

Контроль качества нефти и нефтепродуктов



Контроль качества нефтепродуктов

Формирование месторождений нефти

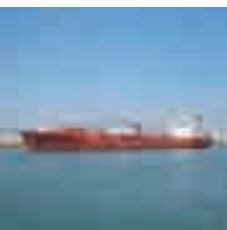
Согласно текущим научным представлениям, нефтяные запасы возникли в Юрском и Меловом периодах (от 200 до 65 млн. лет назад) из микробактериальной флоры и фауны, жившей в морях. В то время как некоторые из мертвых органических остатков были непосредственно минерализованы или разложены, другая часть опустилась на морское дно. Там этот материал был покрыт различными морскими отложениями, образовав суспензию с мелкодисперсным песком, которая затем под воздействием преобладающих геохимических условий в виде повышенного давления и минерализации медленно превратилась в сырую нефть. Благодаря своей более низкой плотности сырая нефть мигрировала через трещины в слоях грунта и скапливалась под непроницаемыми слоями камня, образовав нефтяные месторождения, известные нам сегодня. Иногда формировались открытые нефтяные месторождения, что позволило нашим предкам использовать сырую нефть для обогрева и освещения, строительства и смазки механизмов.

"Смазка" глобальной экономики

В наши дни из сырой нефти, которая содержит по меньшей мере 500 различных компонентов, с помощью перегонки и очистки получают сжиженный газ, бензин, дизельное топливо и топочный мазут, смазки, а также широкий спектр других продуктов. Будучи "смазкой" глобальной экономики, сырая нефть вездесуща. Она покрывает около 40% наших потребностей в энергии и используется в химической промышленности для выпуска пластмасс, текстиля и красителей, косметики, удобрений, моющих средств, строительных материалов и фармпрепаратов.

Важность нефтепродуктов и их производных отражается в большом количестве относящихся к ним стандартов. Компания Metrohm, будучи ведущим производителем приборов для ионного анализа, предлагает проверенное временем "ноу-хау" в сфере обеспечения качества нефтепродуктов.

02



Стандарты измерений в нефтехимической отрасли

Данные стандарты отображают международные методы испытания и требования для нефтепродуктов. Приборы компании Metrohm соответствуют всем минималь-

ным требованиям и ограничениям, предусмотренным в соответствующих стандартах.

Параметр	Стандарт	Матрица	Метод	Стр.
Щелочное число	ГОСТ 11362 ASTM D 4739	Смазки Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	4
	ГОСТ 11362 ASTM D 2896	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
Общее щелочное число	ГОСТ 11362 DIN ISO 3771	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
Азотистые основания	UOP269	Нефтяные дистилляты	Потенциметрическое титрование	
Кислотное и основное число	ASTM D 974	Нефтепродукты	Индикаторное титрование	
	ГОСТ 5985 ASTM D 664	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
Кислотное число	ГОСТ 11362 DIN EN 12634	Смазки Нефтепродукты	Индикаторное титрование	
Водорастворимые кислоты и щелочи	ГОСТ 6307	Нефтепродукты	Измерение величины pH	
Кислотное число и нафтеновые кислоты	UOP565	Нефтепродукты Нефтяные дистилляты	Потенциметрическое титрование	
Меркаптановая сера	ГОСТ 17323 ASTM D 3227	Моторное топливо, керосин	Потенциметрическое титрование	
	ISO 3012	Высоколетучие дистилляты Среднелетучие дистилляты	Потенциметрическое титрование	
H ₂ S	ASTM D 2420	Сжиженный газ (LPG)	Потенциметрическое титрование	
H ₂ S, меркаптановая сера	UOP163	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
Щелочность, H ₂ S, меркаптаны	UOP209	Отработанные щелочные нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
H ₂ S, меркаптановая сера, карбонил сульфид	UOP212	Газообразные углеводороды Сжиженный газ (LPG)	Потенциметрическое титрование	
Йодное число	ГОСТ 2070	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	6
Число омыления	ASTM D 94	Нефтепродукты	Потенциметрическое титрование	
	DIN 51559	Сырая нефть Трансформаторное масло	Индикаторное титрование	
Бромное число	ASTM D 1159	Нефтяные дистилляты Алифатические алкены	Потенциметрическое титрование	6
	ASTM D 5776	Ароматические углеводороды	Потенциметрическое титрование	
	ISO 3839	Нефтяные дистилляты Алкены	Потенциметрическое титрование	
Бромное число и бромный индекс	UOP304	Углеводороды	Потенциметрическое титрование	
Бромный индекс	ASTM D 2710	Нефтяные углеводороды	Потенциметрическое титрование	
Гидроксильное число	ASTM E 1899	Алифатические и циклические углеводороды	Потенциметрическое титрование	7
	DIN 53240	Смоли, сырье для лаков, первичные спирты, гликоли, жиры	Потенциметрическое титрование	
Содержание неорганического хлора, хлорорганических соединений и общее содержание хлора	UOP588	Углеводороды	Потенциметрическое титрование	7
Содержание хлорорганических соединений	ГОСТ P 52247 ASTM D 4929	Сырая нефть	Потенциметрическое титрование	7
	ГОСТ 21534	Сырая нефть	Потенциметрическое титрование	
Хлористые соли	ГОСТ 21534	Сырая нефть	Потенциметрическое титрование	
Минерализация	ASTM D 6470	Сырая нефть	Потенциметрическое титрование	7
Содержание воды	DIN 51777-1/2a	Нефтяные углеводороды Растворители	Кулонометрическое КФ титрование В Объемометрическое КФ титрование	8
	ASTM D 4377	Сырая нефть	Объемометрическое КФ титрование	
	ГОСТ 24614 ASTM D 4928	Сырая нефть	Кулонометрическое КФ титрование	
	ASTM E 1064	Сырая нефть Органические растворители Смазочные масла	Кулонометрическое КФ титрование	
	ГОСТ 24614 ASTM D 6304	Нефтепродукты	Кулонометрическое КФ титрование	
	ASTM D 1364	Высоколетучие растворители	Объемометрическое КФ титрование	
	ASTM D 890	Скипидар	Азеотропная дистилляция, КФ титрование	
	ASTM E 203	Общий	Объемометрическое КФ титрование	
	ISO 10336	Сырая нефть	Объемометрическое КФ титрование	
	ISO 10337	Сырая нефть	Кулонометрическое КФ титрование	
ISO 12937	Нефтепродукты	Кулонометрическое КФ титрование		
ISO 6296	Нефтепродукты	Объемометрическое КФ титрование		
Окислительная стабильность	EN 14112	Метилловые эфиры жирных кислот (В100)	Окислительная стабильность	10
	EN 15751	Метилловые эфиры жирных кислот Смеси дизельных топлив	Окислительная стабильность	
Неорганические хлориды и сульфаты	DIN EN 15492	Этанол как компонент бензиновой смеси	Ионная хроматография	12
Сера, тяжелые металлы	–	Бензин, этанол	Вольтамперометрия	16
pH, проводимость и параметры, которые могут быть определены с помощью титрования и вольтамперометрии	Условия, зависящие от технологического процесса	Нефтепродукты	Анализ технологического процесса	18

A_В в состоянии пересмотра, B_Т титрование по методу Карла Фишера

Титрование

04

Определение кислотных и щелочных чисел потенциометрическим титрованием с электродом Solvotrode

Щелочное число показывает суммарное содержание щелочных компонентов в нефтепродуктах. В частности, они включают первичные органические и неорганические аминосоединения. Тем не менее, также определяются соли слабых кислот, основные соли поликарбонатов, ряд солей тяжелых металлов и моющие вещества. Щелочное число показывает, сколько щелочных компонентов, выраженных в виде мг КОН, содержится в 1 г образца. Это определение используется для быстрой фиксации изменений продукта во время использования.

Кислотное число показывает суммарное содержание кислотных компонентов в нефтепродуктах. Это компоненты (кислоты, соли) с величинами $pK_a < 9$. Кислотное число показывает, сколько миллиграммов

КОН требуется для нейтрализации 1 г образца. Кислотное число указывает на изменения продукта во время использования.

Оба параметра определяются потенциометрическим титрованием в неводных растворителях или в смесях растворителей. Комбинированный стеклянный pH-электрод Solvotrode был специально разработан для этой задачи. Сдвижную муфту диафрагмы можно легко очистить даже при наличии сильных загрязнений. Электростатическое экранирование электролитной камеры также гарантирует низкий уровень шумов измеряемого сигнала.



855 Robotic Titrosampler (с насосом 772) для определения кислотного и щелочного чисел



Электрод Solvotrode

Стандарт	Параметр	Титрант	Растворитель	Электрод (электролит сравнения)
ГОСТ 11362 ASTM D 4739	Щелочное число	HCl в изопропанол	Хлороформ, толуол, изопропанол, вода	Solvotrode (LiCl в этаноле)
ГОСТ 11362 ASTM D 2896	Щелочное число > 300 мг КОН/г	Хлорная кислота в ледяной уксусной кислоте	Ледяная уксусная кислота, ксилол	Solvotrode (TEABr ^a в этиленгликоле)
ГОСТ 11362 DIN ISO 3771	Щелочное число	Хлорная кислота в ледяной уксусной кислоте	Толуол, ледяная уксусная кислота, ацетон	Solvotrode (TEABr ^a в этиленгликоле)
ГОСТ 5985 ASTM D 664	Кислотное число	КОН в изопропанол	Толуол, изопропанол, вода (смазки) Изопропанол (биодизель)	Solvotrode (LiCl в этаноле)
ГОСТ 11362 DIN EN 12634	Кислотное число	КОН в ТМАН ^b	Диметилсульфоксид, изопропанол, толуол	Solvotrode (LiCl в этаноле)
UOP565	Кислотное число и нафтеновые кислоты	КОН в изопропанол	Толуол, изопропанол, вода	Solvotrode (LiCl в этаноле)

^a Тетраэтиламмония бромид

^b Тетраметиламмония гидроксид

Определение серы и соединений серы методом потенциометрического титрования с электродом Ag Titrode

Содержащиеся в нефтепродуктах соединения серы не только обладают неприятным запахом, они также вредны для окружающей среды и вызывают коррозию. Для определения сероводорода и меркаптанов в жидких углеводородах (бензин, керосин, лигроин и прочие дистилляты), пробы титруют раствором нитрата серебра, с образованием сульфида серебра (Ag_2S) и меркаптидов серебра. Это дает два отчетливых скачка потенциала. Первая точка эквивалентности соответствует сероводороду (H_2S), вторая меркаптанам. Индикаторным электродом титрования является комбинированный Ag электрод, Ag Titrode, с покрытием Ag_2S . Так как и H_2S , и меркаптаны окисляются на воздухе, и продукты окисления не могут быть определены титриметрически, то титрование должно выполняться в атмосфере азота.

Газообразные соединения серы также могут быть определены данным методом. Для этой цели они поглощаются щелочным раствором. Первые две поглощательных склянки содержат KOH или NaOH (для H_2S и меркаптанов), третья содержит раствор моноэтаноламина в этаноле (для карбонил сульфида).

Результаты выражаются в мг/кг (ppm) серы в форме сероводорода и/или меркаптана.



Электрод Ag Titrode

Число омыления

Число омыления (SN) служит, главным образом, для определения содержания сложных эфиров жирных кислот в образце. Сложные эфиры жирных кислот омыляются при кипячении в KOH, в результате получаются соли жирных кислот и соответствующий спирт, например глицерин. Этот метод не является селективным, так как кислые компоненты образца взаимодействуют с KOH и приводят к повышению числа омыления (SN). Титрантом является раствор хлористого водорода $c(\text{HCl}) = 0,5$ моль/л в изопропанол. Число SN показывает, сколько мг KOH потребляется 1 г при условиях испытания.

Бромное число и бромный индекс

Бромное число (BN) и бромный индекс (BI) показывают содержание в нефтепродуктах ненасыщенных соединений (обычно двойных связей C-C). В этом случае бром присоединяется по двойной связи. Число BN указывает, сколько граммов брома (Br_2) связывается 100 г образца.

Данный метод используется для следующих продуктов:

- Дистилляты с точкой кипения ниже 327°C (620°F) и объемным процентом как минимум 90% соединений, которые легче чем 2-метилпропан (сюда входят топлива с добавкам и без добавок свинца, керосин и газойли).
- Коммерческие алкены (смеси алифатических моноалкенов) с бромным числом от 95 до 165.
- Пропены (тримеры и тетрамеры), тримеры бутена, смеси ноненов, октенов и гептенов.

Показатель BI указывает, сколько миллиграммов брома (Br_2) связывается 100 г образца. Этот метод используется для не содержащих алкенов углеводородов с температурой кипения ниже 288°C (550°F) и бромным индексом от 100 до 1000. Для продуктов с бромным индексом >1000 применяется параметр бромное число.

Метод	Образцы	Титрант	Растворитель	Электрод
Бромное число [г $\text{Br}_2/100$ г]	Моторные топлива, керосин, газойли, пропен, бутены, гептены, октены, нонены	$c(\text{бромид} / \text{броматный раствор}) = 0,08333$ моль/л	Ледяная уксусная кислота, трихлорэтан, метанол	Двойной Pt электрод
Бромный индекс [мг $\text{Br}_2/100$ г]	Не содержащие олефинов углеводороды	$c(\text{бромид} / \text{броматный раствор}) = 0,00333$ моль/л	Ледяная уксусная кислота, трихлорэтан, метанол	Двойной Pt электрод





Гидроксильное число

Гидроксильное число (ОНН) показывает количество мг КОН, соответствующее гидроксильным группам в 1 г образца. Наиболее часто методом определения гидроксильного числа является обработка образца ацетангидридом в пиридине с последующим титрованием образовавшейся уксусной кислоты. Кипячение с обратным холодильником в течение одного часа является достаточно трудно автоматизируемым процессом. Кроме того, серьезным недостатком данного метода является использование вредного для здоровья пиридина.

Альтернативой служит значительно более простой и легко автоматизируемый метод ASTM E 1899. Первичные и вторичные гидроксильные группы преобразуются толуол-4-сульфонил-изоцианатом (TSI) в карбамат, который затем титруется сильным основанием тетрабутиламмония гидроксидом (ТВАН) в неводной среде. Этот метод особенно подходит для нейтральных рафинатов. Кислые продукты дают завышенные результаты. Таким же образом продукты, которые содержат основания, могут показывать слишком низкие значения из-за нейтрализации образовавшегося карбамата.

Хлориды и органически связанный хлор

Органически связанный хлор, присутствующий в нефтепродуктах, разлагается при высоких температурах с образованием хлористого водорода, обладающего высокой коррозионной активностью, что может вызвать повреждения оборудования, например ректификационных колонн.

Перед измерениями образцы освобождаются от соединений серы и неорганических хлоридов с помощью дистилляции и последующей промывки, как это описано в стандарте ASTM D 4929. Органически связанный хлор преобразуется в NaCl с помощью металлического натрия в толуоле. После экстракции в водную фазу NaCl титруется потенциометрически с помощью раствора нитрата серебра.

Определение воды по методу Карла Фишера

08

Вода присутствует в качестве примеси практически во всех нефтепродуктах. Она ухудшает смазочные свойства, вызывает разрушение масла микроорганизмами, ведет к образованию суспензий в резервуарах и способствует коррозии железа и других металлов. В то время как при высоких температурах вода кипит и способствует частичному обезжириванию, температуры ниже точки замерзания ведут к образованию кристаллов льда и быстрому ухудшению смазочных свойств. Кроме того, изоляционные и трансформаторные масла, используемые в высоковольтной технике, становятся электропроводящими и поэтому совершенно бесполезными при наличии воды.

В связи с этим, информация о присутствии воды в нефтепродуктах имеет первостепенное значение. Титрование по методу Карла Фишера, благодаря великолепной воспроизводимости и точности, а также простоте использования, стало наиболее важным методом определения содержания воды и соответственно отражено в ряде международных стандартов. Измерения могут выполняться с помощью объеметрического или кулонометрического титрования по методу Карла Фишера. Из-за низкого содержания воды в нефтепродуктах обычно применяется кулонометрическое КФ титрование.

Алифатические и ароматические компоненты нефти

В этих продуктах вода определяется просто. Они обычно содержат лишь небольшое количество воды, поэтому используется кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера. Если проводится волюметрическое титрование, должны использоваться реагенты с низким титром. Для повышения растворимости углеводородов с длинной цепью рекомендуется использовать соразтворитель (пропанол, деканол или хлороформ). В редком

случае мешающего влияния, вызванного присутствием двойных связей, рекомендуется использование однокомпонентных реагентов.

Гидравлические, изоляционные, трансформаторные и турбинные масла

В этих маслах содержание воды всегда определяется кулонометрически с использованием ячейки с диафрагмой. Из-за низкой растворимости в метаноле могут использоваться растворители (хлороформ или трихлорэтилен). Так как эти продукты характеризуются очень низким содержанием воды, очень важно достигать низкой и постоянной величины дрейфа.

Моторные масла, смазочные масла и консистентные смазки

Присадки, часто присутствующие в подобных маслах, могут реагировать реактивом КФ и давать неверные результаты. В этом случае применяется КФ печь, в которой поток сухого газа-носителя перемещает испаренную воду в ячейку для титрования. Так как сам образец не вступает в контакт с реагентом КФ, то можно исключить влияние побочных реакций и эффекта матрицы. Правильная температура нагревания должна быть ниже температуры разложения и должна подбираться экспериментально.

Скипидар и продукты его перегонки

После добавления толуола или ксилола, вода переносится путем азеотропной дистилляции в ячейку для титрования, где и определяется титрованием по Карлу Фишер.



Испаритель КФ



860 KF Thermoprep с Кулонометром 756 KF



841 Titrand

Нефть (сырая нефть, тяжелая нефть)

В этих продуктах вода распределяется неоднородно, поэтому образцы нефти перед анализом должны быть гомогенизированы, например с помощью диспергатора Polytron PT 1300D. Более того, сырая и тяжелая нефти содержат смолы, которые могут серьезно загрязнить электроды и ячейки титрования. Поэтому реагенты следует регулярно заменять, а ячейки титрования должны тщательно очищаться. Для гарантии полного растворения образца в метанол добавляют соразтворители:

- Сырая нефть (как правило)
 - 10 мл метанола +
 - 10 мл хлороформа +
 - 10 мл толуола
- Тяжелая нефть
 - 10 мл метанола +
 - 10 мл хлороформа +
 - 20 мл толуола

Топлива

Эта группа содержит меркаптаны, которые окисляются йодом, и поэтому анализ дает слишком высокое содержание воды. Эту проблему можно решить с помощью добавления N-этилмалеинимида, что дает присоединение SH групп меркаптана к двойной связи N-этилмалеинимида.

Другой опцией является раздельное определение компонента меркаптана путем потенциометрического титрования с нитратом серебра. Результат определения воды, уменьшенный на эту величину, составляет фактическое содержание воды в образце (1 ppm серы в виде меркаптана соответствует 0,5 ppm воды). Обычно содержание воды в топливе определяется путем кулонометрического титрования. При работе с объемметрическим титрованием в раствор должен быть добавлен соразтворитель.



Реакция меркаптана с N-этилмалеинимидом

Окислительная стабильность

10

При хранении с доступом воздуха нефтепродукты вступают в реакции окисления, что может привести к проблемам в двигателях внутреннего сгорания. Полимеры и слаборастворимые соединения могут образовывать отложения и блокировать системы впрыска топлива. Поэтому очень важной характеристикой нефтепродуктов является поведение при старении (окислительная стабильность).

Для количественного определения окислительной стабильности с использованием метода Rancimat воздух пропускается через исследуемый образец при повышенной температуре, что вызывает искусственное состаривание образца. Во время этого процесса органические молекулы с длинной цепью окисляются кислородом, при этом образуются высоко летучие органические вещества и нерастворимые полимерные соединения. Первые уносятся током воздуха, поглощаются водой и детектируются путем измерения проводимости. Время до начала образования этих продуктов разложения называется временем индукции, или коэффициентом стабильности масла (OSI), и характеризует устойчивость образца к процессам окислительного старения, т.е. окислительную стабильность.

873 Biodiesel Rancimat

Прибор 873 Biodiesel Rancimat предоставляет простое и надежное определение окислительной стабильности нефтепродуктов и биодизеля. Это устройство управляется через ПК; программное обеспечение регистрирует кривые измерения, автоматически оценивает их и вычисляет результат. Одновременно может быть измерено до восьми образцов.





Важные методы применения

Биодизель и биодизельные смеси

Биодизель (FAME, метиловые эфиры жирных кислот) обычно получают из масличных семян с последующей переэтерификацией метанолом. Биодизель все шире и шире используется в качестве смесового компонента для минерального дизельного топлива. Растительные масла и метиловые эфиры жирных кислот относительно нестабильны при хранении, так как они медленно окисляются атмосферным кислородом. Как и в случае с окислением нефти, полимерные соединения, образующиеся при окислении биодизеля, могут вызвать повреждения двигателей. По этой причине окислительная стабильность является важным критерием качества для биодизеля и растительных масел, и должна регулярно контролироваться во время производства согласно EN 14112. Соответствующие методы для биодизельных смесей описаны в EN 15751. Добавление подходящих антиоксидантов замедляет процессы окисления. Прибор 873 Biodiesel Rancimat также позволяет определять эффективность антиоксидантов.

Обессеренное дизельное топливо

Будучи результатом требований защиты окружающей среды и технических требований от производителей двигателей транспортных средств, обессеренное био-

дизельное топливо постоянно расширяет свои позиции на рынке (дизель с ультранизким содержанием серы). Это минеральное дизельное топливо с содержанием серы максимум 10 ppm (Европа) или 15 ppm (США) окисляется значительно легче, чем ранее использовавшееся дизельное топливо с более высоким содержанием серы. Это означает, что окислительная стабильность также становится важным параметром при производстве топлива. Прибор 873 Biodiesel Rancimat позволяет выполнять простую оценку окислительной стабильности.

Биологически легко разлагаемые смазочные масла

Биологически легко разлагаемые смазочные масла также могут производиться из натуральных жиров и масел. Также как и сырье для их производства, эти продукты также подвержены окислению.

Лёгкое дистиллятное топливо

Наряду с другими методами, метод Rancimat также используется для оценки окислительной стабильности лёгкого дистиллятного топлива. Для ускорения реакции в образец топлива в качестве катализатора добавляется металлическая медь.



Метод ионной хроматографии

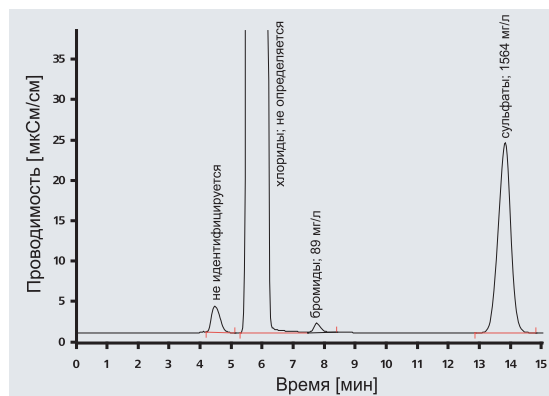
Контроль качества нефтепродуктов включает ряд применений метода ионной хроматографии, в котором низкомолекулярные органические и неорганические ионы определяются в топливах, смазочных маслах, газопромывных растворах и в так называемой "промысловой воде", являющейся побочным продуктом при добыче сырой нефти.

Анионы и катионы в "промысловой воде"

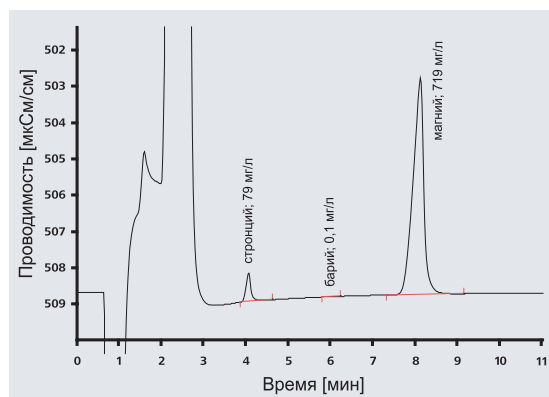
Во время добычи нефти на поверхность выкачиваются большие объемы "промысловой воды". Кроме капель нефти и растворенных органических компонентов, "промысловая вода" содержит большое число неорганических катионов, таких как кальций, магний, барий, и стронций, а также такие анионы, как карбонаты, бромиды и сульфаты. Подобные соли могут вести к отложению накипи и полностью забить трубопроводы. По этой причине определение неорганических компонентов имеет исключительную важность также для правильной дозировки ингибиторов образования накипи.



Так как измерения выполняются не только в лабораториях, но и на месте добычи, требуются надежные аналитические устройства, которые не нуждаются в частом сервисном обслуживании. Это обеспечивается ионным хроматографом 881 Compact IC pro в соединении с Автосамплером 858 Professional Sample Processor. Данная система также может быть снабжена встраиваемой системой диализа, запатентованной Metrohm. Интеллектуальное ПО MagIC Net™ управляет приборами, данными, ведет мониторинг системы и может при необходимости быть сконфигурировано как "Управление одной кнопкой" ("One-button IC") для рутинного пользователя.



Анионы в "промышленной воде"; колонка: Metrosep A Supp 4 – 250 (6.1006.430); элюент: 1,8 ммоль/л Na_2CO_3 , 1,7 ммоль/л NaHCO_3 , 1,0 мл/мин; объем образца: 20 мкл; разбавление образца 1:20



Катионы в "промышленной воде"; колонка: Nucleosil 5SA (6.1007.000); элюент: 4,0 ммоль/л винной кислоты, 3,0 ммоль/л этилендиамина, 0,5 ммоль/л дипикололиновой кислоты, 5% ацетона, 1,5 мл/мин; объем образца: 20 мкл; разбавление образца 1:10



881 Compact IC pro в комбинации с 858 Professional Sample Processor, дополнительно снабженный системой диализа



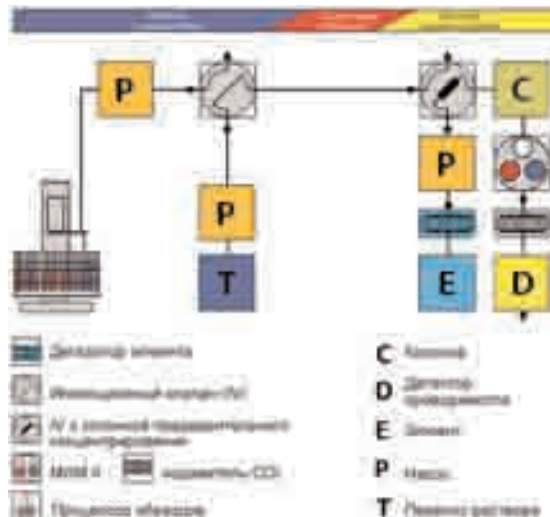
Анионы в смесях бензин-этанол

Использование энергии возобновляемых источников и сопутствующее снижение выбросов парниковых газов является одной из самых актуальных целей нашего современного технологического общества. Этанол производится из отходов и возобновляемых растительных материалов, и затем может смешиваться с обычным бензином в любых пропорциях, что рассматривается как одна из наиболее многообещающих альтернатив. Загрязнения в виде неорганических солей могут отрицательно повлиять на производительность двигателей, поэтому различные международные стандарты регулируют содержание хлоридов и сульфатов в бензино-спиртовых смесях.

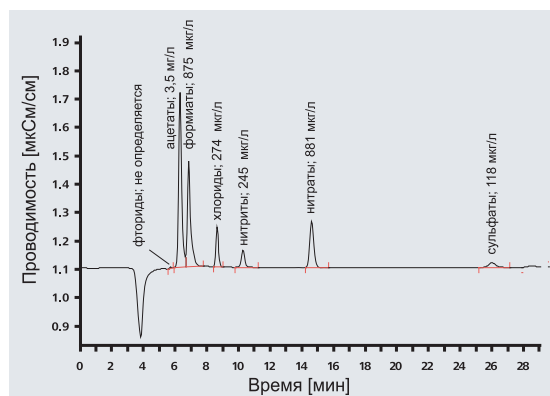


Простое устранение влияния матрицы

При определении анионов мешающее влияние матрицы топлива устраняется с помощью встроенной системы нейтрализации, Metrohm Inline Matrix Elimination. Для этой цели образец топлива вкалывается непосредственно в высокопроизводительную колонку предварительного концентрирования. В то время как анионы остаются в колонке, топливная матрица устраняется из колонки предварительного концентрирования с использованием промывного раствора. Затем анионы вымываются в аналитическую колонку. Этот метод позволяет дополнительно определять ацетаты и формиаты.



Схематическое представление процесса Metrohm Inline Matrix Elimination



Анионы в E85 бензино-спиртовых смесях (85% этанола, 15% бензина); колонка: Metrosep A Supp 7 – 250 (6.1006.630); элюент: 3,6 ммоль/л Na_2CO_3 , 7,5% ацетона, 0,8 мл/мин; объем образца: 10 μL ; устранение матрицы: раствор для переноса 7,5% ацетона, предварительная концентрация образца Metrosep A PCC 1 HC (6.1006.310)



ProfIC 8 Anion System c Metrohm Inline Matrix Elimination

Вольтамперометрия

Вольтамперометрический анализ на следовые количества, используется для определения электрохимически активных веществ. Это могут быть неорганические или органические ионы, или даже нейтральные органические соединения. Вольтамперометрия часто используется для дополнения и подтверждения спектрометрических методов и характеризуется низкими затратами на оборудование, сравнительно низкими расходами на эксплуатацию, быстрым проведением анализа, высокой точностью и чувствительностью. В отличие от других спектроскопических методов, с помощью вольтамперометрии можно определить различные окислительные состояния ионов металлов или определить, находятся ли ионы металлов в свободном или в связанном состоянии. Этот вид анализа называется "speciation analysis" (анализ химических форм).

Широкий диапазон применения

Вольтамперометрические измерения могут проводиться как в водных растворах, так и в органических растворителях. Определение тяжелых металлов часто прово-

дится в водных растворах после разложения образца.

Вольтамперометрия, в частности, подходит для лабораторий, в которых при среднем количестве анализируемых образцов требуется контролировать лишь несколько параметров. Она часто используется для особых применений, в которых трудновыполнимо или слишком дорого использовать другие методы.

797 VA Computrace

797 VA Computrace является современной вольтампериметрической измерительной установкой, с помощью которой можно выполнять вольтамперометрические и полярографические измерения. Этот анализ легко автоматизируется с помощью дозаторов Dosino и устройства смены образцов.



Примеры применений

Элементарная сера в бензине

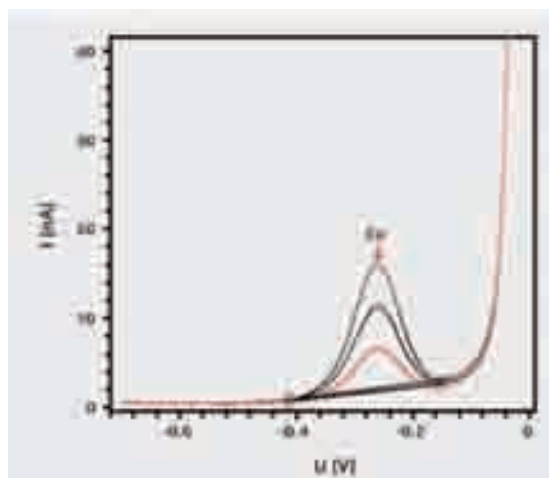
Общее содержание серы в нефтепродуктах обычно стандартизовано законом и поэтому постоянно контролируется. Иногда интересно посмотреть, в какой именно форме фактически присутствует сера. С использованием вольтамперометрии уровень содержания элементарной серы можно определить быстро и непосредственно. Исходя из содержания серы, можно сделать выводы о влиянии бензина на процессы коррозии, например в отношении датчиков в топливном баке.

Медь в этаноле

Этанол все шире используется как смешиваемая добавка к бензину. Отложения могут вызвать проблемы в двигателе. Например, следы меди катализируют процесс окисления углеводородов. При окислении образуются полимерные соединения, которые могут привести к возникновению отложений и блокировке каналов топливной системы. Используя вольтамперометрию, содержание меди можно определить без какой-либо подготовки образца в чистом этаноле или в бензино-спиртовых смесях (E85, 85% этанола + 15% бензина) в диапазоне от 2 мкг/кг до 500 мкг/кг.

Тяжелые металлы в нефтепродуктах

Определение переходных металлов в нефтепродуктах с помощью вольтамперометрии обычно проводится после разложения образца. Обычно образцы минерализуются или сжигаются с помощью микроволнового разложения. Альтернативно ионы металлов также можно определить после экстракции минеральными кислотами.



Вольтамперометрическое определение меди

Контроль процесса Atline

18

В ректификационных колоннах, в нефтеперегонных и нефтехимических установках сырая нефть обрабатывается по сложному технологическому процессу, с образованием целого ряда промежуточных и конечных продуктов. Качество продукта и экономичность процесса производства полностью зависят от производственного анализа. Образцы должны анализироваться за самое короткое время для быстрой регистрации изменяющихся условий процесса. Тем не менее, квалифицированный лабораторный персонал бывает доступен не круглосуточно, и лаборатория может находиться на достаточно большом расстоянии от предприятия, что не позволяет выполнять быстрый анализ образцов.

Возможность анализировать образцы непосредственно на предприятии во время выполнения технологического процесса дает значительные преимущества. Подобная возможность предоставляется Metrohm ProcessLab, надежной и простой в эксплуатации аналитической системой, которая может располагаться в непосредственной близости от технологических установок. Образец помещается в Process-Lab и процедура анализа запускается простым нажатием кнопки. ProcessLab основано на проверенных компонентах Metrohm для титрования и вольтамперометрии.

Система ProcessLab специально была спроектирована как модульная; она конфигурируется согласно аналитическим требованиям и может быть полностью интегрирована в технологическую коммуникационную сеть через входы / выходы (обычно 4...20 мА). Всего лишь через несколько минут после взятия образца соответствующая технологическая информация становится доступной на LIMS или на основном дисплее. Технологические условия могут быть быстро и эффективно скорректированы по мере необходимости. Поэтому ProcessLab идеально подходит для быстрого и независимого мониторинга процессов в производственной среде.

Аналитическая система ProcessLab состоит из блока управления с ЖК монитором и аналитического модуля, специфичного для требуемой задачи, настроенного по техническим требованиям заказчика. Для еще более простой и удобной эксплуатации доступен блок управления с сенсорным экраном. Благодаря своему брызгозащищенному корпусу, ProcessLab идеально подходит для использования в самых жестких производственных условиях.



Аналитическая система ProcessLab с сенсорным экраном и аналитическим модулем



Определение кислотных и щелочных чисел

Определение кислотных и щелочных чисел очень важно для контроля качества нефтепродуктов. Кислотное число говорит о компонентах, которые по сумме своих характеристик могут окислять, что позволяет сделать выводы о коррозии на предприятии или для компонентов двигателя. В долгосрочном смысле, нефтепродукты с высокими щелочными числами обеспечивают защиту от коррозионного влияния любых образующихся кислот. С помощью измерения суммы параметров могут быть быстро зарегистрированы изменения продукта во время его использования.

Определение кислотных и щелочных чисел автоматически выполняется ProcessLab с помощью потенциометрического титрования в неводных средах. Благодаря непосредственной близости к технологическому процессу, результаты анализа доступны за минуты.

Производство стандартных смесей с определенными октановыми характеристиками

Октановое число является мерой устойчивости бензина к детонации в двигателе. Для проведения оценки октанового числа определяется устойчивость образца бензина к детонации в двигателе по сравнению со стандартными смесями, имеющими уже известное октановое число. Стандартные смеси, состоящие из н-гептана, изооктана (2,2,4-триметилпентана) и толуола, должны быть подготовлены с самой высокой точностью и тщательностью. Система ProcessLab идеально подходит для этого благодаря своим возможностям по работе с жидкостями. Автоматическое выполнение разбавлений и диапазонов разбавлений, а также введение различных присадок, может быть произведено без каких-либо проблем. Производство испытательных смесей тщательно документируется, и отчет может быть использован в качестве сертификата.

Таким же образом можно приготовить стандартные смеси для измерения цетанового числа дизельных двигателей.

On-line анализ технологического процесса

20

В нефтехимической промышленности особую важность имеет непрерывный контроль технологического процесса, качество продукта и состав любых потоков отходов. С помощью оперативных технологических анализаторов Applikon Analytical подобный контроль можно осуществлять 24 часа в день 7 дней в неделю. Эти анализаторы могут использоваться непосредственно на предприятии, в максимальной близости к технологическому процессу, и работать совершенно автономно, без вмешательства оператора. Анализаторы Applikon базируются на методах "мокрого" химического анализа, таких как титрование, колориметрия или ион-селективные измерения. Анализаторы доступны в исполнении как для одного метода, и контроля одного технологического потока, так и для работы с множеством методов и множеством потоков.

В оперативном анализе пробоотбор и предварительная подготовка образцов также важны, как и сам анализатор. Applikon Analytical имеет большой опыт в этой области и может предложить системы пробоотбора, изготовленные по техническим спецификациям заказчика, например для понижения давления, фильтрования и дегазирования.

Анализ сам по себе бесполезен для управления технологическим процессом, и по этой причине все анализаторы снабжены цифровыми и аналоговыми выходами. Результаты, например, могут передаваться через выходы 4...20 мА, а при этом аварийные оповещения передаваться через цифровые выходы. В свою очередь цифровые входы могут использоваться для целей дистанционного запуска/завершения.

Во многих случаях для анализаторов будет достаточно корпуса IP66-NEMA4. В некоторых случаях в нефтехимической отрасли требуется использование взрывозащищенных систем. Для этих целей доступен ADI 2040 во взрывозащищенной версии с корпусом из нержавеющей стали для работы в Зоне I или в Зоне II согласно директивам по работе во взрывоопасной атмосфере (ATEX).



ADI 2040 во взрывозащищенном исполнении с отделением для реагентов



Многие из методов анализа, используемых в лаборатории, могут быть перенесены в онлайн-анализатор. Типичными применениями являются:

Содержание воды

Очень важным параметром контроля качества в нефтехимической промышленности является определение содержания воды в маслах. Слишком высокое содержание воды оказывает негативное влияние на качество масел. Как и в лаборатории, метод титрования Карла Фишера (кулонометрия) является методом для on-line определения содержания воды в любом нефтепродукте.



Кюветный модуль для колориметрических измерений

Содержание солей в сырой нефти

Чрезмерное содержание хлоридов в сырой нефти может привести к высоким скоростям коррозии нефтеперегонных установок и оказывать вредное влияние на используемые катализаторы. Методы обессоливания хорошо отработаны, но для контроля за процессом и для снижения затрат необходим непрерывный контроль содержания соли. С помощью ADI 2040, оборудованного специальными клапанами для образцов, содержание солей может отслеживаться путем измерения проводимости или путем титрования. После каждого анализа измерительный сосуд очищается, и перед взятием следующего образца выполняется холостое измерение. Для этого типа применения анализаторы конфигурируются во взрывоустойчивом корпусе.



Система пробоотбора для определения содержания воды в углеводородах

Определение содержания сероводорода и меркаптанов

Соединения серы в маслах и в нефтепродуктах могут вызвать коррозию и нанести ущерб окружающей среде. Определение H_2S , а также меркаптанов выполняется путем титрования нитратом серебра, при этом серебряный электрод с сульфидным покрытием служит индикаторным электродом.

Трет-бутиловый спирт (ТВС) в стироле

При производстве стирола добавление ТВС в качестве стабилизатора является критически важным для предотвращения полимеризации стирола во время хранения и транспортировки. Концентрация ТВС должна поддерживаться на уровне выше 10...15 мг/л. Проблема заключается в том, что концентрация ТВС в стироле медленно уменьшается в присутствии кислорода. Используя ADI 2040 с колориметрическим методом, уровни ТВС могут непрерывно отслеживаться для того, чтобы поддерживать концентрацию на соответствующем уровне.

Applikon входит в группу Metrohm. Компания производит аналитическое оборудование для оперативного анализа.



www.applikon-analyzers.com

Технические спецификации и информация по заказам

Титрование

2.848.3010	Oil Titrino plus (Нефтяной комплект)
2.809.3010	Oil Titrandо (Нефтяной комплект)
2.855.2010	Титросамплер Robotic TAN/TBN Analyzer
6.0229.100	Электрод Solvotrode
6.0430.100	Электрод Ag Titrode
6.6040.00X	Коллекция приложений "Oil PAC"

Определение воды по методу Карла Фишера

Кулонометрическое КФ титрование

2.831.0010	Кулонометр 831 KF, включая генерирующий электрод с диафрагмой и мешалку 728 (магнитную мешалку)
2.831.0110	Кулонометр 831 KF, включая генерирующий электрод без диафрагмы, мешалка заказывается отдельно
или	
2.756.0010	Кулонометр 756 KF со встроенным принтером, включая генерирующий электрод с диафрагмой и мешалку 728 (магнитную мешалку)
2.756.0110	Кулонометр 756 KF со встроенным принтером, включая генерирующий электрод без диафрагмы, мешалка заказывается отдельно
2.728.0010	Мешалка 728 (магнитная мешалка)

Объемометрическое КФ титрование

2.870.0010	870 KF Titrino plus
2.890.0110	890 Titrandо с сенсорным управлением
2.841.0010	841 Titrandо, включая титровальную ячейку и индикаторный электрод

Печь KF

2.860.0010	860 KF Thermoprep
или	
2.874.0010	Автосамплер-печь 874 Oven Sample Processor
2.136.0200	Испаритель KF

Вольтамперометрия

2.797.0010	Вольтамперметр 797 VA Computrace для ручной работы
MVA-2	Система VA Computrace с автоматическим добавлением стандарта. Состоит из вольтамперметра 797 VA Computrace с двумя дозаторами 800 Dosinos.
MVA-3	Полностью автоматизированная система VA Computrace. Состоит из вольтамперметра 797 VA Computrace с автоподатчиком проб 863 Compact VA Autosampler и двумя дозаторами 800 Dosinos для автоматического добавления вспомогательных растворов. Позволяет автоматически обрабатывать до 18 образцов. Эта система является оптимальным решением для автоматического анализа небольших серий образцов.

Окислительная стабильность

2.873.0014	873 Biodiesel Rancimat (230 B), включая программное обеспечение и дополнительные принадлежности
2.873.0015	873 Biodiesel Rancimat (115 B), включая программное обеспечение и дополнительные принадлежности

Ионная хроматография

Анионы и катионы в "промысловой воде"

2.881.0030	881 Compact 1C pro – Анион – MCS
2.881.0010	881 Compact 1C pro – Катион
2.858.0020	Процессор образцов 858 Professional Sample Processor – Насос
6.2041.440	Стойка для образцов 148 × 11 мл
6.1006.430	Metrosep A Supp 4 – 250
6.1011.030	Metrosep RP 2 Guard
6.1007.000	Nucleosil 5SA
6.1011.030	Metrosep RP 2 Guard
6.6059.112	MagIC Net™ 1.1 Professional

Дополнительно

6.5330.000	Оборудование для диализа
6.2057.130	Держатель ячейки для диализа
2.858.0030	Процессор образцов 858 Professional Sample Processor – Насос – Инжектор
2.800.0010	800 Dosino
6.3032.120	Блок дозирования 2 мл
6.2743.050	Емкости для образцов 11 мл (2000 шт.)
6.2743.070	ПП-пробки с перфорацией для закрывания емкостей для образцов (2000 шт.)
6.2841.100	Промывная станция для процессора образцов 1C Sample Processor

Анионы в смесях бензин-этанол

2.850.2150	850 Professional 1C Анион – MCS – Prep 2
2.858.0010	Процессор образцов 858 Professional Sample Processor
6.2041.390	Стойка для образцов 16 × 120 мл
6.1006.630	Metrosep A Supp 7 – 250
6.1011.020	Metrosep RP Guard
6.1006.310	Metrosep A PCC 1 HC
6.1014.200	Колонка для улавливания Metrosep I Trap column
6.6059.112	MagIC Net™ 1.1 Professional

Рекомендуемые емкости Nalgene® бутылки из полиэтилена низкой плотности 125-мл

Дополнительно

2.800.0010	800 Dosino
6.3032.210	Блок дозирования 10 мл
6.2841.100	Промывная станция для процессора образцов 1C Sample Processor

Контроль процесса Atline

2.875.0010	Базовый блок 875 ProcessLab, петли дверцы с левой стороны
2.875.0020	Базовый блок 875 ProcessLab, петли дверцы с правой стороны
2.875.0510	Базовый блок 875 ProcessLab с сенсорным ЖК блоком управления, петли дверцы с левой стороны
2.875.0520	Базовый блок 875 ProcessLab с сенсорным ЖК блоком управления, петли дверцы с правой стороны



www.metrohm.ru



ЗАО «АВРОРА»

Эксклюзивный представитель компании

Metrohm на территории России

119071, Москва, а/я 33

Тел. (495)258-83-05/-06/-07

Факс: (495) 958-29-40

Web: www.metrohm.ru

E-mail: metrohm@avrora-lab.com (отдел продаж и поддержки)

service@avrora-lab.com (сервисный отдел)