

КОМИТЕТ ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И
СЕРТИФИКАЦИИ»
(РГП «КАЗИНСТ»)

Рег. № 022/036 от 01.08.2005

Группа МКС:

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА МЕТОДОМ
ХРОМАТОГРАФИИ

REFINERY GAS ANALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHY

№ нормативного документа	UOP Method 539
Введен	1997
Перевод аутентичен оригиналу	Перевод: РГП «КазИнСт» Редактор: Куанышбаева О.А. Кол-во стр.: 12 Кол-во табл.: 3 Перевод выполнен: 01.08.2005 Редактирование выполнено: 28.07.2005

Астана
2005 г.

UOP Method

539

1997

**АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА
МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ**

**REFINERY GAS ANALYSIS BY GAS
CHROMATOGRAPHY**

**ЗАРЕГИСТРИРОВАНО
ГОССТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

Номер регистрации: **022/036**
Дата регистрации: **01.08.2005**

Номер для ссылки
UOP Method 539-97

Анализ технологического газа методом хроматографии

Метод 539 -97 UOP

Область применения

Данный автоматизированный метод применяется для определения состава очищенного газа или сжиженного углеводородного газа в пробах, полученных из естественных источников или в процессе очищения. Неконденсируемые газы, сероводород, углеводород ряда от C1 по C4 и парафины ряда C5 рассматриваются индивидуально, тогда как олефиновый ряд C5, а также C6 + углеводород представлены как композитные продукты. Из аргона кислород не выделяется. По сероводородам, в случае выполнения анализа, по некоторым из них количественные данные могут быть, и не получены. Метод обеспечивает количественные результаты от 0,1 до 99,9 мол-% по отдельному компоненту или композитному продукту за исключением случая, когда по сероводороду обеспечиваются количественные результаты в пределах от 0,1 до 25 мол-%. Результаты анализов можно также представлять в масса -%.

Описание метода

Метод рассчитан на использование газо- хроматографической системы, адаптированной специально для автоматизированного анализа технологических газов. При переключении клапанов метод позволяет осуществлять также и многоколонные или много -детекторные действия. В случае инъекции пробы, пользуясь двумя клапанами, анализ может выполняться и в изотермических условиях. Водород и гелий определяются на ситовой молекулярной колонне 13X при использовании азота как газ- носителя и детектора термальной проводимости (ДТП). Оставшиеся в пробе другие компоненты определяются с помощью водорода как газ- носителя с помощью серий из четырех колонн, которые соединены к 6-ти канальным и 10 – ти канальным вращающимся клапанам и с применением второго ДТП. Все содержимое пробы, проходя сквозь четыре колонны, разделяется на специальные части. В первых двух колоннах расщепляются газы в ряду кипения C3-C5, углекислый газ, олефиновый ряд C5 и/или C6 + композитный углеводород. Третья колонна расщепляет компоненты, занимающие промежуточное положение в ряду кипения – этилен и этан. Легкие газы, как кислород и/или композитный аргон, азот, метан, угарный газ, все они расщепляются в четвертой колонне. Количественные данные, получаемые из анализируемых зон, регистрируются по пиковым величинам с помощью относительных признаков индивидуальных факторов с дальнейшей нормализацией до 100%.

Аппаратура

Представленные ниже ссылки на номера каталогов и на имена поставщиков могут быть полезными для пользователя.

Обеспечение безопасной практики и определение применимости регулятивных ограничений еще до начала эксплуатации аппаратуры является ответственностью пользователя. С началом применения данной процедуры необходимо также внедрение эффективной системы защиты здоровья персонала и соблюдение правил ТБ. Если эти процедуры не будут соблюдены, могут возникнуть опасные ситуации. Ознакомившись с данными по безопасности материалов или ведомостью по безопасности экспериментальных материалов, можно выбрать средства индивидуальной защиты для работы со всеми материалами, используемыми в этой процедуре.

Хроматографические колонны:

Колонна IA, 30 футов, внешний диаметр 0.125 дюйма, 20% Sebaconitrile на 80/100 Хросорб RAW, модифицированный с использованием фосфорной кислоты, Hewelt Packard, № каталога 19006-80095.

Колонна IB, 2 фута, внешний диаметр 0.125 дюйма, 20% Sebaconitrile на 80/100 Хросорб RAW, модифицированный с использованием фосфорной кислоты, Hewelt Packard, № каталога 19006-80090.

Колонна 2, 6 футов, внешний диаметр 0.125 дюйма, Porapak Q, № каталога 19006-80015.

Колонна 3 и 4, 10 футов, внешний диаметр 0.125 дюйма, молекулярное сито 13X, размер сетки сита 45/60, Hewlett Packard, № каталога 19006-80020.

Очиститель газа, водород применяется для удаления кислорода из газа – носителя, UOT Mat/Sen, № каталога P200-1.

Очиститель газа, азот применяется для удаления CO₂, CO, H₂O, O₂ и углеводородов из кислорода из газа – носителя, UOT Mat/Sen, № каталога P300-1.

Интегратор электронный или эквивалентное оборудование, определяющее зоны с пиковым значением (может быть использован вместе с газом хроматографической системы).

Аппараты для расширения сжиженного углеводородного газа (СУГ), для количественного расширения СУГ с переходом от жидкой фазы в газообразную фазу, ссылка на *Опробование* продуктов СУГ и список, представленный ниже:

Фитинги, соединения с внутренней резьбой, нержавеющая сталь, трубка 0.25 дюймовая, соответствующая 0.25 дюймовой внутренней резьбе, клапаны Swagelok, Dearborn и фитинги, № каталога SS-400-1-4, всего по необходимости используются 4 ед. Для цилиндра для опробования с выпускным фитингом, кроме 0.25 дюймовой внутренней резьбы могут понадобиться и другие фитинги.

Фитинг, соединитель каналов, н/ржавеющая сталь, 0.25-дюймовый фитинг, клапаны Swagelok, Dearborn и фитинг, № каталога SS-401-PC, всего необходимо иметь два.

Фитинг, соединительный тройник, н/ржавеющая сталь, 0.25-дюймовый, клапаны Swagelok, Dearborn и фитинг, № каталога 400-3

Трубки, н/ржавеющая сталь, 9 дюймовая тип 304, 0.25-дюймовый внешний диаметр x 0.21-дюймовый внутренний диам., Alltech Associates, № каталога 30301

Вакуумный насос, способный создать вакуум 0.1-мм ртутного столба, Fisher Scientific, № каталога 01-115-2

Клапан, н/ржавеющая сталь, 0.25 дюймовые клапаны Swagelok, Whitey, Dearborn Valve и фитинги, № каталога SS-1RS4 LPG цилиндр расширитель, цилиндр пробоотборник для содержания пробы СУГ:

Цилиндр, 4- х 6- дюймовый, 316 –тый, н/ржавеющая сталь, внутреннее давление 1380 kPa (200 psi), двойное соединение, 0.25- дюймовая шестигранная труба, просверленное насквозь, Arthur Harris, № каталога B-270

Фитинг, ниппель шестигранный, н/ржавеющая сталь, 0.25- дюймовая внутренняя коническая резьба, клапаны и фитинги Cajon, Dearborn, № каталога. SS-4-HN, всего требуется 4 ед.

Фитинг, тройник, н/ржавеющая сталь, 0.25- дюймовая внутренняя коническая резьба, клапаны и фитинги, № каталога SS-4-T

Измерительный прибор, н/ржавеющая сталь, вакуумное давление, от -100 до +200 kPa (от -14.5 до +29.0 psi), Matheson Gas Products, № каталога 63-2204

Клапан, н/ржавеющая сталь, 0.25- дюймовая внутренняя коническая резьба, 0.25- дюймовая выпускная трубка, клапаны и фитинги Whitey, Dearborn, № каталога SS-1RM4-S4, всего потребуется 2 един.

Записывающее устройство (по выбору) для составления общей диаграммы.

Анализатор технологического газа. По данной методике анализатор базируется на коммерческом хроматографе типа «Газовый хроматограф 6890 Hewlett Packard» с электронно – пневматическим контролем, двойным термопроводным детектором, с конфигурацией для выполнения анализа технологического газа автоматически, в совокупности с четырьмя вращающимися клапанами, с двумя клапанами – ограничителями и пятью колоннами для осуществления описанного метода. На рисунке 1 представлена диаграмма потока в системе. В приложении представлен список различных поставщиков предварительно сконфигурированных анализаторов технологического газа. Подобные системы поставляются и другими поставщиками. После выбора поставщика согласуйте с ним все нужные детали касательно типа пробы газа, подлежащего к анализу.

Регулятор, воздух, двухъярусный, обеспечивает высокую степень чистоты, Matheson Gas Products, модель 3122-590

Регулятор, азот, двухъярусный, обеспечивает высокую степень чистоты, Matheson Gas Products, Model 3122-350

Регулятор, азот, двухъярусный, обеспечивает высокую степень чистоты, Matheson Gas Products, модель 3122-580

Ограничитель, клапан точной дозировки, 0.0625-дюймовый, клапаны и фитинги Swagelok, Nupro, Dearborn, № каталога SS-1-SG, потребуется 2 ед.

Датчик для обнаружения утечки, газ, Alltech Associates, № каталога 21-250

Клапан, 6-ти канальный (потребуется 2 ед.), вращающиеся клапаны 8-канальные и 10-канальные, Valco Instrument, модели C6UWE, C8UWE и C10UWE, соответственно

Замкнутая система для опробования, сталь нержавеющей, 100-XL, Valco Instrument, № каталога SL100CUW, потребуется две трубки, сталь нержавеющей, 0.0625- дюймовый внешний диам., Alltech Associates, № каталога 300010

Реактивы и материалы

Все реактивы должны отвечать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, когда подобные спецификации доступны, и когда нет других предписаний

Представленные ниже ссылки на номера каталогов и имена поставщиков могут быть полезными для пользователя. Также возможно связаться и другими поставщиками.

Воздух, сжатый, для активизации клапанов, которые переключаются на колонны.

Водород, минимальная чистота 99.95%, общее содержание углеводородов меньше 0.5 частей на 1 миллион по сравнению с метаном (газ нулевой концентрации)

Азот, минимальная чистота 99.99%, общее содержание углеводородов меньше 0.5 частей на миллион по сравнению с метаном (газ нулевой концентрации)

Смесь, качественное определение, для определения времени отключения, когда приблизительно содержится равная концентрация водорода, аргона, азота, угарного газа, метана, этилена, пропана n-пентана и 1,3- бутадиена, Matheson Gas Products. **Предупреждение:** 1,3-Бутадиен предположительно считается потенциально вызывающим раковое заболевание у людей. Поэтому будьте осторожны при отборе пробы, при ее использовании или вентилировании каких - либо смесей, содержащих этот компонент. Если выполнение анализа 1,3-бутадиена не требуется, уберите его из качественной смеси и смеси 2 (увеличьте азот до 16 моль - %). Замените 1,3-бутадиена n-пентаном в Качественной смеси и используйте пиковую характеристику n –пентана вместо пикового показателя 1,3-бутадиена, где имеется надпись «Определение времени отключения» -(Cut Time Determination).

Смеси, калибровка, качественная, основной стандарт, Matheson Gas Products, для номинальных уровней, показанных в таблице 1. Если состав пробы необходимо анализировать с большим отличием, чем в случае калибровочных смесей, то можно использовать альтернативную смесь, которая больше всего подходит для случая нормализованной смеси. Если в анализируемой пробе сероводород отсутствует, то этот компонент может быть исключен из Смеси 3 (содержание азота увеличится до 50.0 моль - %).

Таблица 1
Калибровка концентраций нормальной смеси, моль -%

Компонент	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3
Водород	50.0	—	20.0
Азот	15.0	15.0	45.0
Аргон	5.0	—	5.0
Метан	5.0	10.0	—
Этан	5.0	10.0	—
Этилен	—	5.0	—
Пропан	12.0	12.0	-
Пропилен	-	6.0	—
Аллен	—	1.0	—
n-Бутан	3.0	10.0	—
Изобутан	3.0	10.0	—
1-Бутен	—	5.0	—
Изобутилен	—	5.0	—
trans-2-Бутен	—	5.0	—
c/s-2-Бутен	—	5.0	—

1,3-Бутадиен	—	1.0	—
n-Пентан	1.0	—	—
Изопентан	1.0	—	—
Углекислый газ	—	—	5.0
Угарный газ	—	—	10.0
Гелий	—	—	10.0
Сероводород	—	—	5.0

Подготовка аппаратуры

Если вы купили предварительно конфигурированный технологический газоанализатор, то приступайте к настройке инструмента согласно процедуре, представленной вам Поставщиком. Если газоанализатор устанавливается внутри отсека (закрытого типа), то ссылаемся на процедуру по настройке инструмента по системе HP 6890.

Настройка инструмента

Установите четыре вращающиеся клапаны, два ограничительных клапана и пять колонн наземного управления, как показано на Рис.1. **ВНИМАНИЕ:** *утечка водорода в ограниченном пространстве колонны и в полости клапанов может вызвать сильный взрыв. Поэтому обязательным условием является проверка утечки каждый раз, когда осуществляется соединение, а затем нужно продолжать проверку периодически.* Все соединяемые линии должны иметь минимальную длину и находится в отапливаемой зоне. Ограничители должны свести к минимуму нарушение целостности потока, меняющего направление, проходя через вращательные клапаны, и поток должен обеспечить постоянное давление системы в колоннах 2 и 3, когда они будут отключены от системы.

Когда процесс идет в постоянном режиме потока, используйте электронный пневматический контроль. В колоннах потоки устанавливаются следующим образом. Вращайте клапан 4 до положения «отключено» -off (положение, соответствующее сплошной линии, когда поток идет через колонну) и установите поток 4-той колонны с расходом до 25 мл/мин (расход азотного газа - носителя). Вращайте клапаны 1, 2, 3 до положения «отключено», то есть - off (положение, соответствующее сплошной линии, когда поток идет через колонну) и установите расход потока в колоннах 1А, 1В, 2, и 3 до 40 мл/мин (расход азотного газ - носителя).

Регулировка ограничителя

Ограничители с игольчатым клапаном присоединены к клапанам 2 и 3 для обеспечения постоянного давления в том случае, если колонны 2 и 3 окажутся вне маршрута потока. Ограничители регулируются путем мониторинга входящего давления. Записывайте входное давление, когда клапаны закрыты, затем включите клапан 2 и, выжидая в течение от 5 до 10 минут, обеспечьте стабилизацию потока. Ограничитель регулируется для повторного восстановления входного давления до первоначального значения. В течение 5 минут поток должен обрести равновесное состояние между регулировками ограничителей. Выключите клапан 2. Повторите эту же процедуру с клапаном 3.

Определение времени выключения

До инъекции пробы, все клапаны находятся в положении «выкл» как это показано на «Рис. 1. Анализ водорода»

Анализ водорода выполняется путем инъекции проб из замкнутой петли на клапане 4. Водород, вымываемый (абсорбируемый) из колонны 4 (колонна –сито 13X), обнаруживается с помощью ДТП А и остаток внесенных инъекцией компонентов циркулирует обратно до начала следующего анализа.

Время отключения А – время, за которое происходит переключение от «ДТП А» в «ДТП В» после того, как водород полностью вымывается из колонны 4 и время закрытия клапана 4, за которое остаток компонентов циркулирует обратно после переключения сигнала.

Enter the following commands into the Run Table:

Время работы	0.01 мин	Клапан	4	вкл.
Время работы	1.40 мин	Сигнал	1	переключ. ДТП в выкл. времени

A

Время работы	1.43 мин	Сигнал	1	нуль
Время работы	1.43 мин	Стоп		

Циркуляция качественной смеси содержащей водород, азот, аргон, угарный газ, углекислый газ, этан, этилен, пропан, n-пентан и 1,3-бутадиен осуществляется через замкнутую линию и начинается процесс работы. Проверьте время вымывания (абсорбции) водорода. Время, необходимое для переключения сигнала в «ДТП В» должно наступит после того, как водород полностью вымывается из колонны 4. Если необходимо, в таблице «Выполнения работы» переустановите время переключения сигнала и отключения ("Off") клапана 4. Запишите это время как время отключения А.

Анализ абсорбированного газа и легких углеводородов

Анализ абсорбированного газа и легких углеводородов выполняется путем инъекции пробы (образца) через замкнутую линию прохождения пробы на клапане 1 сразу же после того, как водород инжектируется из клапана 4. **Примечание:** клапан 1 переключается вскоре за клапаном 4 для предотвращения попадания газа, несущего водород, в замкнутую линию прохождения пробы на клапане 4, тем самым, исключается ошибка при выполнении анализа водорода. Когда образец внедряется в две линии после инъекции, сначала вымывается водород и измеряется с помощью «ДТП А». После этого переключается сигнал в «ДТП В» для замера (анализа) абсорбированного газа углеводородов. Определение последующих времен отключения необходимо для разделения абсорбированных газов и углеводородов.

Отключение времени В - время, за которое клапан 1 закрывается для обеспечения обратной циркуляции тяжелых компонентов C_{6+} так, чтобы все 1,3 – бутадиены и все компоненты тяжелее 1,3 – бутадиена попали в колонну 1А и тяжелые C_{6+} вымывались в колонну 1В при обратной циркуляции.

Вводите следующие команды в «Таблица работы»:

Время работы	0.01 мин	клапан	4	вкл	инъекция
Время работы	0.10 мин	клапан	1	мин	инъекция
Время работы	0.10 мин	клапан	2	мин	
Время работы	0.10 мин	клапан	3	мин	
Время работы	1.40 мин	сигнал	1	перекл. в ДТП В	выключения времени А
Время работы	1.43 мин	сигнал	1	Zero	
Время работы	1.43 мин	клапан	4	выкл	
Время работы	1.50 мин	клапан	1	выкл	время выключения В
Время работы	30.0 мин	Стоп			

Прогоните такое же количество смеси, использованной для определения времени отключения А через замкнутую петлю для пробы и запускайте процесс. В процессе инъекции клапаны 2 и 3 переключены в положение "On" для изоляции колонн 2 и 3 от маршрута прохождения потока и абсорбированные газы (за исключением водорода) и углеводороды разделяются только благодаря колоннам Сеаконитрил (Sebaconitrile). Необходимо приобрести хроматограф подобный тому, как это показано на рисунке 2. Идентифицируйте пиковые значения путем сопоставления вашей хроматограммы с диаграммой на рис.2. Проверьте хроматограмму по появления (наступлению) пика в зоне, особо насыщенной C_{6+} . Если пик появляется в зоне C_{6+} и пик 1,3-бутадиена меньше, чем ожидался или совсем не проявился, тогда удалите из прохождения времени (Run Time) и введите более позднее время для переключения клапана 1 в положение "Off". Повторите процесс согласно описанию до тех пор, пока не исчезнут пики C_{6+} и не будет обеспечена максимальная зона для пика 1,3-бутадиена. Зарегистрируйте окончательное время переключения клапана путем "Off" в качестве времени остановки В.

Время отключения С - время, за которое клапан 3 переключается в положение "Off" в то время, когда клапан 2 будет еще находиться во включенном положении. Ситовая колонна 13Х находится на пути маршрута потока для сбора пиковых данных по композиту $Ar/O_2/N_2/CH_4/CO$.

На основе хроматограммы, полученной за время отключения В, определяется время отключения С путем вычета 0.1 минуты из времени, когда начался пик по композиту Ar/O2/N2/CH4/CO. Запишите это время как время отключения С.

Время остановки D - время, за которое клапан 2 переключается в положение "Off" в то время, когда клапан 3 еще будет находиться во включенном положении. Колонна Porapak находится на пути маршрута потока для сбора пиковых данных по композиту $C_2=C_2$

На основе хроматограммы, полученной за время отключения В, также определяется время, соответствующее «долине» между пиками угарного газа и этана. Запишите это время как время отключения С. Это время может быть установлено точно, принимая одну половину разницы между запаздыванием времени и добавляя это значение к времени запаздывания первого пика. Запишите это время как время отключения D.

Время остановки E - время, за которое клапан 2 возвращается в положение "On" в то время, когда колонны 2 и 3 изолированы от маршрута прохождения потока. Компоненты, начиная от CO₂ до 1,3-бутадиена, вымываются от колонн Sebacitrile и обнаруживаются с помощью «ДТП В».

На основе хроматограммы, полученной за время отключения В, также определяется время, у долины между пиком этана/этилена и пиком углекислого газа. Запишите это время как время отключения E.

Время остановки F – время, за которое клапан 2 возвращается, отступая, для вымывания (извлечение из сорбента) $C_2=C_2$ из колонны 2, как только после 1,3- бутадиен будет полностью будет вымыта из колонны Sebacitrile.

На основе хроматограммы, полученной по времени отключения В, также определите время, необходимое для переключения клапана 2 в положение "Off" путем добавления три минуты на время запаздывания пика 1 ,3-бутадиен и запишите это время как время отключения E.

Время остановки G - время, за которое клапан 3 возвращается, отступая, для полного вымывания (извлечение из сорбента) этана, O₂, N₂ из колонны Порпарк (Porapak).

На основе хроматограммы, полученной по времени отключения В, также определите время, необходимое для переключения клапана 3 в положение "Off" путем добавления 5 минут на время отключения F. Ожидайте вымывание этана и этилена в течение пяти минут, затем клапан 3 закрывается для обеспечения вымывания O₂, N₂, метана и угарного газа из колонны 3. Запишите это время как время отключения G.

Введите время остановки, определенное выше в новой таблице «Время работы», как это представлено:

Время работы	0.01 мин	Клапан	4	вкл	
Время работы	0.10 мин	Клапан	1	вкл	
Время работы	0.10 мин	Клапан	2	вкл	
Время работы	0.10 мин	Клапан	3	вкл	
Время работы	1.40 мин	Сигнал	1	Переключение в «ДТП В» времени переключения А	
Время работы	1.43 мин	Сигнал	1	нуль	
Время работы	1.43 мин	Клапан	4	выкл	
Время работы	1.50 мин	Клапан	1	выкл	Время остановки В
Время работы	2.60 мин	Клапан	3	выкл	Время остановки С
Время работы	3.20 мин	Клапан	3	вкл	Время остановки D
Время работы	3.20 мин	Клапан	2	выкл	Время остановки D
Время работы	3.70 мин	Клапан	2	On	Время остановки E
Время работы	15.0 мин	Клапан	2	Off	Время остановки F
Время работы	20.0 мин	Клапан	3	Off	Время остановки G
Время работы	30.0 мин	Стоп			

Снова введите инъекцию в качественную смесь для проверки времени отключения. Если необходимо, отрегулируйте время для достижения полного разделения.

ПРОЦЕДУРА

Методика хроматографии

Как только будут установлены колонны, или как только колонны будут перемещены на новое место, кондиционируйте колонны согласно инструкции завода – изготовителя.

Таблица 2
Условия эксплуатации Анализатора закрытого типа

Температура печи (изотерма)	55°C
Температура канала для инъекции	100°C
Температура обнаружения	160°C
Газ - носитель (А)	азот
Расход потока	25 мл/мин
Газ - носитель (В)	водород
Расход потока	40 мл/мин
Детектор А*	ДТП
Газ сравнения	азот
Расход потока	40 мл/мин
Нагнетаемый газ	азот
Расход потока	3 мл/мин
Детектор В*	ДТП
Газ сравнения	водород
Расход потока	55 мл/мин
Нагнетаемый газ	водород
Расход потока	3 мл/мин

*Для уточнения расходов потока ознакомьтесь с Руководством по инструментам завода – изготовителя.

1. Установите газоочиститель в линию подачи между источником газа – носителя и местом приема газа -носителя на хроматографе.

- В случае не использования газоочистителя, срок службы колонны сокращается намного.

2. Установите рекомендованные требования эксплуатации для анализатора закрытого типа (см. табл. 2).

- Другие условия также могут быть соблюдены в случае необходимости регулирования до требуемой чувствительности, и когда разделение хроматографом эквивалентно тому, как это показано на типичном хроматограмме (Рис. 3).

3. Соедините пробу или цилиндра калибровки смеси к точке ввода пробы (Рис. 1) и очистите замкнутую линию для опробования газа, подлежащего к анализу.

4. Остановите поток, подождите от 5 до 10 секунд для равновесия давления и начинайте анализ.

5. Идентифицируйте компоненты в пробе, сравнивая результирующую хроматограмму с типичной хроматограммой (рис. 3).

Отбор проб СУГ

Сжиженный углеводородный газ (СУГ) должен быть расширен для обеспечения анализа по представительной пробе. При выполнении анализа, для количественного расширения (извлечения) СУГ из жидкой фазы, превращая его в газообразную фазу, используются множество методов. Нижеследующая процедура считается как удовлетворительная для практического применения.

1. Соберите цилиндр расширения для извлечения СУГ. Этот цилиндр состоит из небольшого расширяющего цилиндра из нержавеющей стали, измерительного прибора из нержавеющей стали с манометром для вакуумного состояния до 200 кПа (манометр) и двух изолирующих клапанов из нержавеющей стали (Рис. 4).

- Некоторые цилиндры расширения имеют два клапана (С и D), как это показано на Рис. 4, тогда как другие имеют только один клапан (клапан С). Вариант, показанный на Рис. 4, может быть также использован для очистки, несмотря на простоту.

2. Соедините аппарат к вакуумной системе и откачайте камеру цилиндра для создания

вакуума до 0.013 kPa (0.1- ммHg).

3. Соедините две небольшие кусочки трубок из нержавеющей стали (тройник и клапан В) к откачивающему цилиндру, как это показано на Рис. 4 (Аппарат для расширения СУГ).

4. Определите, содержит ли цилиндр отбора пробы СУГ глубоко погруженную трубку. Если нет, поставьте цилиндр для отбора пробы в вертикальное положение в зоне, где вентиляция действует хорошо или там, где установлена воронка – тяга. Немедленно откройте нижний клапан (А) для проверки присутствия воды или осадка в СУГ, Если цилиндр отбора пробы имеет глубоко насаженную трубку, тогда инвертируйте цилиндр (оба нижних клапана) и немедленно откройте нижний клапан (А) для проверки – присутствует ли вода или осадок. Если обнаруживается вода или осадок, прекратите анализ и отберите новую пробу.

• Пробы СУГ обычно содержатся в контейнерах, снабженных клапанами на обоих концах или, в некоторых случаях, один цилиндр одного из клапанов соединяется к глубоко насаженной трубке.

5. Соедините нижний клапан или клапан соединяется с глубоко насаженной трубкой цилиндра для отбора пробы СУГ с помощью короткого соединителя к аппарату расширения. На рис. 4 показан полностью открытый клапан.

6. Откройте (вращая примерно на $\frac{1}{4}$ оборота) клапан А, быстро, на цилиндре для отбора пробы только до тех пор, пока не появится жидкость из клапана В. *Важно знать!:* Клапан должен открываться достаточно широко для того, чтобы часть жидкой пробы могла пройти в трубку из нержавеющей (НРЖ) стали до наступления парообразования. Разделение на фракции не должно случиться в клапане потому, что при этом изменится состав пробы.

7. Закройте клапан В и затем клапан А и откройте клапан С (Рис. 4).

8. Закройте клапан С на аппарате и отсоедините аппарат от сосуда пробы. Положительное давление от 69 до 103 kPa (от 10 до 15 psig) должно появиться на дисплее манометра цилиндра расширения. Если нет, повторите действие от 1 по 8 с использованием более длинных или коротких кусков стали из нержавеющей стали в аппарате расширителя. Цилиндр теперь содержит пробу в газовой фазе, что является представителем СУГ в первоначальном цилиндре.

9. Инъецируйте расширенную пробу, выполняя стадий от 3 до 5 согласно требованиям Руководства- «Методика хроматографии» - *Chromatographic Technique*.

Калибровка

Отклики факторов необходимы для выражения ответной реакции детектора в моль-% по каждой пробе. Отклики факторов по водороду, кислороду и/или аргоновому композиту, изопентану и п- пентану рассчитываются по калибровочной смеси 1.

Калибровочная смесь 1. Отклики факторов для ряда углеводородов от C₁ до C₄ и азота рассчитываются по калибровочной смеси 2, тогда как отклики факторов для сероводорода (если присутствует), угарного газа и углекислого газа определяются по калибровочной смеси 3.

10. Три раза выполняется анализ каждой калибровочной смеси согласно требованиям Руководства - «Методика хроматографии» - *Chromatographic Technique*.

Все три результата должны иметь относительное расхождение около 3%. Если нет, то повторяйте калибровку до тех пор, пока не будут получен желаемый результат. По трем результатам определяется среднее для отклика факторов по каждому компоненту, используя азот как газ для сравнения по следующей формуле:

$$F = \frac{AB}{CD} \quad (1)$$

где:

A = интересующий нас компонент, моль-%

B = зона пика азота

C = азот, моль-%

D = средняя пиковая зона интересующего нас компонента

F = относительный фактор отклика

Фактор отклика по аргону используется в случае нерастворенного кислорода и/или для пика по композиту аргона. Экстраполируйте фактор (коэфф.) для углеводорода C₆ относительно факторов отклика по пропану, n-бутану и –пентану. Используйте фактор для олефина C₅ и/или пика по углеводороду C₆⁺.

Предупреждение:

Рассчитайте фактическую концентрацию моль -% каждого компонента или композита (предполагая, что все компоненты, представленные в пробе, были обнаружены), округляя до ближайшего 0.1 моль -%, пользуясь уравнением 2.

$$\text{Компонент или композит Component or Composite, mol - \%} = 100 \frac{FG}{H} \quad (2)$$

где:

F =предварительно определенный, урав. 1

G = пиковая зона компонента

H = сумма продуктов FG по всем зарегистрированным пикам

100 = коэфф. пересчета в моль -%

Когда требуется определение концентрации по масса -%, пересчет можно выполнять по урав. 3., результат оформляется округлением до ближайшего 0.1 масса-%.

$$\text{Компонент или композит, масса =\%- Component or Composite, mass - \%} = 100 \frac{YZ}{T} \quad (3)$$

где:

T = Сумма продуктов YZ по всем компонентам

Y = концентрация компонента, моль-%

Z = молекулярный вес компонента, г/моль

100 = коэффициент для перевода в масс-%

Точность

Повторяемость

На основе двух тесов выполненных каждым из двух аналитиков каждые два дня (в разные дни, всего 8 тестов), стандартное отклонение в лабораторных условиях рассчитывалось для компонентов при определенных концентрациях в синтетической смеси технологического газа и данные представлены в таблице 3. Два теста выполненные в одной лаборатории разными лаборантами в разные дни не должны иметь расхождение, превышающее допустимое расхождение в таблице 3 при концентрациях, представленных в списке (95% вероятность).

Данные в таблице 3 представляют собой оценку краткосрочной повторяемости метода. Когда тест выполняется регулярно в полевых условиях, должны быть разработаны стандарт контроля и индивидуальная диаграмма диапазона для уточнения долговременной повторяемости.

Повторное выполнение тестов

Пока у нас нет достаточной информации для расчета времени повторного выполнения тестов.

Время анализа

Время для анализа газа ограничивается показателем 0.5 час, с трудозатратами 0.1 час. Время выполнения теста по пробе СУГ составляет (включая расширение пробы) 1.0 час, при трудозатратах 0.5 час.

Таблица 3
Повторяемость

Компонент или отклонение	Концентрация, моль-%	в лаборат.- esd, моль-%	Допустимое моль-%
<u>компонент</u>			
водород	50.2	0.15	0.6
азот	15.0	0.10	0.4
метан	5.0	0.06	0.2
этан	4.9	0.04	0.2
пропан	12.0	0.06	0.2
н-бутан	2.9	0.02	0.1
изобутан	3.0	0.03	0.1
н-пентан	1.0	0.02	0.1

изопентан	1.0	0.01	0.1
кислород/аргон	5.0	0.04	0.2
сероводород	16.4	0.09	0.4

Предлагаемые поставщики

Предлагаемые поставщики газанализатора представлены в приложении.

Alltech Associates, Inc., 2051 Waukegan Rd., Deerfield, IL 60015 (847-948-8600)

Arthur Harris and Co., 210 N. Aberdeen St., Chicago, IL 60607 (773-666-6832)

Клапаны и фитинги Dearborn Co., 1540 Old Rand Rd., P.O. Box 847, Wauconda, IL 60084-0847 (847-526-6900)

Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15219 (412-562-8300)

Hewlett Packard Co., 2850 Centerville Rd., Wilmington, DE 19808-1610 (302-633- 8000)

Matheson Gas Products, Inc., P.O. Box 96, Joliet, IL 60434 (815-727-4848)

UOP Mat/Sen, 4509 Golden Foothill Pkwy., El Dorado Hills, CA 95762 (916-939-8800)

Valco Instruments Co. Inc., P.O. Box 55603, Houston, TX 77255 (713-688-9345)

Приложение

Список поставщиков анализатора технологического газа s

Предлагае мый поставщик	Применение	Спецификация инструмента	Адрес
№ модели			
Hewlett- Packard Company, Модель HP/AC, Модель G2329A	Для разделения водорода, C ₆ +, CrCs	Оснащен с HP 6890 Серия GC с EPC, HP 3365 ChemStation или Интегратор HP 3396B, Колонны упакованные Packed Columns, TCD/TCD	426 Gallimore Dairy Rd., Greensboro, NC 27409 Tel: (800) 227-9770
AC Analytical Controls Inc., AC/HP RGA, Модель 1029 (доставка «под ключ»)	Для разделения водорода, Ce+, CrCs range per component and fixed gases	Оснащенные с HP 6890 Серия GC с EPC, HP 3365 ChemStation или интегратор HP 3396B, Packed Columns, TCD/TCD	3448 Progress Dr., Bensalem, PA 1 9020 Tel: (21 5) 638- 7078 Fax:(215)638- 7096
EG&G Chandler Engineering, Carle Series 400: Модель 041 96-A, Cat. No. 72030-1 1	Анализатор технологического газа для проб с низким содержанием Cs+ (разделение ненасыщенного C4)	ДТП/ ДТП	P.O. Box 470710, Tulsa, OK 741 47-0710 Tel: (91 8) 627-1 740 Fax:(918)627-1748
Модель 041 24-A, Cat. No. 72020-01	Анализ проб технологического сжиженного газа насыщенных и ненасыщенных C ₁ -C ₅ , с предварительной обратной циркуляцией C ₅ ^o и C ₆	ДТП / ДТП	

Wasson ECE Instrumentation, Модель 397-00	Стандартный технологически газ: анализируется парафины C ₁ -C ₅ и олефины с предварительной обратной циркуляцией углеводородов C ₆ +	HP 5890 II GC, один капиллярный и еще один упакованной колонне, ДТП /FID	1305 Duff Dr., Fort Collins, CO 80524 Tel: (303) 221 - 91 79 Fax: (303) 22 1- 9364
Модель 383-00	Широкий и ускоренный анализ технологического газа: анализ хром- бензоловых парафинов и олефинов после предварительной композитной обратной циркуляция толуола и тяжелых C ₆ как композитов	То же самое, как представлен выше	
Модель 196-00	Технологически газ опред. посредством ДТП: парафины C ₁ - C ₅ и олефины, в качестве предварительного композита олефин C ₆ /C ₆ -t- обратная циркуляция, адсорбированные газы и водород	ДТП / ДТП	
Аналитиче ские инструменты Varian 3800 GC	Обеспечивает разделение кислорода, азота, углекислого газа, H ₂ S и углеводородов от C ₁ по C ₆	Varian 3800 GC, ДТП / ДТП, Star Chromatography Workstation	Varian Chromatography Systems, 2700 Mitchell Dr., Walnut Creek, CA 94598 Tel: (51 0)939-2400 Fax: (510)945-2102
Renaissanc e Аналитический LLC, Система 1	Расширенный и ускоренный анализ технологического газа: предварительная композитная обратная циркуляция толуола и C ₈ + следом за определением парафина C [^] C? и олефина и бензола (ускоренный анализ]	HP6890 GC, две капиллярные и одна упакованная колонна, двойной ДТП /FID	P.O. Box 373, Pearland, TX 77581 Tel: (281) 41 2-0900 Fax:(281)412-0770
Система 2	Стандартный анализ технологического газа: анализирует ряд C ₁ -C ₅ парафинов и олефинов с предварительной обратной циркуляцией тяжелых C ₆ +	HP6890 GC, только упакованная колонна, двойной ДТП /FID	
Система 3	Анализ технологического газа: анализ ряда C ₁ ,-C ₅ парафинов и олефинов с обратной циркуляцией тяжелых C ₆ (медленный анализ)	HP6890 GC, только упакованные колонны, ДТП/ДТП	
Система разделения, Inc., Анализато р технологическог о газа	Углеводороды C ₃ -C ₆ определяются с использованием FID. Водород, азот, кислород, угарный газ, углекислый газ и рад от C ₁ до C ₂ определяются с помощью ДТП	HPGC, ДТП/FID	100 Nightingale Ln., Gulf Breeze, FL 32561 Tel: (904) 932- 1433 Fax: (904) 934- 8642

Valves Shown in
Off Position

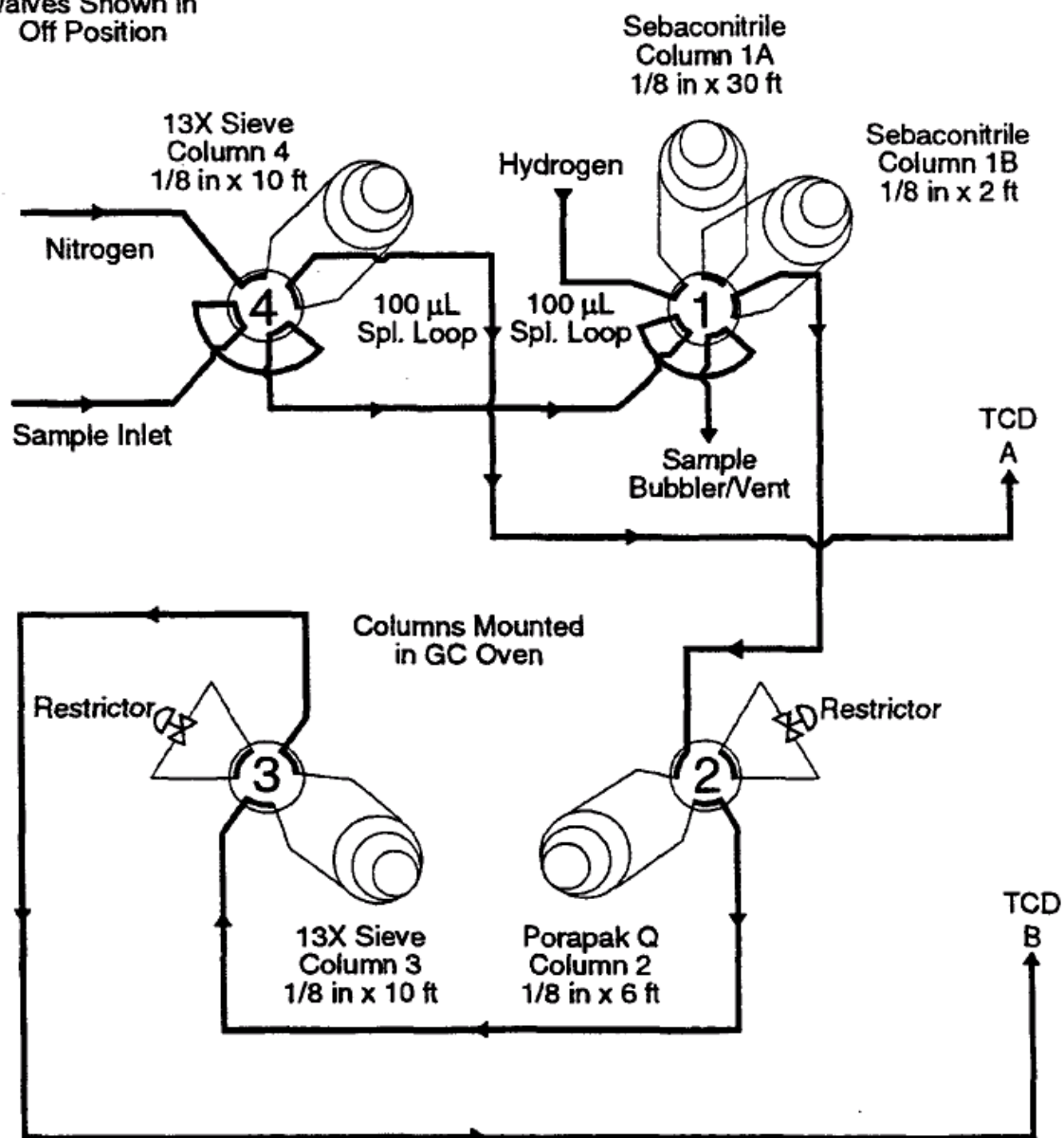
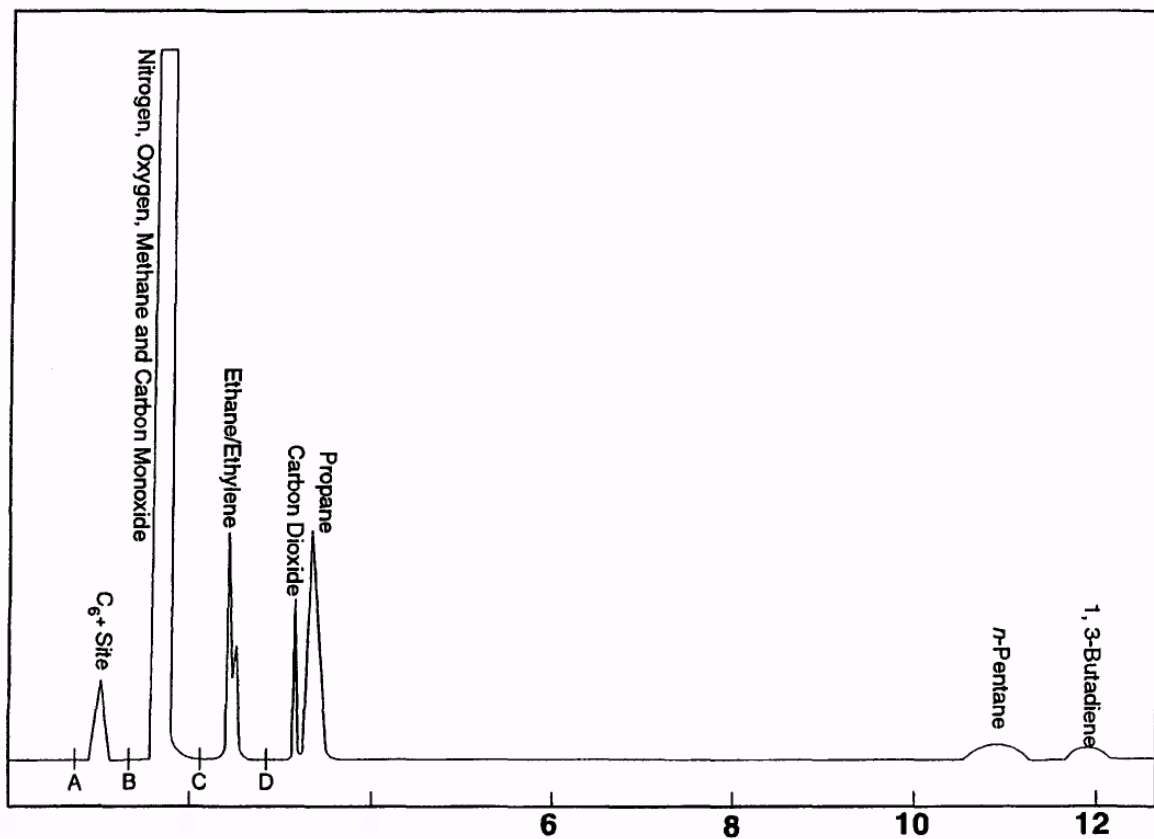


Рис. 1

Конфигурация инструмента и диаграмма процесса.



Время запаздывания в минутах

Рис. 2

Регулировка клапана во времени, сначала идет ссылка га хроматограмму (A,B, C и D со ссылкой на отключение времени, см. текст)

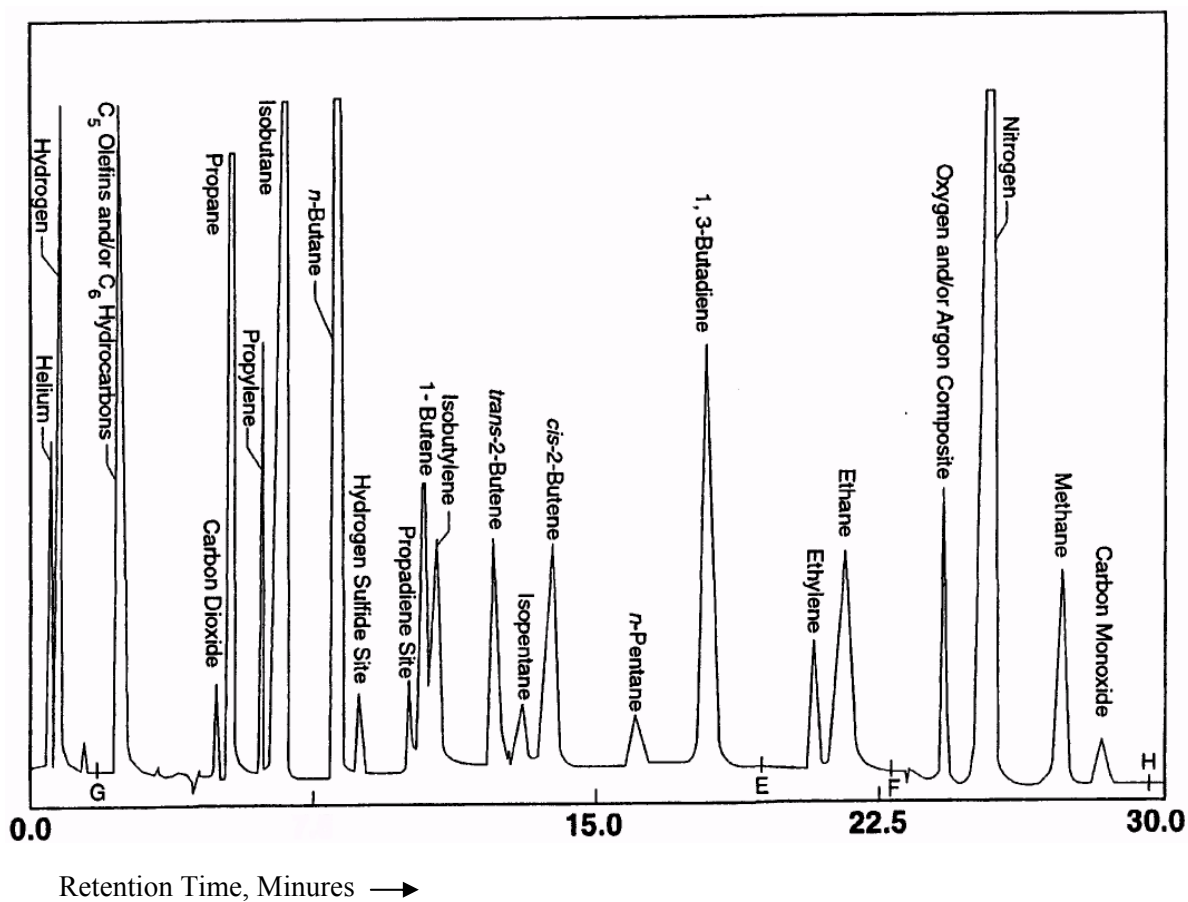


Figure 3

Typical Chromatogram (E, F, G and H refer to Cut Times, see text)

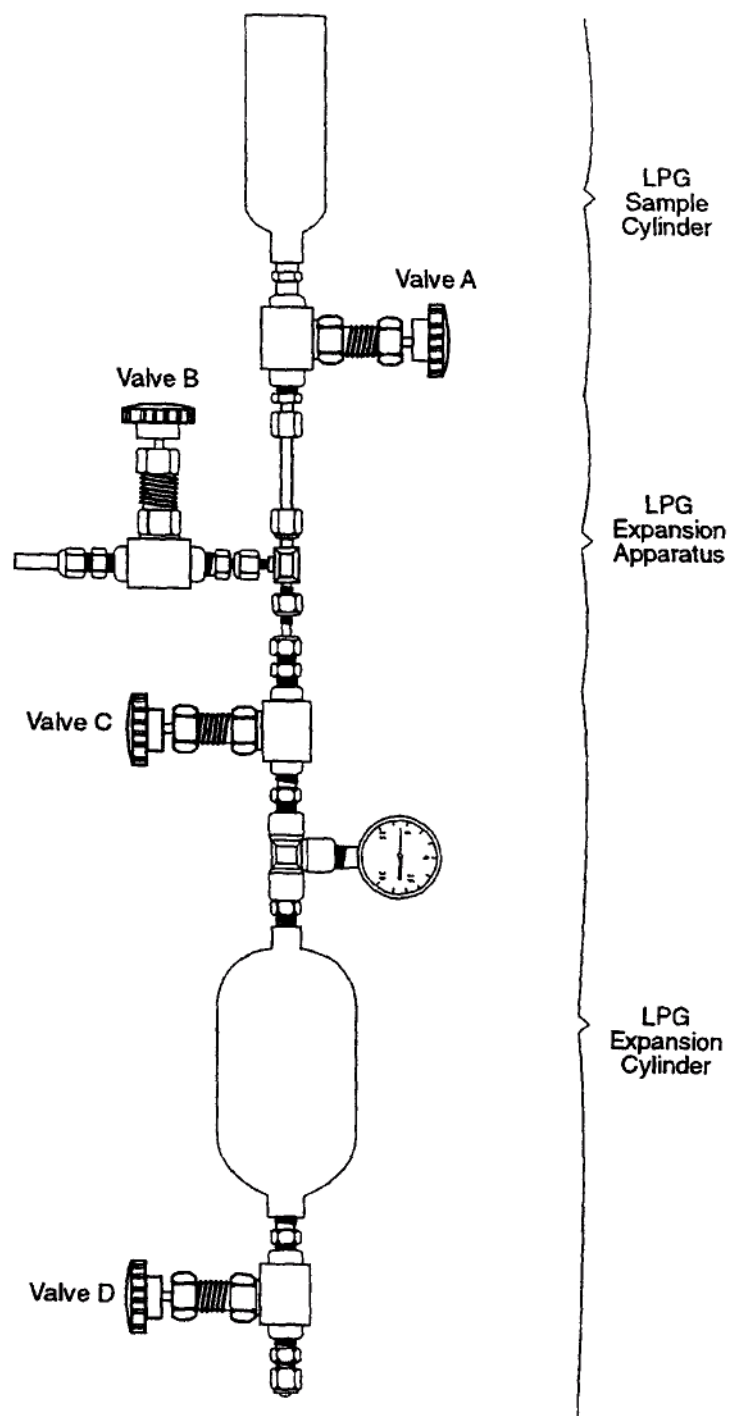


Figure 4
Sample Expansion Setup