

АНАЛИЗ НЕФТЕЗАВОДСКОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод ЮОПи № 539-97

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Это автоматизированный метод определения состава проб нефтезаводского газа или проб расширившегося сжиженного нефтяного газа (СНГ), получаемых в процессах нефтепереработки или из естественных источников. Результаты для неконденсирующихся газов, сероводорода, углеводородов от C_1 до C_4 и C_5 парафинов могут фиксироваться отдельно для каждой компоненты, тогда как C_5 олефины и C_6 + углеводороды регистрируются как смесь. Кислород не отделяется от аргона. Результаты для сероводорода, если он присутствует, на некоторых анализаторах могут не носить точного количественного характера. Этот метод позволяет получить количественные результаты в диапазоне от 0,1 до 99,9 мол. % для отдельной компоненты или смеси; исключение составляет сероводород, для которого количественные результаты лежат в диапазоне между 0,1 и 25 мол. %. Результаты могут быть также выражены и в % массы.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Метод требует использования сложных современных систем газовой хроматографии, которые специально создаются для автоматизированного анализа нефтезаводского газа и позволяют добиваться цели за счет переключения клапанов и работы с применением большого числа колонок и большого числа детекторов. Проба подается с использованием двух клапанов для ввода проб, и анализ производится в изотермических условиях. Водород и гелий определяются в колонке с молекулярными ситами 13 X с использованием азота в качестве газа-носителя и детектора по теплопроводности (ДТ). Остающиеся компоненты пробы определяются с использованием водорода в качестве газа-носителя в линии из четырех колонок, соединенных 6-ти ходовым и 10-ти ходовым шаровыми затворами, и второго ДТ. Четыре колонки выделяют специальные части общей пробы. Первые две колонки определяют газы в интервале кипения C_3 - C_5 , двуокись углерода, сероводород и смесь олефинов C_5 и/или C_6 + углеводорода. Третья колонка выделяет компоненты в промежуточном диапазоне кипения, этилен и этан. Легкие газы, смесь кислорода и/или аргона, азот, метан и окись углерода выделяются в четвертой колонке. Количественные результаты получаются методом измерения площади зарегистрированных пиков с применением индивидуальных коэффициентов относительного отклика; затем следует нормирование до 100%.

АППАРАТУРА

Каталожные номера и поставщики приведены здесь для сведения пользователя, использующего этот метод. Можно выбрать и других поставщиков.

На пользователя возлагается ответственность за принятие соответствующих мер предосторожности и за определение применимости норм и законов перед началом использования данного метода. При соблюдении всех положений методики работа будет безопасной и не будет наносить вреда здоровью. Если не удастся полностью соблюдать все описанные здесь правила проведения процедуры, то работа может быть опасной. Необходимо ознакомиться с Данными по безопасности материалов (MSDS) или с Экспериментальными данными по безопасности материалов (EMSDS) для всех используемых в этом процессе материалов, чтобы выбрать соответствующие средства персональной защиты (PPE).

Хроматографические колонки:

Колонка 1А, 30 футов, внеш. диаметр 0,125 дюйма, 20% себаконитрил на 80/100 Chromosorb PAW, модифицированного фосфорной кислотой, Hewlett Packard, каталож. № 19006-80095.

Колонка 1В, 2 фута, внеш. диаметр 0,125 дюйма, 20% себаконитрил на 80/100 Chromosorb PAW, модифицированного фосфорной кислотой, Hewlett Packard, каталож. № 19006-80090.

Колонка 2, 6 футов, внеш. диаметр 0,125 дюйма, Porapak Q, 80/100 ячейка, Hewlett Packard, каталож. № 19006-80015.

Колонки 3 и 4, 10 футов, внеш. диаметр 0,125 дюйма, молекулярные сита 13 X, 45/60 ячейка, Hewlett Packard, каталож. № 19006-80020, необходимы две.

Газовый очиститель, водород, используемый для удаления кислорода из газа-носителя, ЮОПи Mat/Sen, каталож. № P200-1.

Газовый очиститель, азот, используемый для удаления CO₂, CO, H₂O, O₂ и углеводородов, ЮОПи Mat/Sen, каталож. № P300-1.

Интегратор, электронный или эквивалентный прибор для определения площади пиков (может быть включен в состав системы газовой хроматографии).

Аппаратура для расширения СНГ, для существенного расширения СНГ при переходе из жидкой в газовую фазу, смотри *Выборка проб СНГ* и приведенный непосредственно ниже список:

Монтажная арматура, элемент с внешней резьбой, нержавеющей сталь, патрубок 0,25 дюйма с внешней NPT резьбой, Swagelok, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-400-1- 4, необходимо четыре. Для цилиндров отбора проб, имеющих выходные патрубки, отличающиеся от патрубков 0,25 дюйма с внутренней нормальной трубной резьбой (НТР), потребуются другие патрубки.

Монтажная арматура, элемент с внутренней резьбой, нержавеющей сталь, патрубок 0,25 дюйма, Swagelok, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-401-PC, необходимо два.

Монтажная арматура, тройник, нержавеющей сталь, 0,25 дюйма, Swagelok, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № 400-3.

Трубки, нержавеющей сталь, 9 дюймов типа 304, 0,25 дюймов внеш. диам. x 0,21 дюйма внутр. диам., Alltech Associates, каталож. № 30301.

Вакуумный насос, способен достигать вакуума 0,1 мм рт. ст., Fisher Scientific, каталож. № 01-115-2.

Клапан, нержавеющей сталь, 0,25 дюйма, Swagelok, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-1RS4.

Расширительный цилиндр СНГ, цилиндр для хранения расширившихся проб СНГ:

Цилиндр, 4 х 6 дюймов, нержавеющая сталь 316, 1380 кПа (200 фунт/кв. дюйм) внутренне давление, двойное подсоединение, 0,25 дюйма трубка с просверленным шестигранным отверстием, Arthur Harris, каталож. № В-270.

Монтажная аппаратура, шестигранная соединительная втулка, нержавеющая сталь, 0,25 дюйма NPT, Cajon, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-4-HN (необходимо четыре).

Монтажная аппаратура, тройник, нержавеющая сталь, 0,25 дюйма НТР, Cajon, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-4-T.

Манометр, нержавеющая сталь, вакуум/давление, диапазон от - 100 до + 200 кПа (от - 14,5 до + 29,0 фунт/кв. дюйм), Matheson Gas Products, каталож. № 63-2204.

Клапан, нержавеющая сталь, 0,25 дюйма NPT ввод, 0,25 дюйма выходной патрубок, Whitey, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-1RM4-S4, необходимо два.

Записывающее устройство (регистратор, дополнительный), используется для дополнительной регистрации графика работы интегратора.

Анализатор нефtezаводских газов. Анализатор, используемый в этом методе, создан на базе коммерчески доступного газового хроматографа 6890 Hewlett Packard с электронным пневматическим управлением и с двумя детекторами по теплопроводности, специально сконструированный для автоматизированного анализа нефtezаводских газов, снабженный четырьмя шаровыми затворами и пятью колонками для выполнения анализа по описанной методике. На рис.1 показана диаграмма потоков в этой системе. Различные поставщики, которые могут поставить заранее скомплектованные анализаторы нефtezаводских газов, перечислены в *ПРИЛОЖЕНИИ*. Некоторые другие продавцы также могут поставить аналогичные системы. Согласуйте с выбранным поставщиком, что требуемые параметры сепарации будут обеспечены для специфических типов проб, которые должны быть проанализированы.

Регулятор, воздух, два каскада, высокая чистота, Matheson Gas Products, модель 3122-590.

Регулятор, водород, два каскада, высокая чистота, Matheson Gas Products, модель 3122-350.

Регулятор, азот, два каскада, высокая чистота, Matheson Gas Products, модель 3122-580.

Ограничитель, точный дозирующий клапан, 0,0625 дюйма, Swagelok, Nupro, Dearborn Valve & Fitting, каталож. № SS-1-SG, необходимо два.

Детектор утечки, газ, Alltech Associates, каталож. № 21-250.

Клапан, 6-ходовой (необходимо два), 8-ходовой и 10-ходовой клапаны, Valco Instrument, модели C6UWE, C8UWE и C10UWE, соответственно.

«Петля» прохождения пробы, нержавеющая сталь, 100 мкл, Valco Instrument, каталож. № SL100CUW, необходимо два.

Система труб, нержавеющая сталь, 0,0625 дюйма внеш. диам. Alltech Associates, каталож. № 300010.

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Все реактивы должны удовлетворять требованиям, установленным Комитетом аналитических реактивов Американского Химического Общества, если они имеются, и если не указано иное.

Каталожные номера и поставщики приведены здесь для сведения пользователя, использующего этот метод. Можно выбрать и других поставщиков.

Воздух, сжатый, для активации переключающих клапанов колонки.

Водород, минимальная чистота 99,95%, общее содержание углеводородов менее 0,5 ppm, по метану (нулевой газ).

Азот, минимальная чистота 99,99%, общее содержание углеводородов менее 0,5 ppm, по метану (нулевой газ).

Смесь, качественная, для определения времен отсечки, содержащая примерно равные концентрации водорода, аргона, азота, окиси углерода, двуокиси углерода, метана, этана, этилена, пропана, n-пентана и 1,3-бутадиена, Matheson Gas Products. **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ:** Относительно 1,3-бутадиена существует подозрение, что он является канцерогеном для человека. Избегайте контакта во время взятия проб, обработки или вентиляции любых смесей или проб, которые могут содержать этот компонент. Если анализ 1,3-бутадиена не является необходимым, то удалите его из Качественной смеси и Смеси 2 (увеличение азота до 16 мол. %). Замените 1,3-бутадиен n-пентаном в Качественной смеси и используйте пик n-пентана вместо пика 1,3-бутадиена при определении параметров в ходе операции *Определение времен отсечки*.

Смеси: калибровочная, для количественного анализа, первичный стандарт, Matheson Gas Products, номинальные уровни показаны в таблице 1. Если состав проб, которые должны быть проанализированы, существенно отличается от состава Калибровочной смеси, то может быть использована альтернативная смесь, которая больше соответствует составу проб. Калибровки по одной точке могут быть приемлемы для нормализованных составов. Если в типах проб, которые должны быть проанализированы, сероводород отсутствует, то он может быть удален из Смеси 3 (увеличение азота до 50,0 мол. %).

Таблица 1 Номинальные концентрации калибровочных смесей, мол. %

Компонента	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	-
Пропадиен	-	1,0	-
n-Бутен	3,0	10,0	-
Изобутан	3,0	10,0	-
1-Бутен	-	5,0	-
Изобутилен	-	5,0	-
транс-2-Бутен	-	5,0	-
cis-2-Бутен	-	5,0	-
1,3-Бутадиен	-	1,0	-
n-Пентан	1,0	-	-
Изопентан	1,0	-	-
Бикарбонат	-	-	5,0
Карбонат	-	-	10,0
Гелий	-	-	10,0
Сероводород	-	-	5,0

ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ

Если закупается заранее полностью скомплектованный анализатор нефтезаводских газов, то следуйте процедуре установки прибора, определенной производителем. Для анализатора нефтезаводских газов, который комплектуется и монтируется на месте, используйте следующую процедуру для установки прибора, которая базируется на принципах установки системы HP 6890.

Установка прибора

Установите четыре шаровых затвора, два ограничительных клапана и пять колонок на газовый хроматограф (GC), как показано на рис. 1. **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ:** Утечка водорода внутри ограниченного объема колонки и конструкции клапанов может вызвать сильный взрыв. Следовательно, необходимо проводить проверку на утечки каждый раз, когда производится подсоединение и периодически после этой операции. Все соединительные линии должны иметь минимальную длину и должны находиться в обогреваемой зоне. Ограничители необходимы для минимизации любых нарушений потока, когда трасса прохождения потока через шаровые затворы изменяется; они должны быть настроены таким образом, чтобы обеспечить постоянное системное давление в колонках 2 и 3, когда они отключаются от системы.

Используйте электронное пневматическое управление в режиме постоянного потока. Установите потоки в колонках следующим образом. Поворачивайте клапан 4 в положение «выключено» (положение прямой линии, поток через колонку) и установите интенсивность потока через колонку 4 равным 25 мл/мин (интенсивность потока несущего газа - азота). Поверните клапаны 1, 2, 3 в положение «отключено» (положение прямой линии, поток через колонку) и установите интенсивность потока через колонки 1А, 1В, 2 и 3 на уровне 40 мл/мин (интенсивность потока газа носителя - водорода).

Регулировка ограничителя

Ограничители на основе игольчатых клапанов установлены в клапанах 2 и 3, чтобы обеспечить постоянное давление в те моменты, когда колонки 2 и 3 исключаются из трассы прохождения потока. Ограничители регулируются за счет мониторинга входного давления. Запишите давление на входе, когда все клапаны закрыты, затем включите клапан 2 и подождите от 5 до 10 минут для установления равновесного потока. Отрегулируйте ограничитель, чтобы довести входное давление снова до исходного значения. Подождите 5 минут, чтобы поток стал равномерным между регулировками ограничителя. Отключите клапан 2. Повторите процедуру для клапана 3.

Определение времени отсечки

До того, как будет введен проба, все клапаны находятся в положении «отключено», как показано на рис. 1.

Анализ водорода

Анализ водорода выполняется введением проб из «петли» подачи проб на клапан 4. Водород, поступающий из колонки 4 (13Х колонка с молекулярными ситами), обнаруживается ДТ А, а остальные введенные компоненты элюируются продувкой обратной струей до того, как будет производиться следующий анализ.

Время отсечки А - время, когда сигнал переключает с ДТ А на ДТ В после того, как водород будет полностью элюирован из колонки 4, и момент времени, когда нужно закрывать клапан 4, продувка обратной струей оставшихся компонент после того, как сигнал был переключен.

Введите следующие команды в Таблицу рабочих режимов:

Время работы	0,01 мин	Клапан 4	Включен
Время работы	1,40 мин	Сигнал 1	Переключение на ДТ В
Время работы	1,43 мин	Сигнал 1	Ноль
Время работы	1,43 мин	Клапан 4	Отключено
Время работы	5 мин	Стоп	Продувка обратной струей

Пропустите качественную смесь, содержащую водород, аргон, азот, окись углерода, двуокись углерода, метан, этан, этилен, пропан, n-пентан и 1,3-бутадиен, через «петлю» проб и начните работу. Проверьте время элюирования водорода. Момент переключения сигнала на ДТ В наступает после того, как водород будет элюирован из Колонки 4. Моменты времени для переключения сигнала повторной настройки и «отключения» Клапана 4, если они необходимы, можно найти в Таблице рабочих режимов. Запишите это время как Время отсечки А.

Анализ фиксированных газов и легких углеводородов

Анализ фиксированных газов и легких углеводородов производится при подаче пробы через «петлю» пробы на Клапан 1 сразу же после того, как водород будет подан через Клапан 4. Замечание: Клапан 1 переключается через короткое время после срабатывания Клапана 4, чтобы предотвратить попадание газа-носителя водорода в «петлю» пробы на Клапане 4, устраняя возможность ошибки при анализе водорода. Когда проба вводится в две трассы анализа после инъекции, водород элюирует первым и измеряется в ДТ А. Затем сигнал переключается на ДТ В для измерения фиксированных газов и углеводородов. Определение следующих времен отсечки необходимо для сепарации фиксированных газов и углеводородов.

Время отсечки В - это момент времени, когда Клапан 1 закрывается для продувки обратной струей тяжелых фракций C_6+ , так что все компоненты 1,3-бутадиена и компоненты более легкие, чем 1,3-бутадиен, поступают в колонки 1А, а тяжелые фракции C_6+ элюируют в Колонку 1В при продувке обратной струей.

Введите следующие команды в Таблицу рабочих режимов:

Время работы	0,01 мин	Клапан 4	Включен	Инжекция
Время работы	0,10 мин	Клапан 1	Включен	Инжекция
Время работы	0,10 мин	Клапан 2	Включен	
Время работы	0,10 мин	Клапан 3	Включен	
Время работы	1,40 мин	Сигнал 1	Переключение на ДТ В	
			Время отсечки А	
Время работы	1,43 мин	Сигнал 1	Ноль	
Время работы	1,43 мин	Клапан 4	Отключен	
Время работы	1,50 мин	Клапан 1	Отключен	Время отсечки В
Время работы	30,0 мин	Стоп		

Залейте ту же самую качественную смесь, которая использовалась для определения Времени отсечки А, через «петлю» проб и начните работу. Клапан 2 и 3 переключаются в положение «включено» во время инъекции, чтобы изолировать Колонки 2 и 3 от трассы потока, и фиксированные газы (за исключением водорода) и углеводороды разделяются только Sebaconitrile колонками. При этом должна получиться хроматограмма, аналогичная той,

которая показана на рис.2. Идентифицируйте пики путем сравнения вашей хроматограммы с хроматограммой, показанной на рис.2. Проверьте наличие на хроматограмме пика в области тяжелых фракций C_6+ . Если в области тяжелых фракций C_6+ пик есть, а пик в области 1,3-бутадиена меньше ожидаемого или полностью отсутствует, то вычеркните Время работы и введите более позднее время для переключения Клапана 1 в положение «отключено». Повторяйте рабочий цикл по приведенной выше схеме до тех пор, пока пик C_6+ не исчезнет, а пик для 1,3 бутадиена будет иметь максимальную площадь. Запишите последнее время для переключения Клапана 1 в положение «выключено» как Время отсечки В.

Время отсечки С - момент времени, когда Клапан 3 переключается в положение «отключено», в то время как Клапан 2 остается включенным. Колонка с фильтром 13 X находится на пути потока для измерения пика композиции $Ar/O_2/N_2/CH_4/CO$.

На основании хроматограммы, полученной в момент Времени отсечки В, определите Время отсечки С, вычтя 0,1 минуты из момента времени начала появления пика композиции $Ar/O_2/N_2/CH_4/CO$. Запишите это время как Время отсечки С.

Время отсечки D - момент времени, когда Клапан 2 отключается, а клапан 3 включен. Теперь колонка Porapak является путем прохождения потока для определения пика композиции C_2^*/C_2 .

На основании хроматограммы, полученной в момент Времени отсечки В, определите время провала между пиками окиси углерода и этана. Этот момент времени может быть установлен очень точно, если взять одну половину от разницы между временами удерживания двух пиков и прибавить к этой величине время удерживания первого пика. Запишите это время как Время отсечки D.

Время отсечки E - момент времени, когда Клапан 2 возвращается в положение «включено», а обе Колонки 2 и 3 изолированы от трассы прохождения потока. Компоненты от CO_2 до 1,3 бутадиена элюируют из Sebaconitrile колонок и обнаруживаются ДТ В.

На основании хроматограммы, полученной в момент Времени отсечки В, определите время провала между пиками этана/этилена и двуокиси углерода. Этот момент времени запишите как Время отсечки E.

Время отсечки F - момент времени, когда Клапан 2 снова отключается, чтобы элюировать C_2^*/C_2 из Колонки 2, после того как 1,3 бутадиен будет полностью элюирован из колонки Sebaconitrile.

На основании хроматограммы, полученной в момент Времени отсечки В, определите время, когда Клапан 2 переключается в положение «выключено», добавив три минуты к времени удерживания пика 1,3 бутадиена. Запишите это время как Время отсечки F.

Время отсечки G - момент времени, когда Клапан 3 снова отключается, чтобы элюировать O_2 , N_2 , CH_4 и CO из Колонки 3 после того, как этан будет полностью элюирован из колонки Porapak.

На основании хроматограммы, полученной в момент Времени отсечки В, определите время, когда Клапан 3 переключается в положение «выключено», добавив пять минут к Времени отсечки F. Ожидается, что этилен и этан будут элюированы в течение пяти минут, а затем Клапан 3 будет отключен, чтобы элюировать O_2 , N_2 , метан и окись углерода из Колонки 3. Запишите это время как Время отсечки G.

Введите определенные выше Времена отсечки в новую Таблицу рабочих режимов:

Время работы	0,01 мин	Клапан 4	Включено	
Время работы	0,10 мин	Клапан 1	Включено	
Время работы	0,10 мин	Клапан 2	Включено	
Время работы	0,10 мин	Клапан 3	Включено	
Время работы	1,40 мин	Сигнал 1	Переключение на ДТ В	
			Время отсечки А	
Время работы	1,43 мин	Сигнал 1	Нуль	
Время работы	1,43 мин	Клапан 4	Выключено	
Время работы	1,50 мин	Клапан 1	Выключено	Время отсечки В
Время работы	2,60 мин	Клапан 3	Выключено	Время отсечки С
Время работы	3,20 мин	Клапан 3	Выключено	Время отсечки D
Время работы	3,20 мин	Клапан 2	Выключено	Время отсечки D
Время работы	3,70 мин	Клапан 2	Выключено	Время отсечки Т
Время работы	15,0 мин	Клапан 2	Выключено	Время отсечки F
Время работы	20,0 мин	Клапан 3	Выключено	Время отсечки G
Время работы	30,0 мин	Стоп		

Вновь введите качественную смесь для проверки времен отсечки. Если необходимо, отрегулируйте временной график, чтобы обеспечить правильность сепарации.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЯ

Методика хроматографии

При первой установке колонок, или при любой замене колонок, установите условия работы колонок в соответствии с инструкциями производителя.

Таблица 2

Функциональные параметры для анализатора, устанавливаемого на рабочем месте

Температура печи (изотермическая)	55 ° C
Температура входного порта	100 ° C
Температура детектора	160 ° C
Газ-носитель (А)	азот
Интенсивность потока	25 мл/мин
Газ-носитель (В)	водород
Интенсивность потока	40 мл/мин
Детектор А*	ДТ
Опорный газ	азот
Интенсивность потока	40 мл/мин
Свежий газ	азот
Интенсивность потока	3 мл/мин
Детектор В*	ДТ
Опорный газ	водород
Интенсивность потока	50 мл/мин
Свежий газ	водород
Интенсивность потока	3 мл/мин

*Проверьте по руководству по эксплуатации, подготовленной производителем, соответствие предлагаемых интенсивностей потока.

1. Установите очиститель газа в линии подачи между источником газа-носителя и вводом газа-носителя на газовом хроматографе.
 - Если не использовать очиститель газа, то срок службы колонки значительно сокращается.
2. Обеспечьте рекомендованные условия эксплуатации, если анализатор собирается на месте эксплуатации (смотрите табл. 2).
 - Могут быть использованы и другие условия, если они позволяют получить требуемые чувствительность и хроматографическое разделение, эквивалентные тем, которые показаны на типичной хроматограмме (Рис.3).
3. Подсоедините цилиндр проб или калибровочной смеси к вводу пробы (Рис.1) и прочистите «петли» проб тем газом, который вы будете анализировать.
4. Остановите поток и подождите от 5 до 10 секунд, чтобы выровнять давление; затем начинайте анализ.
5. Идентифицируйте компоненты пробы, сравнив получившуюся хроматограмму с типичной хроматограммой (Рис.3).

Отбор проб СНГ

Сжиженный нефтяной газ (СНГ) должен быть осторожно расширен для того, чтобы обеспечить анализ представительной пробы. Для количественного расширения СНГ из жидкой фазы в представительную газовую фазу до проведения анализа используются различные процедуры. Ниже приводится рекомендованная процедура, которая доказала свою эффективность и дает удовлетворительные результаты.

1. Блок Расширительного цилиндра СНГ состоит из небольшого расширительного цилиндра из нержавеющей стали, манометра из нержавеющей стали с диапазоном измерений от вакуума до 200 кПа (манометр) и двух отсечных клапанов из нержавеющей стали (смотри Рис.4).
 - Некоторые расширительные цилиндры имеют два клапана (С и D), как показано на рис.4, некоторые имеют только один (клапан С). Вариант, показанный на рис.4, легче чистить, но можно использовать и другие варианты.
1. Подключите аппарат к вакуумной системе и откачайте блок цилиндра до 0,013 кПа (0,1 мм рт. ст.).
2. Подсоедините два небольших отрезка чистой трубы из нержавеющей стали, тройник и Клапан В к откачанному цилиндру, как показано на рис.4 (Аппаратура расширения СНГ).
3. Определите, содержит ли цилиндр для проб СНГ погружную трубу. Если нет, то разместите цилиндр для проб СНГ в вертикальном положении в кожух или в хорошо проветриваемую зону. На короткое время откройте донный клапан (А), чтобы проверить, что в СНГ отсутствуют вода или осадок. Если цилиндр для проб содержит погружную трубу, переверните цилиндр (оба клапана на дне) и на короткое время откройте клапан, не соединенный с погружной трубой, чтобы проверить, что вода или осадки отсутствуют. Если обнаружится наличие воды или осадков, прервите анализ и получите чистую пробу.
 - Пробы СНГ обычно содержатся в цилиндре, имеющем клапаны на обоих концах или, в некоторых случаях, в цилиндре, у которого один из клапанов подсоединен к погружной трубе.

5. Соедините донный клапан или клапан, подсоединенный к погружной трубе цилиндра для проб СНГ, к аппаратуре расширения с помощью короткого соединителя из нержавеющей стали. Полностью откройте Клапан В на рис.4.
6. Откройте (примерно на 1/4 поворота) Клапан А, быстро, на цилиндре для проб до тех пор, пока жидкость не начнет выходить из Клапана В. *Важно:* Клапан должен быть открыт достаточно широко, так чтобы порция жидкой пробы попала в трубопровод из нержавеющей стали прежде, чем она испарится. Разделение на фракции не должно происходить в клапане, иначе будет изменен состав пробы.
7. Закройте Клапан В, затем Клапан А и затем откройте Клапан С.
8. Закройте Клапан С на аппарате и отсоедините аппарат от емкости для проб. Положительное давление от 69 до 103 кПа (от 10 до 15 фунт/кв. дюйм) должно появиться на манометре расширительного цилиндра. Если этого не происходит, то повторяйте шаги с 1 до 8 с более длинным или более коротким отрезком трубки из нержавеющей стали в аппаратуре расширения. Теперь цилиндр содержит пробу в газовой фазе, которая соответствует образцу СНГ в исходном цилиндре под давлением.
9. Инжектируйте расширившуюся пробу, следуя этапам 3 - 5, описанным в *Технологии хроматографии*.

Калибровка

Коэффициенты отклика необходимы для того, чтобы выразить отклик детектора на каждую компоненту пробы в мол. %. Коэффициенты отклика для водорода, кислорода и/или аргона смеси, изопентана и n-пентана вычисляются по Калибровочной смеси 1. Коэффициенты отклика для углеводородов от C₁ до C₄ и азота вычисляются по Калибровочной смеси 2, а коэффициенты отклика для сероводорода (если он присутствует), окиси углерода и двуокиси углерода определяются по Калибровочной смеси 3.

Анализируйте каждую калибровочную смесь три раза по методике, указанной в Методике хроматографии. Все три результата должны повторяться с точностью 3% (относительной). Если это не так, то повторяйте анализ до тех пор, пока не будут получены три результата, имеющие нужную повторяемость. На основе среднего значения этих трех результатов анализа определите средний относительный коэффициент отклика для каждой компоненты до трех значащих цифр, используя азот как опорное (справочное) значение и следующую формулу:

$$F = AB/CD \quad (1)$$

где:

- A = изучаемая компонента, мол. %;
- B = площадь пика азота;
- C = азот, мол. %;
- D = средняя площадь пика для изучаемой компоненты;
- F = относительный коэффициент отклика/

Коэффициент отклика для аргона используется для пика неразрешимого кислорода и/или аргоновой смеси. Экстраполируйте относительный коэффициент отклика для углеводородов C₆ из относительных коэффициентов отклика пропана, n-бутана и n-пентана. Используйте этот коэффициент для пика C₅ олефина и/или C₆+ углеводорода.

РАСЧЕТЫ

Подсчитайте реальную концентрацию в мол. % каждой компоненты или смеси (предполагается, что все компоненты, присутствующие в образце, обнаружены) с точностью до 0,1 мол. %, используя уравнение 2.

$$\text{Компонента смеси, мол. \%} = 100 (FG/H) \quad (2)$$

где:

- F = предварительно определено по уравнению 1;
- G = площадь пика компоненты;
- H = сумма произведений FG для всех зарегистрированных пиков;
- 100 = коэффициент пересчета в мол. %.

Когда необходимы концентрации в масс. %, преобразование можно произвести, используя уравнение 3. Результаты подсчитываются с точностью до 0,1 масс. %.

$$\text{Компонента смеси, масс. \%} = 100 (YZ/T) \quad (3)$$

где:

- T = сумма произведений YZ для всех компонент;
- Y = концентрация компоненты, мол. %;
- Z = молекулярный вес, г/моль;
- 100 = коэффициент преобразования в масс. %.

ТОЧНОСТЬ

Повторяемость

На основании двух испытаний, в ходе каждого из которых проводилось два анализа, выполненных в течение двух различных дней (8 испытаний), оценочное стандартное отклонение (ESD) для данной лаборатории были вычислены для компонент в определенных концентрациях для смеси синтетического нефтезаводского газа. Они приведены в таблице 3. Два испытания, которые проводились в одной лаборатории двумя различными аналитиками в различные дни, не должны отличаться на величину, превышающую допустимые различия, указанные в таблице 3 при указанных концентрациях (вероятность 95%).

Данные в таблице 3 представляют собой оценку краткосрочной повторяемости результатов метода. Когда испытания проводятся рутинно в условиях реальной эксплуатации, контрольный стандарт и индивидуальные схемы для данного диапазона должны использоваться для получения лучшей оценки долговременной повторяемости.

Воспроизводимость

В настоящее время недостаточно данных для вычисления воспроизводимости этого испытания.

ДЛИТЕЛЬНОСТЬ АНАЛИЗА

Время, необходимое для анализа газовой пробы, составляет 0,5 часа при трудозатратах в 0,1 часа. Время, необходимое для анализа пробы СНГ (включая время на расширение пробы) составляет 1,0 час при трудозатратах 0,5 часа.

Таблица 3
Повторяемость

Компоненты смеси	Концентрация, мол. %	Внутри лаб. Оценка, мол. %	Допустимая разница, мол. %
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
<i>n</i> -Бутан	2,9	0,02	0,1
Изобутан	3,0	0,03	0,1
<i>n</i> -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

РЕКОМЕНДОВАННЫЕ ПОСТАВЩИКИ

Предложенные поставщики анализаторов нефтезаводского газа перечислены 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)

Dearborn Valve & Fitting Co., 1540 Old Rand Rd., P.O. Box 847, Wauconda, IL 60084-0847 (847-526-6900)

Fisher Scientific, 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 (916-688-9345)

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

Список предлагаемых поставщиков анализаторов нефтезаводских газов

Пред.поставщик, № модели	Применение	Спецификации прибора	Адресс
Hewlett-Packard Company, Модель HP/AC, Модель G2329A	Сепарирует водород, C ₆ +, C ₁ - C ₅	Оборудован HP 6890 Series GC с EPC, HP 3365 Chemstation или HP 3396B Integrator, насыпные колонки, ДТ/ДТ	426 Gallimore Dairy Rd., Greensboro, NC 27409 Tel: (800) 227-9770
AC Analytical Controls Inc., AC/HP RGA, Модель 1029 (Turnkey)	Сепарирует водород, C ₆ +, C ₁ - C ₅ диапазон для компонент и фиксированных газов	Оборудован HP 6890 Series GC с EPC, HP 3365 Chemstation или HP 3396B Integrator, насыпные колонки, ДТ/ДТ	3448 Progress Dr., Bensalem, PA 19020 Tel: (215) 638-70-78 Fax: (215) 638-7096
EG&G Chandler Engineering, Carle Series 400: Модель 04196-A, Кат. № 72030-11	Анализ нефтезаводских газов для проб с низким C ₅ + (сепарация обогащенных C ₄ ненасыщенными)	ДТ/ДТ	P.O. Box 470710, Tulsa, OK 74147-0710 Tel: (918) 627-1740 Fax: (918) 627-1748
Модель 04124-A Кат. № 72020-01	Жидкостный анализ нефтезаводских газов насыщенных и ненасыщенных C ₁ - C ₅ с начальной обратной промывкой C ₅ и C ₆	ДТ/ДТ	
Wasson ECE Instrumentation, Модель 397-00	Стандартный анализ нефтезаводского газа: анализ для C ₁ - C ₅ парафинов и олефинов с начальной продувкой обратной струей C ₆ + углеводородами	HP 5890 II GC, одна капиллярная и одна насыпная колонка, ДТ/FID	1305 Duff Dr., Fort Collins, CO 80524 Tel: (303) 221-9179 Fax: (303) 221-9364
Модель 383-00	Расширенный анализ нефтезаводского газа: анализ C ₁ -бензол парафинов и олефинов, которая следует за начальной продувкой обратной струей толуолом и тяжелыми фракциями C ₃ + как смесью	как выше	
Модель 196-00	Анализ нефтезаводских газов: C ₁ - C ₅ парафины и олефины, начальная продувка обратной струей смесью C ₅ олефин/ C ₆ +, фиксированные газы и водород	ДТ/ДТ	
Varian Analytical Instruments, Varian 3800 GC	Обеспечивает сепарацию кислорода, азота, двуокиси углерода, H ₂ S и углеводородов от C ₁ до C ₁₆	Varian 3800 GC, ДТ/ДТ, Star Chromatography Workstation	Varian Chromatography Systems, 2700 Mitchell Dr., Walnut Creek, CA 94598 Tel: (510) 939-2400 Fax: (510) 945-2102
Renaissance Analytical, LLC, Система 1	Расширенный ускоренный анализ нефтезаводских газов: начальная продувка обратной струей смесью толуолом и C ₈ , за которой следуют C ₁ - C ₇ парафины, олефины и бензол (быстрый анализ)	HP6890 GC, две капиллярных и одна насыпная колонка, сдвоенная ДТ/FID	P.O. Box 373, Pearland, TX 77581 Tel: (281) 412-0900 Fax: (281) 412-0770
Система 2	Стандартный анализ нефтезаводского газа: анализ для C ₁ - C ₅ парафинов и олефинов с начальной продувкой обратной струей C ₆ + тяжелыми фракциями	HP6890 GC, только насыпные колонки, сдвоенная ДТ/FID	
Система 3	Анализ нефтезаводского газа: анализ для C ₁ - C ₅ парафинов и олефинов с начальной продувкой обратной струей C ₆ тяжелыми фракциями (медленный анализ)	HP6890 GC, только насыпные колонки, ДТ/ДТ	
Separation Systems, Inc., Анализатор нефтезаводских газов	C ₃ - C ₆ углеводороды определяются FID. Водород, азот, кислород, окись углерода, двуокись углерода и C ₁ - C ₂ определяются ДТ.	HP GC, ДТ/FID	100 Nightingale Ln., Gulf Breeze, FL 32561 Tel: (904) 932-1433 Fax: (904) 934-8642

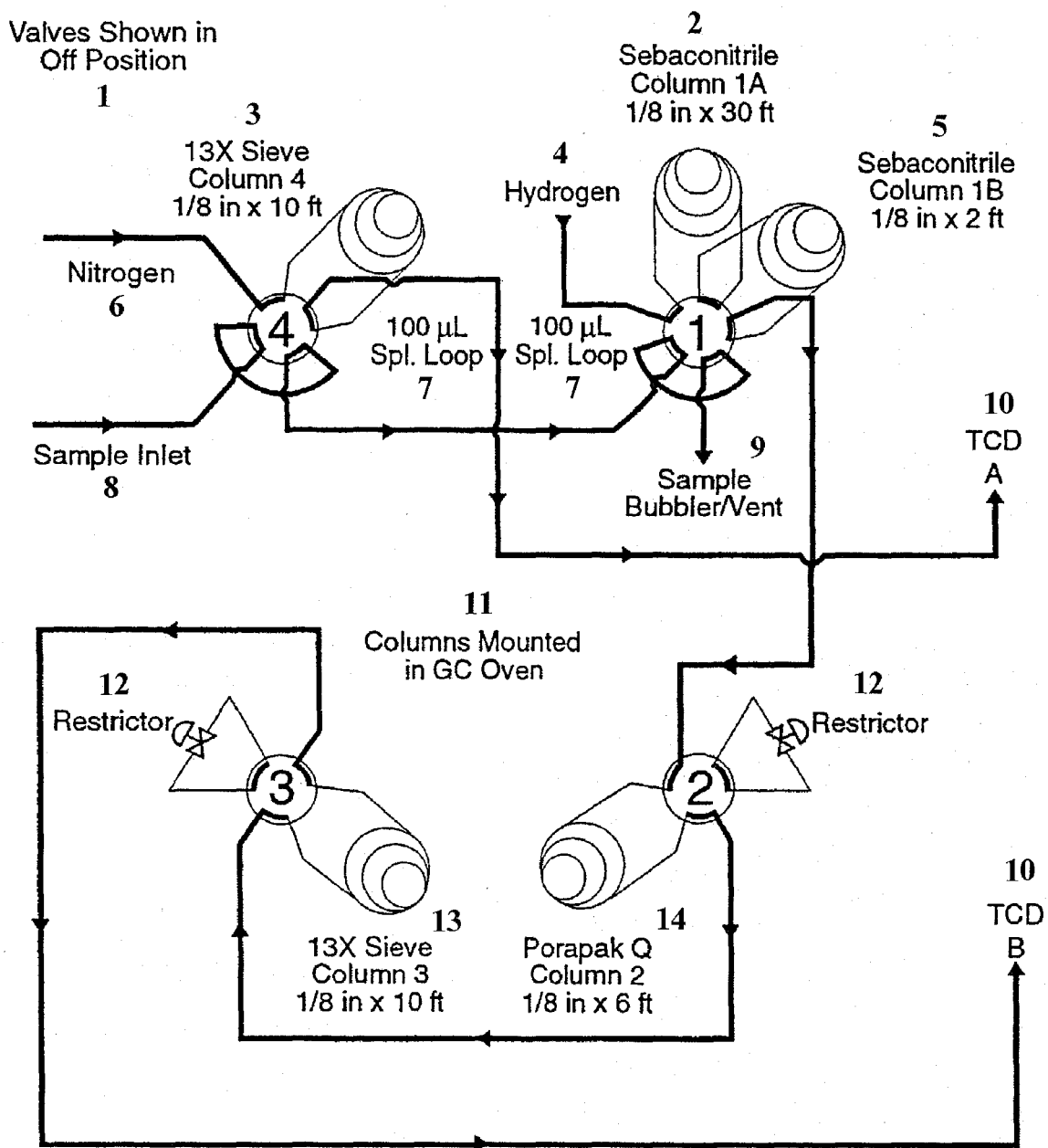


Рис. 1 Конфигурация прибора и диаграмма потоков

1 - Клапаны показаны в положении «Закрыто»; 2 - Колонка 1 A Sebaconitrile, 1/8 дюйма x 30 футов;
 3 - Колонка 4 13X Sieve, 1/8 дюйма x 10 футов; 4 - Водород; 5 - Колонка 1 B Sebaconitrile, 1/8 дюйма x 2 фута; 6 -
 Азот; 7 - «Петля» пробы, 100 мкл; 8 - Ввод пробы; 9 - Барбатор/Вентилятор пробы;
 10 - Детектор ДТ; 11 - Колонки, смонтированные в печи газового хроматографа; 12 - Ограничитель;
 13 - Колонка 3 13X Sieve, 1/8 дюйма x 10 футов; 14 - Колонка Porapak Q, 1/8 дюйма x 10 футов.

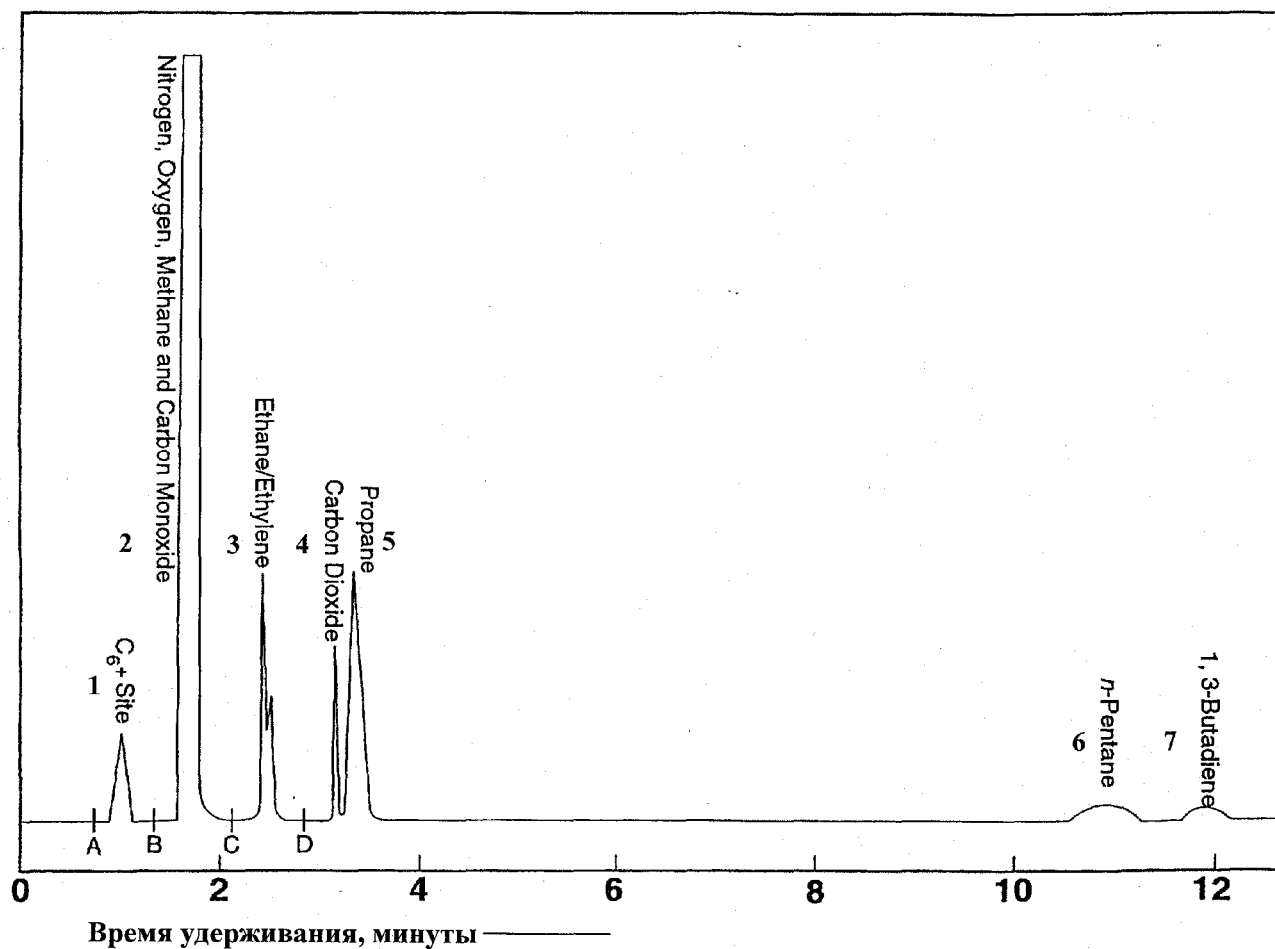


Рис. 2 Времена срабатывания клапанов, первая хроматограмма
(А, В, С и D относятся к временам отсечки, смотрите текст)

1 - Положение C₆ +; 2 - Азот, Кислород, Метан и Окись углерода; 3 - Этан/Этилен; 4 - Двуокись углерода;
5 - Пропан; 6 - n-пентан; 7 - 1,3 бутадиен.

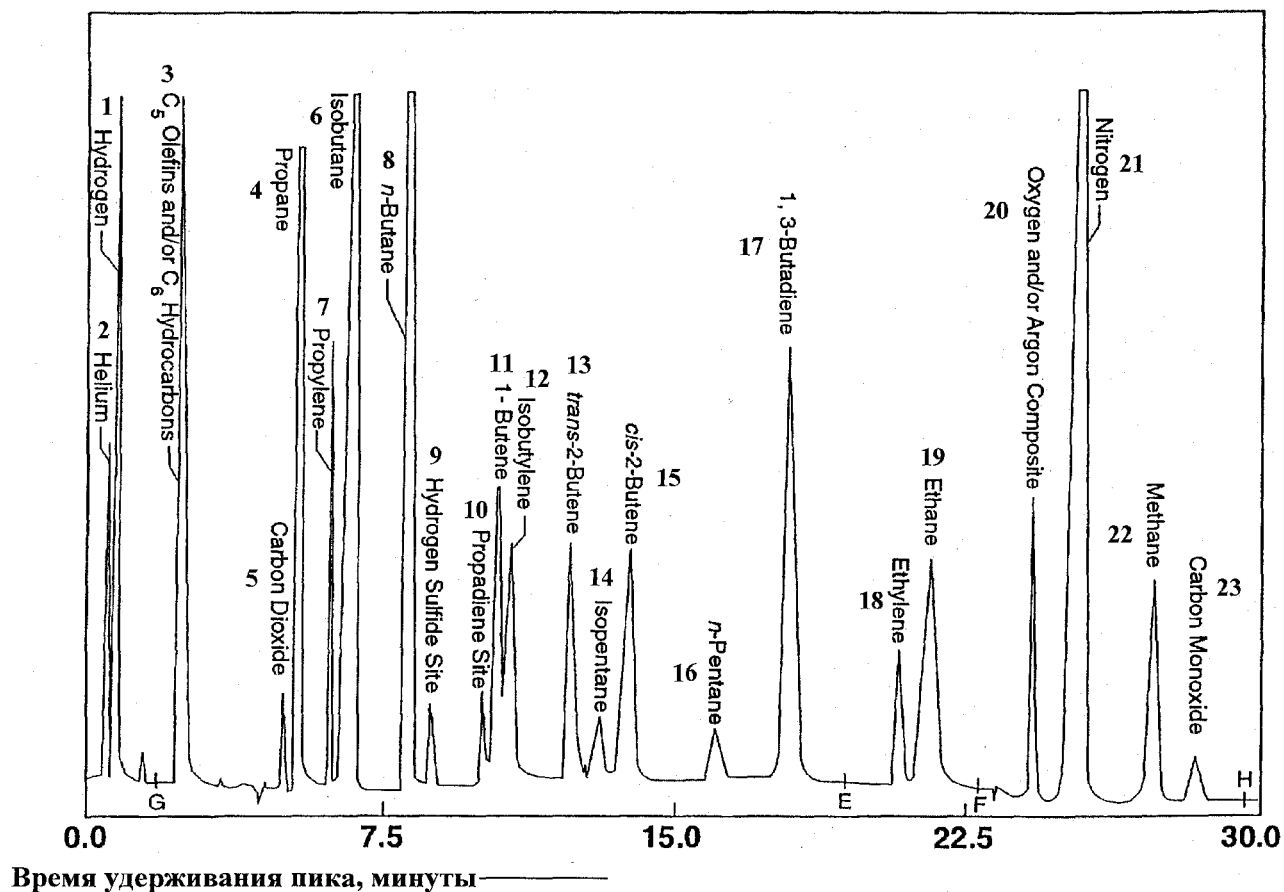


Рис. 3 Типичная хроматограмма
 (Е, F, G и Н относятся к временам отсечки, смотрите текст)

1 - Гелий; 2 - Водород; 3 - C_5 олефины и/или C_6 углеводороды; 4 - Двуокись углерода; 5 - Пропан;
 6 - Пропилен; 7 - Изобутан; 8 - n-Бутан; 9 - Положение сероводорода; 10 - Положение Пропадиена;
 11 - 1-Бутен; 12 - Изобутилен; 13 - trans-2-Бутен; 14 - Изопентан; 15 - cis-2-Бутен; 16 - n-Пентан;
 17 - 1,3-бутадиен; 18 - Этилен; 19 - Этан; 20 - Кислород и/или аргоновая смесь; 21 - Азот;
 22 - Метан; 23 - Окись углерода.

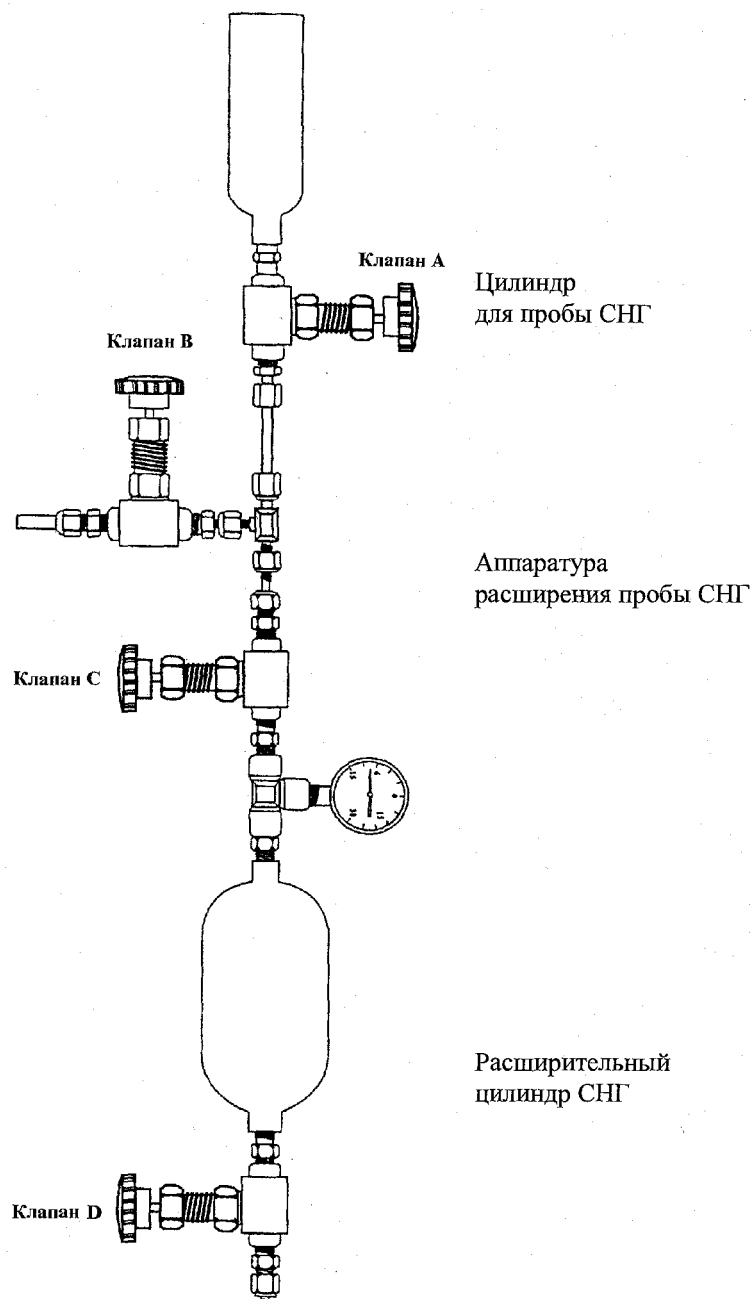


Рис. 4 Схема блока расширения пробы