



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1990831 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200610064084. 0

(22) 申请日 2006. 11. 03

(30) 优先权数据

0511277 2005. 11. 04 FR

(73) 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 F·皮卡德 C·洛帕茨加西阿

J·-M·巴德 F·瓦哈尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘春元 魏军

(51) Int. Cl.

C10G 45/72(2006. 01)

C10G 49/26(2006. 01)

G01N 21/35(2006. 01)

审查员 宋岩

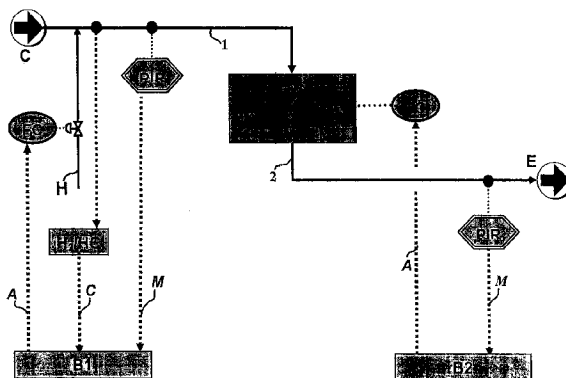
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

根据样品的近红外光谱确定该样品的接合二烯属烃的方法以及该方法在单元控制中的应用

(57) 摘要

本发明描述的是根据其光谱 PIR(近红外) 通过测量催化裂化或加热裂化汽油样品的 MAV 来确定接合二烯属烃含量的方法, 并描述了将所述方法用于控制裂化汽油的挑选的氢化单元。



1. 控制调节链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的方法,该方法包括下面一连串步骤:

- 按照给定频率提取所述单元的输入和输出样品,
- 利用波长范围为 800-2500nm 的吸收光谱 PIR 分析所述的样品,
- 求助于校正基质和用来校准由模式 PIR 涉及的各波长之间光谱基线的特定预处理,利用光谱 PIR 的处理确定输入和输出样品的  $MAV_{PIR}$ ,
- 根据输入样品的  $MAV_{PIR}$  以及负载流量确定将被引进单元的氢量,将该氢量用作所述输入  $MAV_{PIR}$  值的第一调节闭路中的指令值,
- 根据输出样品的  $MAV_{PIR}$  以及动态模式确定反应器中的最佳输入温度,将该温度用作所述输出  $MAV_{PIR}$  值的第二调节闭路中的指令值,

其中利用所谓  $\Delta$  法的光谱的减法确定一组样品中的每一个样品  $i$  的 MAV,其特征在于有下面一连串的操作:

- 按照限定频率在挑选氢化的单元的输入和输出提取一组样品,
- 在一组样品中选择一个参考样品,用化学方法确定该参考样品的 MAV,
- 得到一组样品中的每个样品  $i$  的光谱 PIR,
- 在每个样品  $i$  的光谱和参考样品的光谱之间形成光谱差,
- 利用由校正基质得到的关系,根据所述样品  $i$  的光谱和参考样品的光谱之间的差推导出每个样品  $i$  的  $\Delta MAV$ ,

根据样品  $i$  的  $\Delta MAV$  和参考样品的 MAV 得到样品  $i$  的 MAV。

2. 根据权利要求 1 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中提取输入和输出处的样品的频率是一小时一个样品。

3. 根据权利要求 1 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中提取输入和输出处的样品的频率是半小时一个样品。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中由至少  $n$  个样品构成校正基质,样品同时在负载和流出液体中提取, $n$  大于 20。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中由至少  $n$  个样品构成校正基质,样品同时在负载和流出液体中提取, $n$  大于 30。

6. 根据权利要求 1-3 之一的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中输入调节闭路利用根据动态反应模式的相关计算,在开路时该模式可以确定应当发生反应的最佳比值  $H_2/HC$ ,所述相关计算使用输入 MAV 数值,用  $\Delta$  法根据它们的光谱 PIR 在一组负载样品中计算该 MAV 数值。

7. 根据权利要求 1-3 之一的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中输出调节闭路将反应器输入温度和根据反应器输入温度流出的液体的 MAV 随时定好的动态模式用作指令值,用  $\Delta$  法根据它们的光谱 PIR 在单元输出的一组样品中确定所述 MAV。

8. 根据权利要求 1-3 之一的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中在所述工业单元输出的汽油的 MAV 数值小于或等于 2mg/g。

9. 根据权利要求 4 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中输入调节闭路利用根据动态反应模式的相关计算,在开路时该模式可以确定应当发生反应的最佳比值  $H_2/HC$ ,所述相关计算使用输入 MAV 数值,用  $\Delta$  法根据它们的光谱 PIR 在一组负载样

品中计算该 MAV 数值。

10. 根据权利要求 4 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中输出调节闭路将反应器输入温度和根据反应器输入温度流出的液体的 MAV 随时定好的动态模式用作指令值,用  $\Delta$  法根据它们的光谱 PIR 在单元输出的一组样品中确定所述 MAV。

11. 根据权利要求 4 的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法,其中在所述工业单元输出的汽油的 MAV 数值小于或等于 2mg/g。

## 根据样品的近红外光谱确定该样品的接合二烯属烃的方法 以及该方法在单元控制中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及确定碳氢化合物馏分特别是汽油的不同特性的方法,尤其是根据它们在近红外中得到的光谱(简化为光谱 PIR) 确定催化裂化汽油,蒸发裂化汽油,焦化汽油以及它们的混合物的不同特性的方法。一般来说,本发明用于含有硫(10—10000ppm)、链烯(至少 5%重量)和二烯属烃的汽油。这些汽油的最终蒸馏温度应当低于 300°C,最好低于 250°C。

### 背景技术

[0002] 近红外范围对应的波长约为 800—2500 纳米(14286—4000 $\text{cm}^{-1}$ )。由汽油光谱 PIR 确定的特性很不相同,目前为止这些特性主要有密度、辛烷值(RON 和 MON)、蒸汽压力 Reid(RVP)、ASTM 蒸馏和化学族(石蜡、芳香、环烷、链烯)的含量。本发明中,涉及的特性是接合二烯属烃的含量。

[0003] 该含量通过用 Diels Alder 反应的化学方法间接测量。该方法的原理在于用化学计量方法对样品中的接合二烯属烃添加马来酸酐。依靠这种反应的公知方法例如是古英语术语为“diene value”的缩写 DV[“Laboratory Test Methods for Petroleum and Its Products”, Uniseral Oil Products Method N° 362-82, Universal Oil Products, Illinois, USA],或是英语缩写为“maleic anhydrid value”的 MAV。

[0004] 在该专利中,我们参照 MAV,但其他测量汽油中的接合二烯属烃的方法例如 DV 也是相关的。

[0005] MAV 表示成与 1 克样品反应的数毫克马来酸酐。该测量值正比于被分析样品中的接合二烯属烃的含量。

[0006] 根据 Diels Alder 反应通过化学分析确定汽油样品的接合二烯属烃含量是比较长时间的工作,约要 5—7 小时进行分析。此外,这种分析是非常危险的,因为该分析要求对溶剂混合物例如甲苯和汽油加热,并且要操作其它溶剂,例如乙醚。

[0007] 利用 Diels Alder 方法确定接合二烯属烃含量可以随意地用于测量裂化汽油的挑选的氢化工业单元的特性,这些汽油最好是来自催化裂化单元、蒸发裂化单元和焦化单元。但是,由于分析所需要的操作,例如液体萃取或产品移注,所以并不考虑方法的自动化问题,以使该方法变成连续控制挑选的氢化工业单元的控制方法。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的之一是提出一种根据光谱 PIR 利用 MAV 测量值或 MAV 的变化以比化学分析确定方法更快更能重现地确定汽油内的接合二烯属烃含量的新方法,并且将该新方法应用在汽油的挑选的氢化工业单元的控制调节链中。

[0009] 现有技术许多专利以及学术报告中描述过,现有技术介绍了根据光谱 PIR 来确定大量特性例如密度、辛烷值(RON 和 MON)、蒸汽压力 Reid(RVP)、ASTM 蒸馏、化学族(石蜡、

芳香、环烷、链烯)的含量和 MAV 的方法。

[0010] 在该领域的专利中,可以用专利 US6070128[2000] 作为这种方法的最接近的现有技术。

[0011] 该专利描述了一种利用波长范围为 600—2600 纳米 ( $16667—3847\text{cm}^{-1}$ ) 的馏份样品的吸收来确定碳氢化合物馏分的特性 P 的方法,该方法在于将得到的光谱与形成基质的而且特性 P 已经知道的某些样品的光谱进行比较。

[0012] 利用所谓的拓朴法得到所考虑的样品的特性 P。正如下面将要详细说明的那样,在 MAV 的情况下,用于本发明中的根据光谱 PIR 确定特性 P 的方法与专利 US6070128 介绍的方法有很大差别,其理念是用于参考的样品的光谱和所用基质的其它元件的光谱之间的光谱存在差别。

[0013] 由此在 MAV 的预告中得出的精确度不能用直接将被研究的样品的光谱与已知特性 P 的基质元件的光谱进行比较的方法得到。

[0014] 至于对挑选的氢化工业单元进行控制调节的方法来讲,本领域技术人员知道一种方法在于跟踪输入或输出催化床的温度、将床的输入或输出之间的温度差用作控制参数,也就是说固定允许的最大  $\Delta T$  数值,根据该值,应当改变单元输入的其中一个参数,通常改变是引进的氢气量。

[0015] 引进单元的氢气量根据相对于输入负载流量以及相对于二烯属烃和链烯的挑选的氢化反应所消耗的氢气量的随意固定比值确定。

[0016] 因此,测量 MAV 只是为了根据经验对单元的调节进行控制,而绝不是为了保证连续对单元参数进行调节。

[0017] 正是本发明所述的方法对需处理的汽油(称作负载)和已处理的汽油(称作流出的液体)的二烯属烃含量进行连续快速的测量,以便确定进入到单元中的氢气量,从而连续接近化学计量。

[0018] 连续测量 MAV 的其它应用是能够调节反应器的温度,以便确保二烯属烃的转换尽可能接近由操作人员固定的目标值。

[0019] 连续尽可能地接近化学计量对消耗的氢气量和对方法的经济性有很大的冲击。

#### 附图说明

[0020] 图 1 表示记为 PHS 的挑选的氢化单元的示意图,在该图中示出了本发明的两个闭路形式的控制调节系统,这两个闭路的第一闭路记为 B1,第二闭路记为 B2。

[0021] 图 1 中各标记的符号为:

[0022] A:动作

[0023] M:测量

[0024] C:指令

[0025] FC:流量控制

[0026] TC:温度控制

[0027] PIR:近红外测量

[0028] H<sub>2</sub>/HC:氢流量与负载流量之间的比值

[0029] 通过管线(1)将需处理的碳氢化合物负载(C)引入到挑选的氢化单元(PHS)中,

利用管线 (2) 从该单元中萃取氢化了的流出的液体 (E)。

[0030] 图 1 中的其它元件将在本发明详述的说明书中详细描述。

### 具体实施方式

[0031] 下面参考 MAV 进行描述,但本发明适用于确定裂化汽油中的二烯属烃含量的所有化学方法。

[0032] MAV 是一种根据化学计量将二烯属烃添加到马来酸酐上对汽油中存在的接合二烯属烃进行测量的方法。该方法表现为几毫克的马来酸酐作用于一毫克样品。

[0033] 本发明中所述的方法是根据所述汽油或所述混合物的近红外 (PIR) 即波长为 800—2500 纳米的近红外中得到的光谱,确定催化裂化汽油或热解汽油或焦化汽油或所述汽油的任一混合物的 MAV 的方法。

[0034] 通过光谱 PIR 得到 MAV 的方法根据正确的规则利用被研究样品的光谱和形成所谓校正基质的所有元件的光谱之间的比较值。

[0035] 校正基质由 N 个样品的组合构成,对于每一个样品来讲,同时知道光谱 PIR 和由化学方法确定的 MAV 的数值。

[0036] 根据每一个基质元件的各光谱 PIR/MAV 的数值对建立 MAV 和 PIR 的关系。确切地说,选择一个基质元件作为参考元件,根据各基质元件的光谱之间的差和被研究样品与参考样品的 MAV 值之间的差建立这种关系。

[0037] 这一点很重要,因为它可以消除因化学族引起的 MAV 值的差,在挑选的氢化(石蜡、芳香、环烷、链烯)方法过程中该差很小,从而有选择地得出正是由于二烯属烃的变化所引起的 MAV 的差。

[0038] 该方法在于具有一组未知的 MAV 样品,这些样品在单元的输出或输入取得,并在于在这些样品和这一组样品中作为参考的样品之间形成差。形成样品之间的差意味着在所述样品和这一组样品中取作参考样品的光谱之间的差。

[0039] 正是该光谱差用以参与产生于校正基质的关系 PIR,该光谱差可以恢复 MAV 的差值。

[0040] 由于得知所取样品的 MAV 值为由化学方法确定的参考值,所以可以从推导出该组其他样品的 MAV 值。

[0041] 下面将称作“ $\Delta$ ”法的方法包括如下步骤:

[0042] a) 在一样品中选择一个被提取的样品,将该样品用作参考样品,

[0043] b) 利用参考样品的化学方法确定光谱 PIR 以及 MAV, c) 确定该组中的其它元件的光谱 PIR,

[0044] d) 计算参考样品的光谱和该组的 MAV 未知的一个样品的光谱之间的差,该光谱差称作减去的光谱,

[0045] e) 检查减去的光谱是否处在 PIR 模式的范围内,

[0046] f) 利用取自校正基质的关系,根据减去的光谱计算 MAV 的变化值,

[0047] g) 利用步骤 f) 得到的 MAV 的变化和参考样品的化学 MAV, 计算被研究样品的 MAV。

[0048] 这种方法可以相继或连续使用。

[0049] 利用下面将要详细描述的闭路 1 (或输入闭路) 和闭路 2 (或输出闭路) 实施将该

方法用于对挑选的氢化单元进行控制和调节。

[0050] 根据上述方法利用随时间提取的一组样品实施负载和流出的液体的 MAV 的确定,参考样品通常是随时间得到的第一个样品。

[0051] 提取的频率通常是一小时一个样品,但最好是半小时一个样品。

[0052] 为简化起见,下面称输入 MAV 是“ $\Delta$ ”法确定的负载 MAV,输出 MAV 是“ $\Delta$ ”法确定的流出的液体的 MAV。

[0053] 两个调节闭路同时独立工作。

[0054] 确切地说,本发明所述的方法是控制调节链烯汽油馏分的挑选氢化单元的方法,该方法在于下面一连串步骤:

[0055] 一按照确定频率提取所述单元的输入和输出样品,

[0056] 一利用波长范围为 800—2500nm 的吸收光谱 PIR 分析所述样品,

[0057] 一求助于校正基质和特定预处理,利用光谱 PIR 的处理确定输入和输出样品的  $MAV_{PIR}$ ,

[0058] 一根据输入样品的  $MAV_{PIR}$  以及负载流量确定将被引进单元的氢量,将该氢量用作所述输入  $MAV_{PIR}$  值的第一调节闭路中的指令值,

[0059] 一根据输出样品的  $MAV_{PIR}$  以及动态模式确定反应器中的最佳输入温度,将该温度用作所述输出  $MAV_{PIR}$  值的第二调节闭路中的指令值。

[0060] 因此本发明的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法需要在单元的输入和输出提取样品,所述样品的提取频率是一小时一个样品,最好是半小时一个样品。

[0061] 按照时间在输入和输出提取的所有样品形成一组样品。

[0062] 利用所谓  $\Delta$  法的光谱减除法确定一组样品中的每一个样品  $i$  的 MAV,其特征在于有下面一连串的操作:

[0063] 一按照预定频率在挑选氢化的单元的输入和输出提取一组样品,

[0064] 一在该组样品中选择一个参考样品,用化学方法确定该参考样品的 MAV,

[0065] 一得到该组样品中的每个样品  $i$  的光谱 PIR,

[0066] 一在每个样品  $i$  的光谱和参考样品的光谱之间形成光谱差,

[0067] 一利用由校正基质得到的关系,根据所述样品  $i$  的光谱和参考样品的光谱之间的差推导出每个样品  $i$  的  $\Delta\_MAV$ ,

[0068] 一根据样品  $i$  的  $\Delta\_MAV$  和参考样品的 MAV 得到样品  $i$  的 MAV。

[0069] 本发明的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法需要由至少  $n$  个样品构成的校正基质,样品在负载或流出的液体中提取,最好由负载上获取的元素和流出液体上获取的其他元素构成校正基质。样品的数量  $n$  大于 20,最好大于 30。

[0070] 校正基质通常不固定,可以随着时间对校正基质添加能够扩大其应用领域的元素。

[0071] 本发明的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法可以生产出二烯属烃含量最佳的汽油,既可以限制挑选氢化的催化剂的减活作用,并限制挑选氢化的下游的汽油处理单元中所含的催化剂过早老化。

[0072] 事实上,流出的液体中的二烯属烃含量太多会使得挑选氢化的下游的处理中所用的催化剂因沉积的聚合物增加而过早减活。

[0073] 本发明的详细描述

[0074] 本发明是一种链烯汽油的挑选氢化的单元的控制调节方法,例如在催化裂化汽油、热解汽油,焦化汽油以及它们的混合物的脱硫方法中碰到的链烯汽油。

[0075] 通常,适用于本发明的汽油特征可以是它们的硫含量为 10ppm—10000ppm 之间,它们的链烯含量至少是 5%重量,它们的二烯属烃含量至少是 0.1%重量,汽油的特征还在于它们的蒸馏温度范围在 40°C—300°C 之间,最好在 40°C—250°C 之间。

[0076] 事实上本发明适用于需要高精度含氢量的汽油的挑选氢化的所有单元。

[0077] 在催化裂化汽油的脱硫方法的情况下,主要是限制对负责形成树胶的二烯属烃类组分的氢化,树胶会堵塞下游单元,而且不会实现单链烯的氢化,单链烯有助于使生产出的汽油具有理想数值的辛烷指标。

[0078] 挑选氢化的单元的控制实际上由一个调节闭路设备实现,该设备支撑在被引入单元内的氢量控制器上。相对于二烯属烃的氢化所需要的量(被称作化学计量)限定该氢量,同时为其添加一定的超额量。

[0079] 在本发明中,根据单元输入和输出的 MAV 的测量对挑选氢化的单元进行控制,这两种测量的每一种测量均是用于对输入调节闭路和输出调节闭路建立各自的指令值。

[0080] 根据负载 MAV 的测量,通过作用于有待引进单元中的氢气量,第一调节闭路或输入闭路控制输入的氢流量,通过作用于挑选氢化的反应器的输入温度,第二调节闭路或输出闭路控制流出液体的 MAV。

[0081] 如果单元有多个挑选氢化的反应器串接运行,则这些反应器中的每一个或串接中的至少第一和最后一个反应器会受到本发明的控制调节系统的影响。

[0082] 在下文我们将详细介绍:

[0083] 1) 根据光谱 PIR 得到 MAV 的方法,

[0084] 2) 输入 MAV 的调节闭路,

[0085] 3) 输出 MAV 的调节闭路。

[0086] 1) 根据近红外 (MAV<sub>PIR</sub>) 光谱得到 MAV 的方法

[0087] 根据光谱 PIR 或简单地用模型 PIR 得到 MAV 的方法在于使近红外 (PIR) 领域中得到的光谱与所谓校正基质的样品基质的一个或多个特性建立关系。下面不加区别地使用表述“根据 PIR 得到 MAV”和“通过 PIR 建立 MAV 模型”。

[0088] 将想要根据其光谱 PIR 确定特性 P 的整个新样品与上述校正基质进行比较,如果新样品处于由校正基质覆盖的范围内时只通过关系式计算特性 P。

[0089] 利用文献中公知的稳定分析方法展开光谱和特性之间的关系,例如文献为 Martens H. Naes T. 《Multivariate Calibration》Ed. John Wiley & Sons, Great Britain, 1991 限定的文献。这些稳定方法例如是复合线性下降法 (MLR 或英语为 multilinear regression), 主要成分下降法 (PCR 或英语为 principal component regression) 或所谓的部分最小平方方法 (PLS 或英语为 partial least squares)。

[0090] 挑选氢化的工业单元输出的汽油 MAV 能够得到很小的数值,该数值通常小于或等于 2 毫克/克。

[0091] 这些 MAV 数值等于汽油中的重量小于 0.3% 的接合二烯属烃的含量。

[0092] 通常为 PIR 建立特性模型所采用的极限值约为重量的 1%。

[0093] 因此,预告挑选氢化的输出汽油的接合二烯属烃的含量难以由传统建模 PIR 技术实现,这是因为链烯吸收带与二烯属烃吸收带相互影响所致。此外,在样品中二烯属烃的含量很小。

[0094] 另外,光谱的吸收带主要表示汽油中的多数碳氢化合物(石蜡、芳香、环烷、链烯)以及比例很小的接合二烯属烃。这样,根据光谱的原始信息开发出的传统模式非常难以用来确定汽油的 MAV,特别是挑选氢化的单元输出的汽油 MAV。

[0095] 本发明描述的光谱 PIR 处理方法可以在汽油挑选氢化的方法的情况下预告 MAV。

[0096] 在裂化催化或加热催化汽油的挑选氢化的方法中,流出液体随时间的化学成分的变化主要是由于接合二烯属烃含量的变化和链烯的少量氢化引起的。

[0097] 根据该事实,本发明方法不是直接建立 MAV 模型,而是提出对参考样品和取自输入和输出的样品之间的 MAV 变化建立模型,下面将输入和输出的样品表示成《样品 i》。样品 i 是 MAV 未知的流出液体,因此用 MAV 变化方法,即所谓的“ $\Delta$ ”法按顺序或连续地确定 MAV。

[0098] 由 PIR 计算的 MAV 的变化表示成  $\Delta MAV_{PIR}$ , 其计算为  $\Delta MAV_{PIRi} = MAV_{reference} - MAV_{PIRi}$ 。

[0099] 参考样品可以是输入负载中提取的一组样品中的一个样品,也可以是该方法的流出液体中提取的一组样品中的一个样品。

[0100] 应当通过化学方法确定参考样品的 MAV。

[0101] 如果用模式 PIR 计算流出液体 i 的  $\Delta MAV_{PIR}$ , 则该样品的未知的 MAV 可以通过差计算。 $MAV_{PIRi} = MAV_{reference} - \Delta MAV_{PIRi}$ 。

[0102] 可以用来自挑选氢化的单元的汽油的近红外得到 MAV(表示成  $MAV_{PIR}$ ) 的各步骤在下面描述:

[0103] 一样品的获得:

[0104] 样品是在所述链烯汽油的挑选氢化的单元输入或输出提取的裂化催化汽油或加热裂化汽油。用“一组”表示在单元的输入或输出提取的所有样品。

[0105] 应当选择该组样品中的一个样品作为参考样品。通常参考样品是按时间顺序提取所述一组样品中的第一个样品。

[0106] 用选样或不用选样(不定位的,成行的或用任何求导样品的方式)进行 PIR 分析。最好不用选样进行 PIR 分析。

[0107] 如果单元负载变化,则在输入的一组中与在输出的一组中选择同样好的新参考样品是有益的。

[0108] 一旦单元处于稳定状态就应当进行这种操作,以便防止提取与不同负载的混合物的样品,因为这种现象有可能会暂时发生。

[0109] 当单元处于运行状态时,由光谱 PIR 的处理时间限定取样品的频率。通常,每小时或每半小时提取样品的频率是比较可行的。在需要时可以提高这种频率。

[0110] 一样品的分析

[0111] 样品的分析包括两个主要步骤:

[0112] ° 利用化学方法确定参考样品的 MAV。

[0113] ° 确定一组样品的光谱 PIR。应当用波长范围为 800nm—2500nm 的传输模式记录

光谱 PIR。应当只对汽油的液体馏分确定光谱。

#### [0114] 一光谱 PIR 的预处理

[0115] 光谱应当进行通常用常规方法进行的预处理,以使用 PIR 对特性建立模型。该预处理是公知的,这在文献 [Martens et al.] 中已经描述。本发明使用的预处理在于校准由模式 PIR 涉及的各波长之间的光谱基线。

[0116] 在第一预处理以后,根据方程 1 计算该组样品中的参考样品和该组样品中的任意样品 i 之间的光谱差。

$$[0117] \quad A_{\text{diff ref-ik}} = (A_{\text{refk}} - A_{\text{ik}}) \quad \text{方程 1}$$

[0118] 其中:

[0119]  $A_{\text{diff ref-ik}}$  是参考样品和波长为 k 的样品 i 之间的吸收率差,

[0120]  $A_{\text{ref k}}$  是波长为 k 的参考样品的吸收率,

[0121]  $A_{\text{ik}}$  是样品 i 的吸收率。

[0122] 方程 1 被用在相关波长为  $k = 1$  到  $K$  的模式 PIR 中。

[0123] 方程 1 被用于形成该组样品的 MAV 未知的所有样品 i。

[0124] 检查形成校正基质的样品中的各个样品的从属关系。

[0125] 这种从属关系的检查可以确定模式 PIR 是否能够用于被研究的一组样品中的各个样品 i。这种从属关系的检查包括本领域技术人员公知的一系列试验方法。

[0126] 在传统的从属关系实验中,可以列举有计算样品 i 对模式 PIR 的影响。这种影响在于计算样品 i 在模式 PIR 中的重量以及其剩余变度。这种试验方法是公知的,并在文献(例如 Martens 等)中进行过描述。

#### [0127] 一样品 i 的 MAV 的确定

[0128] 顺利通过上述从属关系的试验的各个样品的特性  $\Delta\_MAV_{\text{PIR}}$  可以根据由校正基质建立的模式 PIR 计算出来,校正基质的光谱差以及它们相应的  $\Delta\_MAV_{\text{PIR}}$  是公知的。

[0129] 因此,已知其  $\Delta\_MAV_{\text{PIR}}$  的各个样品的  $MAV_{\text{PIR}}$  可以根据方程 2 计算:

$$[0130] \quad MAV_{\text{PIRi}} = MAV_{\text{ref}} - \Delta\_MAV_{\text{PIRi}} \quad \text{方程 2}$$

[0131] 其中:

[0132]  $MAV_{\text{PIRi}}$  是 PIR 计算出的该组样品中的样品 i 的 MAV,单位是 mg/g,

[0133]  $MAV_{\text{ref}}$  是通过化学方法得到的该组样品中的参考样品的 MAV,单位是 mg/g,

[0134]  $\Delta\_MAV_{\text{PIRi}}$  是每个样品 i 的模式 PIR 的结果,单位是 mg/g。

[0135] 上述步骤可用于计算  $MAV_{\text{PIR}}$ ,从而在该过程的入口处的负载保持不变的情况下对单元进行控制。如果单元入口的负载变化,就应当提取一个新参考样品,并对其进行分析。因此,方程 1 和 2 的计算中的相应数据应当改变。

#### [0136] 2) 输入 MAV 的第一调节闭路 (B1) 的说明

[0137] 下面参考图 1 进行描述。

[0138] 基于动态反应模式的相关计算可以确定开环时的最佳比值  $H_2/HC$ ,反应应当在该比值下进行。该相关计算使用根据负载的一连串样品计算出的输入 MAV 数值。从负载中提取的每一个样品提供一个光谱 PIR,根据上面所述的  $\Delta$  法从该光谱中推断出 MAV。应当注意的是,不论用于表示化学氢化反应的动态模式如何,该相关计算都是可行的。

[0139] 然后,通过考虑由相关计算建立的  $H_2/HC$  的设定值以及基于负载流量和  $H_2$  流量测

量的  $H_2/HC$  测量值,前面的控制闭路 (B1) 控制氢气流量计的设定值。

[0140] 因而由流量控制器 (FC) 体现出的调节闭路可以自动调节氢气流量,从而使该流量在任何时候都与提出的设定值  $H_2/HC$  最接近。

[0141] 线 C 示意性地表示  $H_2/HC$  设定值的建立。

[0142] 线 M 示意性地表示根据  $\Delta$  法用所考虑的样品的光谱 PIR 得到的所述负载  $MAV_{PIR}$  的二烯属烃含量的测量。

[0143] 线 A 表示用流量控制器 (FC) 对氢气流量进行自动调节的作用。

[0144] 本发明利用第一调节闭路或输入闭路,该闭路根据可以建立比值  $H_2/HC$  的设定值的负载的  $MAV_{PIR}$  的测量来控制引入到单元中的氢气流量。

[0145] 3) 输出  $MAV$  的第二调节闭路 (B2) 的描述

[0146] 下面参考图 1 进行描述。

[0147] 前面的控制闭路 (B2) 调节反应器输入温度的设定值,以便在最佳条件下实现被研究的二烯属烃的氢化程度。

[0148] 在反应器输入温度和流出液体的  $MAV$  之间的动态模式 (实时固定) 被用于对所述输入温度的改变作用进行计算。

[0149] 这种动态模式可以看成是在反应器输入温度和根据给定系列流出液体的样品光谱 PIR 得到的流出液体的  $MAV_{PIR}$  之间随时间建立的对应关系。因此根据该对应关系,就可以将流出液体中的二烯属烃含量设定值转换成反应器输入温度的设定值。

[0150] 线 M 示意性地表示根据其光谱 PIR 用上面的  $\Delta$  法得到的输出样品的二烯属烃含量或流出液体的  $MAV_{PIR}$  的测量。

[0151] 线 A 示意性地表示根据测量值 M 和由动态模式计算出的反应器输入温度的设定值用温度控制器 (TC) 进行自动调节的作用。

[0152] 因此本发明的链烯汽油馏分的挑选氢化的工业单元的控制调节方法利用第二调节闭路或输出闭路,该闭路根据由流出液体的  $MAV_{PIR}$  建立起来的指令控制反应器的输入温度,用  $\Delta$  法根据它们的光谱 PIR 在单元输出的一组样品中确定所述  $MAV_{PIR}$ 。

[0153] 本发明的实例

[0154] 在该例子中处理用镍基或钨基催化剂工作的挑选氢化的单元中的三种链烯汽油,这三种汽油的特性在下面的表 1 中给出。

[0155] 此处,仅是作为描述给出了反应器输入温度值以及无量纲  $H_2/HC$  比值 ( $HC$  表示负载),这根本不对本发明的范围有任何限定,本发明适用于所有链烯汽油馏分的挑选氢化的单元。

[0156] 在链烯汽油的挑选氢化的单元的输出提取对应于各被处理负载的三组样品,频率是每半小时一个样品。

[0157] 这些流出液体对应于表 2 中采用的挑选氢化的单元的不同运行条件。

[0158] 通过《 $\Delta MAV_{PIR}$ 》法计算样品的  $MAV_{PIR}$  数值。

[0159] 由于单元具有线性分析器,所以能实时进行测量 PIR,由于本发明中有两个上面详细介绍过的调节闭路,因此能够在单元的输出防止超出目标  $MAV(2mg/g)$ 。

[0160] 下面的表 2 对 3 组样品用  $\Delta$  法确定的  $MAV_{PIR}$  数值与化学  $MAV$  数值进行了比较。两组数值之间的一致性是很明显的,可以用本说明书中描述过的两个闭路很细致地调节单

元。

[0161] 表 1 :各组负载的总特性

[0162]

	1 组	2 组	3 组
15°C 时的密度	0,779	0,738	0,772
g/cm <sup>3</sup>	2580	1260	3480
硫			
ppm			
重量	23	23	23
模拟蒸馏			
5%	140	92	126
模拟蒸馏			
50%	217	183	233
模拟蒸馏			
95%	13.0	9.9	17
MAV	22	31	22
石蜡	31	34	36
量	6	8	6
链烯	41	27	36
量			
环烷			
量			
芳香			
量			

[0163] 表 2 :对于挑选的氢化单元的不同运行条件用化学法和  $\Delta$ PIR 法的 MAV 的比较数值

[0164]

	N° 一组中 的样品 序号	MAVchimiqu e (mg/g)	MAV <sub>PIR</sub> (mg/g)	温度 (°C)	H2/HC
1 组	1	1,8	1,9	170	25
	2	1,5	1,7	170	25
	3	5,8	6,2	170	20
2 组	1	5,4	5,4	150	25
	2	2,8	3,2	150	20
	3	2,5	2,6	150	25
	4	6,7	6,6	140	25
	5	3,5	3,7	150	25
	6	0,7	0,6	170	25
	7	0,9	0,9	150	25
	8	0,5	0,9	150	25
3 组	1	5,9	6,4	140	20
	2	3,7	3,5	150	20
	3	7,6	8,2	140	20
	4	3,5	3,2	170	20
	5	8,6	8,5	140	20

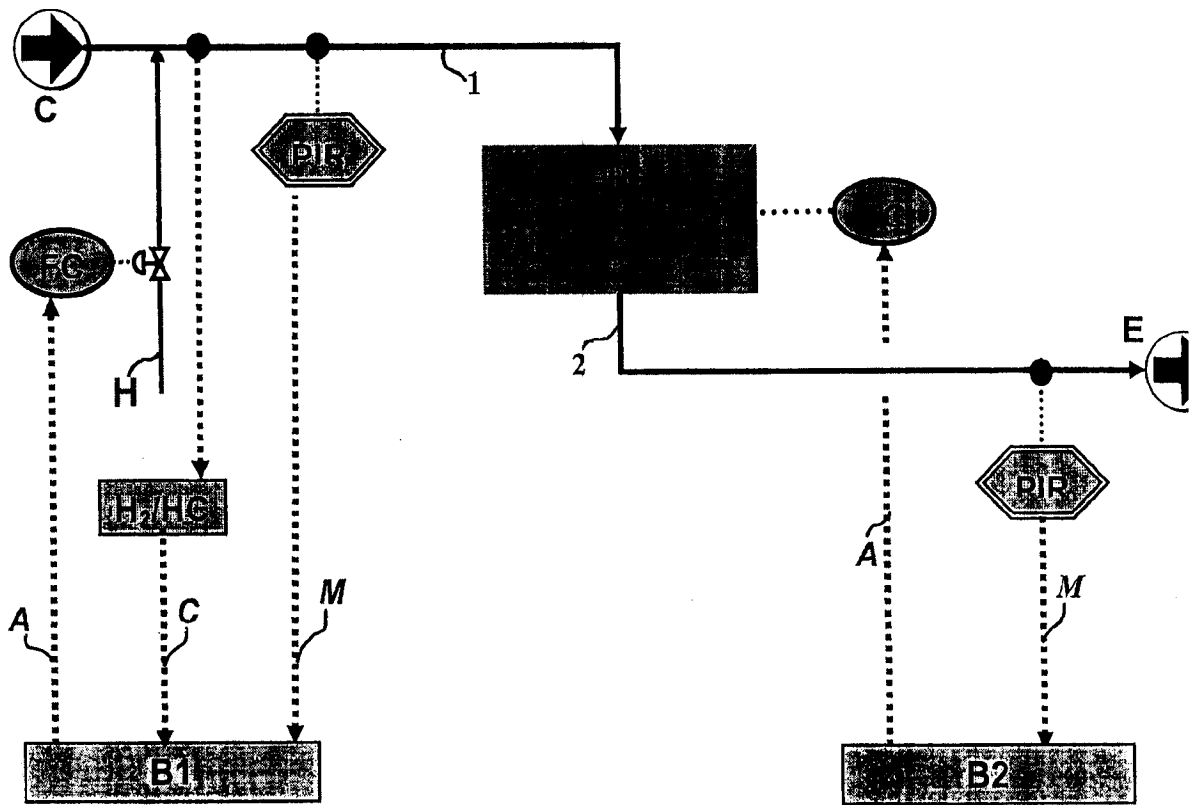


图 1