

И.Б. Подвинцев, Е.С. Болотова

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

МЕТОДИКА ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ВОДЫ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Рассмотрено влияние примесей в сырье установок риформинга и изомеризации на биметаллические платиносодержащие катализаторы. Представлена сравнительная характеристика существующих методов анализа для определения влаги в нефтепродуктах. Разработана методика экспресс-анализа содержания микропримесей воды в жидких углеводородах.

В настоящее время в России стабильный катализат установок каталитического риформинга является основным компонентом автомобильных бензинов. Его доля при компаундировании бензинов составляет в среднем порядка 50 %. Обеспечение требований стандартов Евро-4,5 по показателям «содержание бензола» не более 1 об. % и «содержание ароматических углеводородов» не более 35 мас. % приводит к необходимости снижения доли риформата, как высокоароматического продукта, при компаундировании бензинов и вынуждает замещать его на продукты процессов алкилирования и изомеризации, а также различные оксигенаты.

Таким образом, в перспективе изомеризация легких бензиновых фракций станет одним из стратегических «бензиновых» процессов, способным обеспечить октановые характеристики суммарного бензинового фонда. Тем не менее в настоящее время общий объем производства автомобильных бензинов постоянно увеличивается, при этом повышается и спрос на индивидуальные ароматические углеводороды, в связи с этим объем выработки катализата установок риформинга не снижается.

Как в процессе каталитического риформинга, так и в процессе изомеризации применяются биметаллические платиносодержащие катализаторы. В процессе эксплуатации подобных катализаторов, в случае превышения максимально допустимых концентраций примесей в сырье, возможно их отравление. В таблице представлены вещества, являющиеся ядами для платиновых катализаторов.

Вещества, отравляющие биметаллические катализаторы

Яды	Максимально допустимая концентрация в сырье, мас. %	
	Риформинг	Изомеризация (процесс Repex)
Сера	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Азот	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
Влага	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-6}$
Металлы	Менее 10^{-6}	Менее 10^{-6}

В частности, 1 кг воды будет деактивировать порядка 100 кг катализатора процесса изомеризации, причем деактивация катализатора в результате воздействия воды и кислородсодержащих соединений необратима.

Современные методы анализа позволяют обнаружить микроколичества серы (менее 10^{-4} мас. %), азота (от $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %) и металлов (на уровне 10^{-4} мас. %), что позволяет своевременно выявить загрязнение сырья примесями и предотвратить возможные негативные последствия воздействия ядов на катализатор.

Для определения содержания влаги в нефтепродуктах в настоящее время применяются следующие методики: ASTM D 4928-00, ASTM D 6304-07, IP 438/01 и IP 439/01.

Первый указанный метод определения воды применим для анализа сырых нефтей.

ASTM D 6304-07 позволяет анализировать нефтепродукты и углеводороды для прямого определения содержания воды в диапазоне 10–25 000 мг/кг.

Стандарты IP 438/01, IP 439/01 устанавливают метод прямого определения воды в нефтепродуктах, выкипающих ниже $390\text{ }^{\circ}\text{C}$, в диапазоне от 0,003 до 0,100 мас. %. При этом метод IP 438/01 неприменим для продуктов, содержащих кетоны или остаточные топлива.

Таким образом, минимальная нижняя граница диапазона измерения растворенной в нефтепродуктах воды по существующим методам составляет 10^{-3} мас. %.

Общим для всех перечисленных методик является влияние на определение воды некоторых веществ и классов соединений, связанных с реакциями конденсации и окислительно-восстановительными реакциями. К наиболее распространенным веществам, создающим помехи, относят сероводород и меркаптановую серу. Также указанные методы анализа нефтепродуктов на содержание воды требуют проведения процедуры отбора проб, в процессе которого происходит контакт нефтепродукта с воздухом, содержащим пары воды, что, безусловно, приво-

дит к искажению результата анализа. Кроме того, отбор проб на содержание воды по указанным выше стандартам делает проведение анализа более длительным и трудоемким.

Описанные выше недостатки существующих методов анализа нефтепродуктов на содержание в них воды и высокие значения нижнего предела обнаружения влаги в жидких углеводородах не позволяют эффективно контролировать содержание растворенной воды в сырье установок риформинга и изомеризации.

В сложившейся ситуации в опытно-исследовательском цехе ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» была разработана методика экспресс-анализа содержания микропримесей воды в жидких углеводородах. Данный метод предназначен для оперативного определения микропримесей растворенной воды в жидких нефтепродуктах и ориентирован на определение содержания влаги в технологических потоках установок АВТ, изомеризации, каталитического риформинга и гидроочистки.

Анализ представляет собой модификацию стандартной методики определения паров воды в газах с помощью трубок Дрегера (Drager) либо других индикаторных трубок, определяющих влагу в газах. Индикаторных трубок, предназначенных для определения влаги в жидких средах, не существует.

Методика имеет в своей основе химическое взаимодействие между хлоратом магния ($Mg(ClO_4)_2$) и водой. Продукт реакции имеет голубой цвет, что позволяет характеризовать количество поглощенной влаги.

Метод позволяет определять концентрацию воды в жидких углеводородах в диапазоне 0,5–60 мг/л.

Для проведения анализа потребуются следующие приборы и материалы:

- ◆ металлический змеевик диаметром 4 мм, обеспечивающий охлаждение анализируемого потока, проходящего через него с расходом примерно 1 л/мин, до температуры не выше 30 °С;
- ◆ стеклянный Т-образный тройник с одетыми резиновыми трубками с внутренним диаметром 4 мм;
- ◆ винтовой зажим для резиновой трубки;
- ◆ трубка Дрегера для определения паров воды с пределами обнаружения 0,05–1 мг/л;
- ◆ мерный цилиндр емкостью 5–15 мл (зависит от измеряемого диапазона).

Анализ проводят следующим образом (рисунок):

1. К технологическому трубопроводу присоединяют металлический змеевик для охлаждения анализируемого потока до температуры менее 30 °С. При необходимости змеевик погружают в воду.

2. На выход змеевика одним концом надевают Т-образный тройник.

3. Секущим вентилем устанавливают расход анализируемого нефтепродукта через змеевик около 1 л/мин.

4. Индикаторную трубку подпиливают со стороны входа (направление потока указано на трубке), выход трубки обламывают выше сужения для предотвращения задержки жидкого нефтепродукта внутри трубки.

5. Вставляют в резиновый патрубок тройника трубку, соблюдая направление потока, при этом запаянный и подпиленный конец индикаторной трубки необходимо максимально приблизить к Т-образному разветвлению тройника.

6. На оставшийся свободный патрубок тройника надевают винтовой зажим.

7. Обламывают запаянный конец индикаторной трубки внутри резинового патрубка. Таким образом, предотвращается попадание влаги на индикатор из атмосферы.

8. Зажимом устанавливают ток углеводорода через индикаторную трубку со скоростью 2–3 капли в секунду, собирая их в мерный цилиндр.

9. После отбора необходимого количества углеводорода в мерный цилиндр (30 или 50 мл) ток через индикаторную трубку прекращают, открывая винтовой зажим, а затем закрывая секущий вентиль.

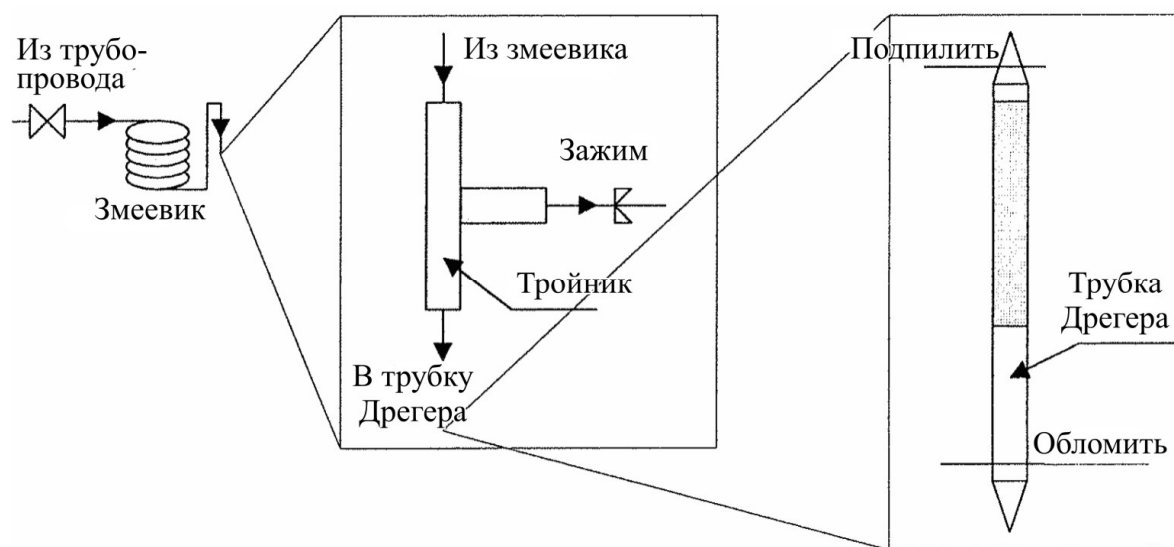


Рис. Схема проведения анализа

При проведении анализа использовались стандартные трубки Дрегера для определения концентрации паров воды в газах в диапазоне 0,05–1 мг/л.

Содержащаяся в жидком нефтепродукте вода окрашивает индикаторное вещество в синий цвет. Фронт окраски замеряют по шкале трубки и пересчитывают с учетом объема пропущенной жидкости.

Пересчет в массовые доли осуществляется исходя из плотности углеводорода по формуле

$$C_m = C_v/\rho.$$

Относительное стандартное отклонение составляет 15–20 %. Увеличение температуры анализируемого потока выше 30 °С приводит к завышению результатов анализа.

Методика анализа применима при условии, что углеводородная фракция стабильна при атмосферном давлении.

Применение описанного выше метода на одной из установок риформинга позволило определить причину повышенной влажности: попадание обводненного продукта в обвязку насоса блока риформинга. Другой пример обнаружения причины повышенной влажности гидрогенизата с использованием экспресс-анализа на содержание влаги – неудовлетворительная работа отпарной колонны. Изменение режимных параметров позволило устранить причину.

К достоинствам данного метода определения растворенной в нефтепродуктах воды относятся возможность проводить анализ непосредственно на установке, а также быстрота получения результата и низкие пределы обнаружения воды.

Разработанная методика позволяет контролировать содержание влаги в сырьевых потоках установок каталитического риформинга, изомеризации и других процессов для поддержания высокой активности платиносодержащих катализаторов и снижения риска их отравления ядами.

Получено 20.06.2012