l'altra viene effettuato ogni 2-3 giorni e ciò da origine a variazioni delle condizioni operative e variazioni sulle rese dei prodotti derivanti dal processo.

Attraverso uno studio di fattibilità è stata dimostrata la presenza di potenziali benefici derivanti dall'applicazione di una Real Time Optimisation (RTO), per mantenere il processo in condizioni economiche ottimali anche in presenza dei cambi di alimentazione appena descritti (Figura 4).

Esecuzione del progetto

Per lo sviluppo di questo progetto è stato scelto dal cliente il pacchetto di RTO, ROMeO fornito da SimSci, del gruppo Invensys, ed è stato installato un analizzatore MRA per fornire in tempo reale le proprietà fisiche del grezzo alimentato e le misure di qualità sui prodotti, sia al sistema di controllo avanzato di raffineria sia all'RTO, ROMeO.

Per lo sviluppo di questo progetto i tecnologi di processo della raffineria hanno collaborato con il team Invensys ed hanno preparato un dettagliato modello per l'applicazione di ROMeO ed il suo interfacciamento con l'analizzatore MRA per importare direttamente i dati di proprietà fisiche, con il sistema informativo di raffineria e con il DCS Foxboro I/A Series.

Come risultato dell'applicazione coordinata del software RTO e dell'analizzatore MRA, durante i primi mesi di funzionamento in closed loop sono stati osservati dei significativi miglioramen-

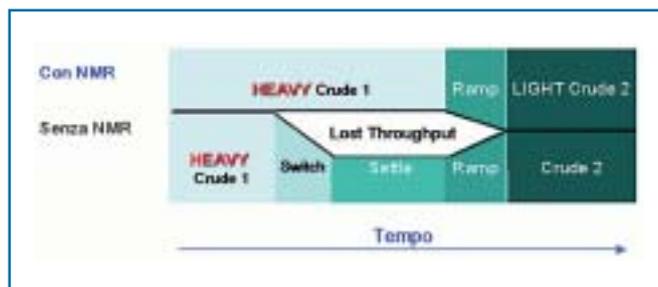


Figura 4 - Differenza dei tempi di crude switching con e senza MRA

ti sulle rese di kerosene, gasolio e Gpl.

I benefici apportati da questa applicazione sono stati quantificati in 3-6 cents/barile rispetto al grezzo processato. Questo valore corrisponde al periodo immediatamente successivo alla fermata, quando la capacità della raffineria era intorno al 70%. L'unità di distillazione atmosferica è stata subito riportata al 90% delle sue capacità ed anche in queste condizioni il sistema RTO, ROMeO, e l'MRA hanno continuato a fornire risultati altamente soddisfacenti.

Uno degli obiettivi da raggiungersi con lo sviluppo di questa applicazione era quello di tentare di standardizzare le operazioni sull'unità di topping durante lo shift della miscela.

Prima che il progetto avesse inizio, tra uno switch e l'altro, gli operatori di raffineria erano dotati di un gruppo di intervalli operativi da fornire alle variabili di processo interessate al controllo dell'unità topping, in funzione della miscela alimentata. Questo intervallo di limiti operativi era sicuramente utile per cercare di ridurre i tempi di switch, fornendo agli operatori la possibilità di velocizzare le operazioni di scelta dei vincoli operativi a seconda delle differenti condizioni di marcia, ma lasciava il dubbio che l'impianto non stesse lavorando nel punto operativo ottimale.

Allo stesso tempo un obiettivo altrettanto importante è quello di mantenere anche durante le operazioni di switch, i prodotti in specifica.

Soluzione

L'ottimizzatore di processo, ROMeO, insieme al sistema di campionamento MRA di Invensys hanno prodotto un netto miglioramento delle prestazioni di impianto grazie al posizionamento dei vincoli in un miglior punto operativo, ed allo stesso tempo ha fornito consistenza alle operazioni tra uno shift e l'altro fornendo al sistema di controllo avanzato di raffineria il valore degli obiettivi sulle variabili chiave di processo e riducendo la deviazione standard delle stesse.

Le prestazioni dell'MRA sono state eccellenti con una disponibilità on-line maggiore del 90%. Le qualità dei prodotti determinate dall'MRA sono all'interno dei range di riproducibilità forniti dal laboratorio.

Il miglioramento della precisione dei soft sensor per il freeze point del kerosene e per il flash point e l'end point della nafta sono risultati essere a setpoint.

A conclusione di questo progetto, oltre ai diretti benefici economici apportati da questa applicazione si sono riscontrate delle più consistenti capacità operative tra gli shift della miscela in alimentazione. L'analizzatore MRA ha dimostrato di essere estremamente sicuro e moderno, fornendo importanti dati real-time al sistema di controllo APC e al sistema di real time optimisation, ROMeO.