

НАДЕЖНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ХЛОРА В КАТАЛИЗАТОРАХ ПО МЕТОДУ UOP 979 – РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗАТОР Petra MAX

ВВЕДЕНИЕ

Многие годы нефтеперерабатывающие заводы совершенствуют методы производства, чтобы увеличить эффективность переработки нефти при одновременном обеспечении более высокого качества продукции. Одним из таких примеров является применение катализаторов, которые ускоряют реакции по мере того, как сырая нефть перерабатывается в другие продукты. Когда использование катализаторов стало распространенным, выяснилось, что они быстро дезактивируются из-за природных металлов, обычно присутствующих в сырой нефти, что снижает эффективность их работы. Чтобы избежать этого и сэкономить время и деньги, нефтеперерабатывающие лаборатории оценивают содержание примесей металлов в сырой нефти, чтобы гарантировать минимальное загрязнение катализатора. Другой важный аспект оценки эффективности катализатора требует более внимательного изучения еще одного элемента - хлора.

ЗАДАЧА

В дополнение к контролю загрязнения катализатора, НПЗ также необходимо определить срок службы катализатора. Содержание хлора в зависимости от его концентрации и типа сырья будет влиять на эффективность катализатора и следовательно, на процесс переработки. Определить, как долго можно использовать катализатор до того, как он будет израсходован или потребует регенерации, можно путем мониторинга изменения в нем концентрации хлора. По существу, НПЗ могут оптимизировать качество своих катализаторов, измеряя металлы в сырье, а затем оценивать результаты таких оптимизаций в реальном времени, измеряя изменение концентрации хлора в самих катализаторах

РЕШЕНИЕ

Метод UOP 979 является общепринятым методом испытаний для определения общего содержания хлоридов в свежих, регенерированных и отработанных катализаторах на основе оксида алюминия методом спектроскопии с дисперсией по длине волны (WDXRF). UOP 979 также допускает применение энергодисперсионной (EDXRF) спектроскопии при условии, что энергодисперсионный прибор соответствует критериям точности (как указано в примечании 3 к методу). Анализатор Petra MAX пр-ва фирмы X-Ray optical Systems (XOS) является монохроматическим энергодисперсионным анализатором, соответствуя уникальному методу EDXRF высокого разрешения - HDXRF® и отвечает требованиям точности определения хлора для UOP 979, и поэтому является надежным решением для определения содержания хлоридов в катализаторах на основе оксида алюминия.

Применение анализатора Petra MAX основано на Примечании 3 метода UOP 979:

UOP 979 - NOTE 3: Energy Dispersive Equipment (ED-XRF) has undergone many recent technological improvements. ED-XRF may be a suitable alternative technique. However, as instruments vary widely, the user must ensure that the ED-XRF instrument meets the precision criteria stated in this method. In case of dispute, UOP Method 291, from which the calibration is derived, shall be the referee.

«UOP 979 - ПРИМЕЧАНИЕ 3: Энергодисперсионное оборудование (ED-XRF) претерпело много недавних технологических улучшений. ED-XRF может быть подходящей альтернативной техникой. Однако, поскольку аппараты сильно различаются, пользователь должен убедиться, что аппарат ED-XRF соответствует критериям точности, указанным в этом методе. В случае разногласий, референсным признается метод 291 UOP, на основании которого проводится калибровка».

В этой статье мы продемонстрируем, что Petra MAX соответствует критериям повторяемости и точности метода UOP 979 на основе реальных данных.



Petra MAX соответствует еще одному широко используемому методу испытаний EPA - определение концентрации металла на частицах катализатора (процедура инструментального анализа) (40 CFR, часть 63, подраздел UUU, приложение A). Многие клиенты XOS в настоящее время используют этот метод испытаний EPA с Petra MAX, используя калибровочные стандарты UOP 979. В таблице 1 приведены данные по измерению CRM образца катализатора с 1,00% хлора, демонстрирующие точность двух анализаторов Petra MAX, измеряющих CRM дважды за два дня. Образцы были подготовлены в соответствии с рекомендациями раздела «ПОДГОТОВКА ПРОБ» данного документа. Как показывают результаты, погрешность точности анализатора Petra MAX для всех измерений составляет <10%, как того требует метод EPA.

**Table 1 – 1.00 вес.% Cl в стандартном образце катализатора
Certified Reference Material (CRM)**

	Прибор 1 Cl (мас.%)	Прибор 1 Погрешность (<10%)	Прибор 2 Cl (мас.%)	Прибор 2 Погрешность (<10%)
День 1	0.9571	4%	0.9843	2%
	0.9436	6%	0.9721	3%
День 2	0.9770	2%	0.9831	2%
	0.9562	4%	0.9769	2%

ПОДГОТОВКА ПРОБЫ

Рентгено-флуоресцентные анализаторы работают лучше всего при анализе однородных проб, так как рентгеновскому облучению подвергается относительно небольшой участок пробы. Для жидких углеводородных топлив, таких как дизельное топливо или бензин, это, как правило, не является проблемой, поскольку они имеют тенденцию быть однородными. К сожалению, катализатор неоднороден по своей природе, поэтому необходимо размолоть образец в мелкий порошок и как можно лучше перемешать его перед анализом. Для достижения наилучших результатов используйте лабораторную мельницу для измельчения проб катализатора до размеров частиц 325 меш. XOS также рекомендует перед анализом постучать по кювете с измельченным катализатором, поскольку это минимизирует воздушные зазоры между частицами и помогает уплотнить порошок, то есть делает образец более гомогенным в фокусе измерительной системы прибора.

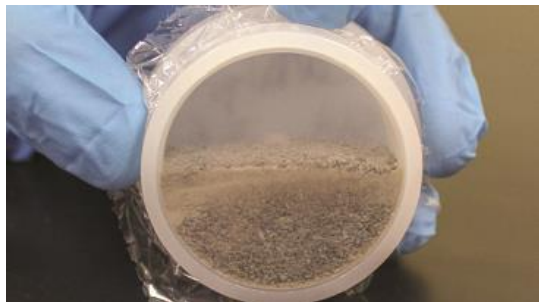


В анализаторе Petra MAX кювета располагается при измерении вертикально и в случае протечки жидкой пробы пролитые жидкости попадают в поддон для сбора пролившихся капель, что обеспечивает сохранность критических компонентов прибора – детектора и прочих. Такая конструкция также обеспечивает лучшее уплотнение образца без изгибания натягиваемой на кювету пленки.

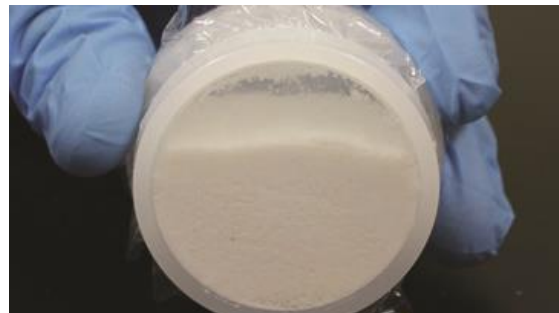
Для достижения наилучших результатов рекомендуется, чтобы кювета для образца была почти полностью заполнена пробой перед натяжением на нее пленки. Кювета в вертикальном положении должна быть заполнена пробой как минимум на 50% объема после постукивания, так чтобы уплотненный порошкообразный образец находился в фокусной точке измерительной системы анализатора. При использовании Petra MAX с автосамплером рекомендуется загружать пробы катализатора по одной, используя вентиляционную клипсу, чтобы измельченный образец оставался в правильной ориентации и был уплотненным в течение всего анализа.

На картинках внизу показаны кюветы, наполненные пробами катализатора. На картинке 1 слева - грубо размолотый образец, а на картинке 2 справа - тонкоизмельченный образец. Постукивание по корпусу кюветы удаляет воздушные зазоры, но если предварительно измельчить пробу в лабораторной мельнице до размера частиц 325 меш, получится намного более однородный образец.

1.



2.



ЭКСПЕРИМЕНТ

Четыре образца катализатора - два отработанных образца и два регенерированных образца - были подготовлены и проанализированы одним оператором на двух приборах Petra MAX в одной лаборатории. Каждый из образцов измеряли дважды на каждом анализаторе в течение двух последовательных дней. Обратите внимание, что результат одного теста - это среднее из трех определений длительностью по 100 секунд. В промежутке между каждым определением чашку с образцом вынимали из анализатора, встряхивали и снова постукивали перед измерением для второго и третьего определения в течение 100 секунд. Прежде чем мы посмотрим на результаты, давайте рассмотрим точность метода UOP 979.

Точность метода испытания UOP была разработана в ходе анализа проб отработанного, регенерированного и свежего катализатора на различных приборах. (Примечание: на приборе Petra MAX испытания проводились на отработанном и регенерированном образцах катализатора). Точность представлена в методе как ряд допустимых различий, в зависимости от мощности примененных волнодисперсионных (WDXRF) анализаторов и типа пробы. Эти различия суммированы в таблице 2.

Чтобы соответствовать точности UOP 979, разница между измерениями образца на Petra MAX должна быть меньше или равна максимально допустимой разнице, определенной в методе. Обратите внимание, что минимально допустимая разница не является минимальной - это просто самая низкая допустимая разница, полученная при исследовании точности метода. Следовательно, если различия между измерениями на Petra MAX ниже, чем эта минимально допустимая разница, то аппарат имеет точность, которая лучше, чем определена методом UOP 979.

Таблица 2 – UOP 979 Повторяемость и допустимые различия по точности

Тип катализатора	Допустимое различие по повторяемости, мас.%		Допустимое различие по точности, мас.%	
	Нижнее ¹	Верхнее ²	Нижнее ¹	Верхнее ²
Использованный	0.02	0.03	0.03	0.05
Регенерированный	0.06	0.09	0.09	0.11

1 Различия измерения проб меньше, чем минимально допустимая разница, следовательно, точность лучше, чем в UOP 979

2 Различия измерения проб меньше или равно, чем минимально допустимая разница, следовательно, соответствует UOP 979

РЕЗУЛЬТАТЫ

Как видно из данных в таблице 3, повторяемость для всех четырех образцов, измеренных на обоих анализаторах Petra MAX, была меньше или равна наименьшей допустимой разнице, что указывает на то, что аппараты не только соответствуют UOP 979, но и имеют лучшую воспроизводимость, чем требует метод. Точность измерения для анализатора 1 также была меньше или равна минимально допустимой разнице метода, что указывает на лучшую точность, чем метод. Кроме того, точность измерения для анализатора 2 была ниже, чем максимально допустимая разница, указанная в методе, что указывает на то, что точность анализатора соответствует UOP 979.

**Таблица 3 – Испытания на соответствие Petra MAX
Методу UOP 979**

Проба	Прибор	День 1		День 2		Точность	
		Концентрация хлора, мас.%	Повторяемость в течение дня	Концентрация хлора, мас.%	Повторяемость в течение дня		
Использованный катализатор 1	1	0.9890	0.0020	0.9865	0.0066	0.0025	0.0041
		0.9910		0.9931		0.0045	0.0021
	2	0.9901	0.0129	0.9872	0.0178	0.0029	0.0149
		1.0030		1.0050		0.0158	0.0020

**Таблица 3 – Испытания на соответствие Petra MAX
Методу UOP 979**

Использованный катализатор 2	1	0.9149	0.0126	0.9085	0.0022	0.0064	0.0086
		0.9023		0.9063		0.0062	0.0040
Регенерированный катализатор 1	2	0.9130	0.0037	0.9343	0.0092	0.0213	0.0305
		0.9167		0.9435		0.0176	0.0268
Регенерированный катализатор 1	1	1.0503	0.0147	1.0399	0.0075	0.0104	0.0179
		1.0356		1.0324		0.0043	0.0032
Регенерированный катализатор 2	2	1.0269	0.0051	1.0515	0.0081	0.0246	0.0327
		1.0320		1.0596		0.0195	0.0276
Регенерированный катализатор 1	1	1.0345	0.0001	1.0390	0.0115	0.0045	0.0070
		1.0346		1.0275		0.0044	0.0071
Регенерированный катализатор 2	2	1.0376	0.0032	1.0679	0.0014	0.0303	0.0317
		1.0344		1.0693		0.0335	0.0349

ВЫВОДЫ

Результаты показывают, что прибор Petra MAX соответствует критериям точности и повторяемости, указанным в UOP 979:

Анализатор Petra MAX отвечает требованиям к повторяемости, поскольку данные по обоим образцам отработанного катализатора были меньше или равны самой низкой допустимой разнице UOP 979 в 0,02 мас.%, А данные по обоим образцам регенерированного катализатора были меньше самой низкой допустимой разницы 0,06 мас.%. Это указывает на равную или лучшую повторяемость, чем UOP 979 для протестированных образцов.

Petra MAX соответствует точности, так как данные для обоих образцов отработанного катализатора были меньше или равны наименьшей допустимой разности 0,03 мас.%, А данные для обоих образцов регенерированного катализатора были намного ниже ($\leq 0,04$ мас.%), чем самая низкая допустимая разность 0,09 мас.%. Это указывает на равную или лучшую точность, чем в методе UOP 979 для протестированных образцов.

Petra MAX соответствует критериям повторяемости и точности определения UOP 979, основанным на тестировании четырех образцов катализатора (2 отработанных, 2 регенерированных, свежий катализатор не испытывался в связи с трудностями в его приобретении) на двух анализаторах в течение двух дней.

ОБЗОР АНАЛИЗАТОРА Petra MAX

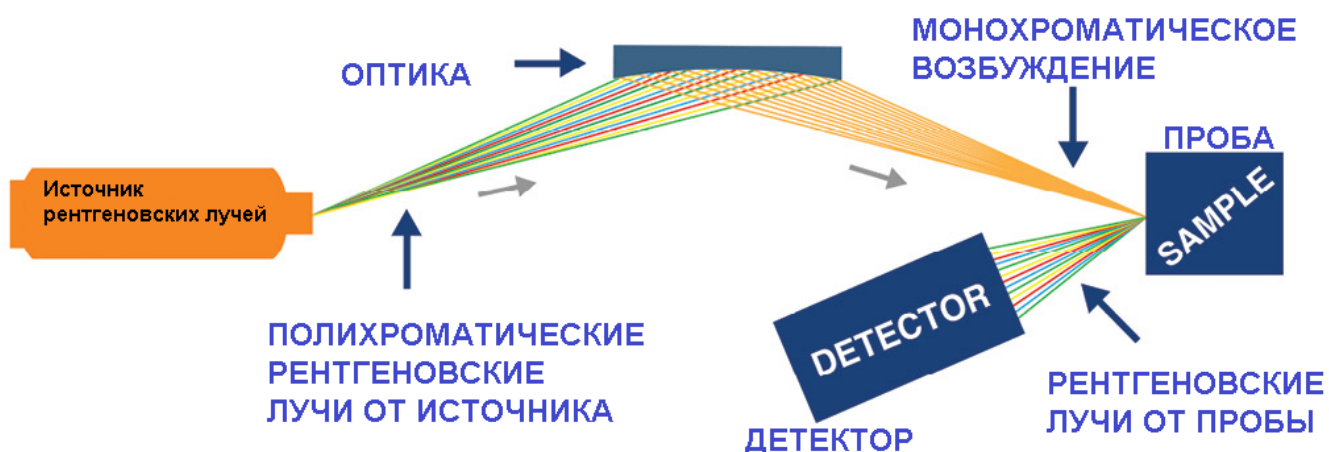
Petra MAX обеспечивает анализ серы по методам ASTM D4294 и ISO 8754 наряду с быстрым измерением 12-ти других элементов, включая хлор, никель, железо и ванадий. Аппарат соответствует ASTM D8252 для определения Ni и V. Petra MAX

работает на методе энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции высокого разрешения (HDXRF) который обеспечивает более высокую производительность по сравнению с традиционными энергодисперсионным XRF-анализаторами. Кроме того, в анализаторе Petra MAX теперь имеется опция автосэмплера, использующая уникальную вертикальную подачу кювет с образцами, что обеспечивает единственную в своем роде непрерывную загрузку проб. Анализаторы Petra MAX могут похвастаться обновленным программным обеспечением с предварительными настройками измерений, вывода данных, выводом на экран среднего арифметического от множества измерений, возможностью подключения к LIMS и многими другими возможностями. Анализаторы Petra MAX также позволяют пользователям работать в самых разных областях, измеряя 13 элементов в углеводородных матрицах, включая сырую нефть, нефть, бензин и топливо для реактивных двигателей, а также измеряя водные пробы, образцы катализаторов, угля и нефтяного кокса.

HDXRF® - РАЗВИТИЕ МЕТОДА МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ (EDXRF)

Метод HDXRF - это метод элементного анализа, который предлагает значительно улучшенную производительность детектирования по сравнению с традиционной технологией энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции (EDXRF), применяя современную монохроматическую и фокусирующую оптику. Эта оптика обеспечивает значительно более высокое соотношение сигнал-фон по сравнению с полихроматической рентгеновской флуоресценцией.

На приведенной ниже схеме показано использование сфокусированного монохроматического возбуждения в HDXRF-анализаторе.



АВТОСАМПЛЕР Petra MAX

Автосамплер Petra MAX имеет поистине уникальный дизайн с вертикальным слайдером кювет, обеспечивающим непрерывную загрузку образцов. Слайдер может вместить до 8 кювет одновременно, и пользователи могут добавлять следующие кюветы без прерывания текущего измерения.

В дополнение к уникальному введению образцов, автосамплер Petra MAX сочетает данный улучшенный рабочий процесс с дополнительной идентификацией образцов.

Кюветы X-ID поставляются промаркированными – с уникальным QR-кодом для идентификации каждой кюветы. Пользователи при программировании условий измерения просто сканируют QR-код кюветы с помощью ручного сканера, а затем при измерении пробы анализатор сканирует кювету и применяет заданное название образца и параметры измерения. Пользователи могут исключить пробы или добавить срочные образцы в очередь по мере необходимости. Отслеживание образца осуществляется с помощью встроенной цифровой камеры, которая сопоставляет QR-код на кювете с запрограммированной информацией об условиях теста. Используя QR-код, пользователь может полностью интегрироваться со своей системой LIMS, одновременно избавляясь от необходимости вручную вносить идентификатор образца. Автосамплер - это дополнительная функция, и пользователи могут использовать с ним как кюветы X-ID (с QR-кодом), так и стандартные XRF-кюветы.



подготовлено по материалам компании XOS

Авторы:

Satbir Nayar, XOS Senior Product Manager

Leslie McHenry, XOS Applications Scientist

АВРОРА
ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ

ООО «Аврора»

- официальный дилер компании XOS

Адрес: 119071, Россия, Москва, а/я 33

Тел.: +7 (495) 258-83-05/-06/-07

e-mail: test@avrrora-lab.com

www.avrrora-test.ru