

Русский перевод документов UOP является собственностью UOP

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ, НАФТЕНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ЧИСЛУ АТОМОВ УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Метод UOP 870-90

Н А З Н А Ч Е Н И Е

Этот метод является автоматизированным методом для определения распределения парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов (далее "парафины", "нафтены" и "ароматика") по числу атомов углерода во фракции углеводородов с конечной точкой кипения 200 С или менее (соответствует C3 - C11) (см.

ПРИМЕЧАНИЕ). Этим методом могут быть определены парафины C12 и нафтены при концентрациях менее 3 %. Ароматика C11+ определяется в виде группового пика. Если присутствуют олефины, то они гидрируются и конечные насыщенные углеводороды входят в распределение парафинов и нафтенев. Нижний предел определения для отдельной группы углеводородов составляет 0.05 % мас или объемных процентов.

К Р А Т К О Е О П И С А Н И Е М Е Т О Д А

Образец вводится в газовый хроматограф систему, который укомплектован тремя насадочными колонками и соответствующими клапанами и кранами. Первая колонка - с полярной фазой, обычно заполнена OV-275 на Хромосорбе, вторая колонка - с неполярной фазой, обычно заполнена OV-101 на Хромосорбе и третья колонка - селективная, обычно заполнена специально обработанными молекулярными ситами. В начале полярная и селективная колонки соединены последовательно. После выхода насыщенных углеводородов C 11 из полярной колонки, поток из этой колонки останавливается, задерживая ароматику до выхода парафинов и нафтенев из селективной колонки. Затем ароматика выходит из полярной колонки в виде трех

фракций, каждая фракция разделяется на неполярной колонке.

Для получения массового или объемного распределения компонентов используется метод внутренней нормализации площадей пиков после корректировки на коэффициенты чувствительности.

П Р И Б О Р Ы И А П П А Р А Т У Р А

Ссылки на номера каталогов и поставщиков включены для удобства пользователей метода. Допускается использование аппаратуры других поставщиков. Для этого метода требуется использование специального газового хроматографа, который предназначен для автоматического анализа группового состава и может работать с несколькими колонками посредством переключения кранов и клапанов.

Предполагаемый газовый хроматограф поставляется в комплекте с колонками, кранами и клапанами, а также программным обеспечением для этого анализа.

Весы с делением шкалы 0.1мг.

Газовый хроматограф, изготовитель Hewlett-Packard, модель 5890. модифицированный фирмой Analytical Controls под анализатор парафинов, нафтенов и ароматики, продается фирмой Analytical Controls.

Интегратор электронный для получения и обсчета пиков. Интегратор может продаваться в комплекте с газовым хроматографом.

Устройство для удаления кислорода, Кислородная ловушка, изготовитель Alltech Associates, номер по каталогу 4001. Кислородная ловушка в линии газа носителя обеспечивает оптимальный срок службы колонок.

При проведении этой методики необходимо соблюдать технику безопасности. Отступлении от описанной методики может быть опасным. Пользователь несет ответственность за установление надлежащих мер безопасности и до начала работы должен определить порядок применения регулирующих ограничений.

Самописец с полной шкалой на 1 мв, с временным отклика на всю шкалу 1 сек. Самописец может быть поставлен в комплекте с газовым хроматографом.

Редуктор воздушный, двухступенчатый, для газов высокой чистоты, изготовитель Matheson, модель 3104-590.

Редуктор водородный, двухступенчатый, для газов высокой чистоты, изготовитель Matheson, модель 3104-350.

Редуктор азотный, двухступенчатый, для газов высокой чистоты, изготовитель Matheson, модель 3104-580.

Устройство ввода пробы, любой шприц или устройство ввода, способное вводить объем пробы 0.2 мкл, такое как шприц Hamilton 701-NGW, изготовитель Alltech Associates.

РЕАГЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ

Все реагенты должны соответствовать спецификациям, установленным Комитетом по Аналитическим Реагентам Американского Химического общества для тех случаев, где таковые имеются, в противном случае должны быть указаны ссылки на спецификации.

Ссылки на номера по каталогу и поставщиков включены для удобства пользователей метода. Допускается использование аппаратуры других поставщиков.

Воздух, нуль-газ, общее содержание углеводов менее 0.2 ppm в пересчете на метан.

Бензол, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 0160-84.

Н-бутилциклогексан, чистотой не менее 99 %, изготовитель
Wiley Organics, номер по каталогу 0419.70 (нафтен C10).

Циклогексан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 0679.02 (нафтен C6).

Циклопентан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 745.05 (нафтен C5).

Н-декан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 0812.57 (парафин C10).

Этилбензол, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 2379.03 (ароматика C8).

Этилциклогексан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley
Organics, номер по каталогу 2442.00 (нафтен C8).

Н-гептан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 3111.00 (парафин C7).

Н-гексан, чистотой не менее 99.9%, изготовитель Wiley
Organics, номер по каталогу 3442.00 (парафин C6).

Водород, нуль-газ, чистотой не менее 99.95%, общее содержание
углеводородов менее 0.5 ppm в пересчете на метан.

Изопропилциклогексан, чистотой не менее 99.7 %, изготовитель
Wiley Organics, номер по каталогу 8260.52 (нафтен C9).

Метилциклогексан, чистотой не менее 99.9 %, изготовитель Wiley
Organics, номер по каталогу 4082.00 (нафтен C7).

Азот, нуль-газ, чистотой не менее 99.99 %, общее содержание

углеводородов менее 0.5 ppm в пересчете на метан.

Н-нонан, чистотой не менее 99.5 %, изготовитель
Wiley Organics, номер по каталогу 6782.00 (парафин C9).

Н-октан, чистотой не менее 99.9 %, изготовитель
Wiley Organics, номер по каталогу 7056.50 (парафин C8).

Н-пентан, чистотой не менее 99.9 %, изготовитель Wiley
Organics, номер по каталогу 7372.40 (парафин C5).

Толуол (метилбензол), чистотой не менее 99.0 %, изготовитель Wiley
Organics, номер по каталогу 3829.00 (нафтен C7).

1,2,4-триметилбензол, чистотой не менее 99.6 %, изготовитель
Wiley Organics, номер по каталогу 8779.00 (ароматика C9).

О-ксилол, чистотой не менее 99.8 %, изготовитель Wiley Organics,
номер по каталогу 1240.02 (ароматика C8).

П Р О Ц Е Д У Р А П Р О В Е Д Е Н И Я А Н А Л И З А

Установите кислородный поглотитель в питающую линию между
источником газа-носителя и входом газа-носителя в газовый
хромаграф.

Порядок работы с прибором при проведении приводится в Руководстве
по эксплуатации, поставляемым в месте с прибором.

Т Е Х Н И К А Х Р О М А Т О Г Р А Ф И Р О В А Н И Я

Монтаж, пуск и подготовка прибора осуществляется его поставщиком
или представителем поставщика. Следуйте инструкциям по технике
хроматографирования, приведенным в Руководстве по эксплуатации,
поставляемым вместе с прибором.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ: УТЕЧКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ ТЕРМОСТАТА КОЛОНОК МОЖЕТ ПРИВЕСТИ К СИЛЬНОМУ ВЗРЫВУ. ПОЭТОМУ, КОГДА ПРИЗВОДИТСЯ ПРИСОЕДИНЕНИЕ И ПЕРИОДИЧЕСКИ ПОСЛЕ НЕГО, ОБЯЗАТЕЛЬНО ПРОВЕРЯЙТЕ ПРИБОР НА УТЕЧКУ.

Пример типичной ожидаемой хроматограммы показан на Рисунке.

Идентифицируйте каждый тип углеводорода сравнением с хроматограммой калибровочной смеси, см. раздел КАЛИБРОВКА.

Отделите неполностью разрешенные типы углеводородов, как показано, вертикальной линией. Из-за переключения колонок такой компонент как бензол или группа компонентов, такие, как ароматика C8, могут выходить в виде нескольких пиков с разными временами удерживания; отсюда следует, что для получения общей площади для каждого компонента или группы, отдельные пики или группы пиков необходимо суммировать.

КА Л И Б Р О В К А

Коэффициенты чувствительности требуются для того, чтобы соотнести аналитический сигнал прибора для различных компонентов с массовыми или объемными LV-% процентами. Приготовьте смесь, содержащую парафиновые, нафтеновые и ароматические компоненты приблизительно тех же концентраций, которые следует ожидать в образцах, как указано в методике ASTM D 4307. Проанализируйте пробу дважды, руководствуясь техникой хроматографирования, описанной в руководстве к прибору, и определите среднюю площадь пиков для каждого компонента. Вычислите коэффициенты массовой чувствительности относительно н-гептана:

$$F = \frac{\frac{A}{C}}{\frac{B}{D}}$$

где:

A - количество компонента в смеси , % мас;

B - площадь пика н-гептана;

C - количество н-гептана в смеси, % мас;

D - площадь пика компонента в смеси;

F - относительный коэффициент чувствительности для компонента.

Для каждого используемого прибора определите относительные коэффициенты чувствительности, как указано выше. Коэффициенты, показанные в Таблице 1 являются примерами и не подходят для всех приборов. Используйте коэффициенты чувствительности парафинов C6 для парафинов C3 и C4. Используйте коэффициент чувствительности парафинов C10 для парафинов C11 и C12 и нафтенов C10 для нафтенов C11 и C12.

Т А Б Л И Ц А 1

Типичные коэффициенты массовой чувствительности

C5 нафты	1.02
C5 парафины	1.02
C6 нафты	1.00
C6 парафины	1.03
C7 нафты	0.98
C7 парафины	1.00
C8 нафты	0.99
C8 парафины	0.98
C9 нафты	0.98
C9 парафины	0.99

C10 нафтены	0.98
C10 парафины	0.99
Бензол	0.95
Толуол	0.95
C8 ароматика	0.96
C9+ ароматика	0.95

ВЫЧИСЛЕНИЯ

Вычислите массовую концентрацию каждой группы парафинов, нафтенос и ароматических соединений с точностью до 0.1 % масс, используя следующее уравнение:

$$\text{Компонент, \% мас} = \frac{100 \text{ E } F}{S}$$

где:

E - площадь пика компонента пробы;

F - предварительно определенный относительный коэффициент чувствительности;

S - сумма произведений ExF для всех пиков нафтенос, парафинов и ароматики;

100 - коэффициент для преобразования в % мас.

Для вычисления объемных процентов LV-% относительный массовый коэффициент чувствительности приводится к относительному объемномк коэффициенту чувствительности для каждой группы углеводородов следующим образом:

$$L = \frac{F}{M}$$

где:

L - относительный объемный коэффициент чувствительности компонента;

F - предварительно определенный относительный массовый коэффициент чувствительности;

M - средняя относительная плотность углеводородной группы (см.Таблицу 2).

Т А Б Л И Ц А 2

Группа углеводородов	Средняя относительная плотность
C4 парафины	0.568
C5 нафтенy	0.745
C5 парафины	0.625
C6 нафтенy	0.776
C6 парафины	0.660
C7 нафтенy	0.763
C7 парафины	0.684
C8 нафтенy	0.775
C8 парафины	0.705
C9 нафтенy	0.775
C9 парафины	0.715

C10 нафтенy	0.775
C10 парафин	0.732
C11 нафтенy	0.790
C11 парафины	0.740
C6 ароматика	0.879
C7 ароматика	0.867
C8 ароматика	0.868
C9+ ароматика	0.864

Вычислите концентрацию в LV-% объемных процентах для каждой группы парафинов, нафтенy и ароматических соединений с точностью до 0.1 LV-%, используя следующее уравнение:

$$\text{Компоненте, \% объемн} = \frac{100 \quad F \quad L}{P}$$

где:

E - площадь пика компонента пробы;

L - предварительно определенный относительный коэффициент чувствительности;

P - сумма произведений EхL всех пиков нафтенy, парафинов и ароматики;

100 - коэффициент для преобразования в LV-%.

П Р И М Е Ч А Н И Я

Концентрация парафинов C3 и C4 может быть вычислена, но найденные концентрации могут быть ошибочными из-за нестабильности этих

соединений в образце. Если известно, что образец содержит С3 и С4 парафины и требуется получить надежное значение, то при отборе пробы следует принять меры предосторожности для поддержания стабильного состава образца.

Т О Ч Н О С Т Ь

Данные по точности вычислений были получены при использовании прибора компании Analytical Controls, оборудованного автоматическим пробоотборником.

П О В Т О Р Я Е М О С Т Ь

Основываясь на двух тестах, проведенных двумя аналитиками в каждый из двух разных дней (8 тестов), были вычислены внутрилабораторные среднеквадратичные отклонения (СКО) для компонентов при заданных концентрациях; они приведены в Таблице 3. Два теста, проведенные в одной лаборатории разными аналитиками в разные дни не должны отличаться для перечисленных концентраций более чем на допустимую разницу, указанную в Таблице 3 (с вероятностью 95 %).

В О С П Р О И З В О Д И М О С Т Ь

На настоящий момент не имеется достаточно данных для вычисления воспроизводимости теста.

ТАБЛИЦА 3

Компонент	Концентрация мас %	Повторяемость	
		Внутрилабор. СКО, % мас	Допустимая разница % мас
С5 парафины	0.3	0.01	0.1
С6 парафины	11.4	0.03	0.1
С7 нафтены	10.2	0.01	0.1
С7 парафины	5.9	0.01	0.1
С8 нафтены	8.6	0.01	0.1
С8 парафины	9.4	0.01	0.1
С9 нафтены	6.8	0.01	0.1
С9 парафины	7.5	0.01	0.1
С10 парафины	6.2	0.01	0.1
Бензол	1.8	0.01	0.1
Бензол	12.3	0.02	0.1
Толуол	23.7	0.05	0.2
С8 ароматика	25.2	0.04	0.2
С9 ароматика	19.7	0.04	0.2

ВРЕМЯ НА ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Ориентировочное время для проведения одного анализа 2,2 часа.
Потребности в трудозатратах составляют 0.6 часа.

ССЫЛКИ НА ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ

Метод ASTM D 4307. 1990 Ежегодная книга ASTM стандартов, 05.03, ASTM. 1916 Race St. Philadelphia, PA 19103, Руководство по эксплуатации, Analytical Controls

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

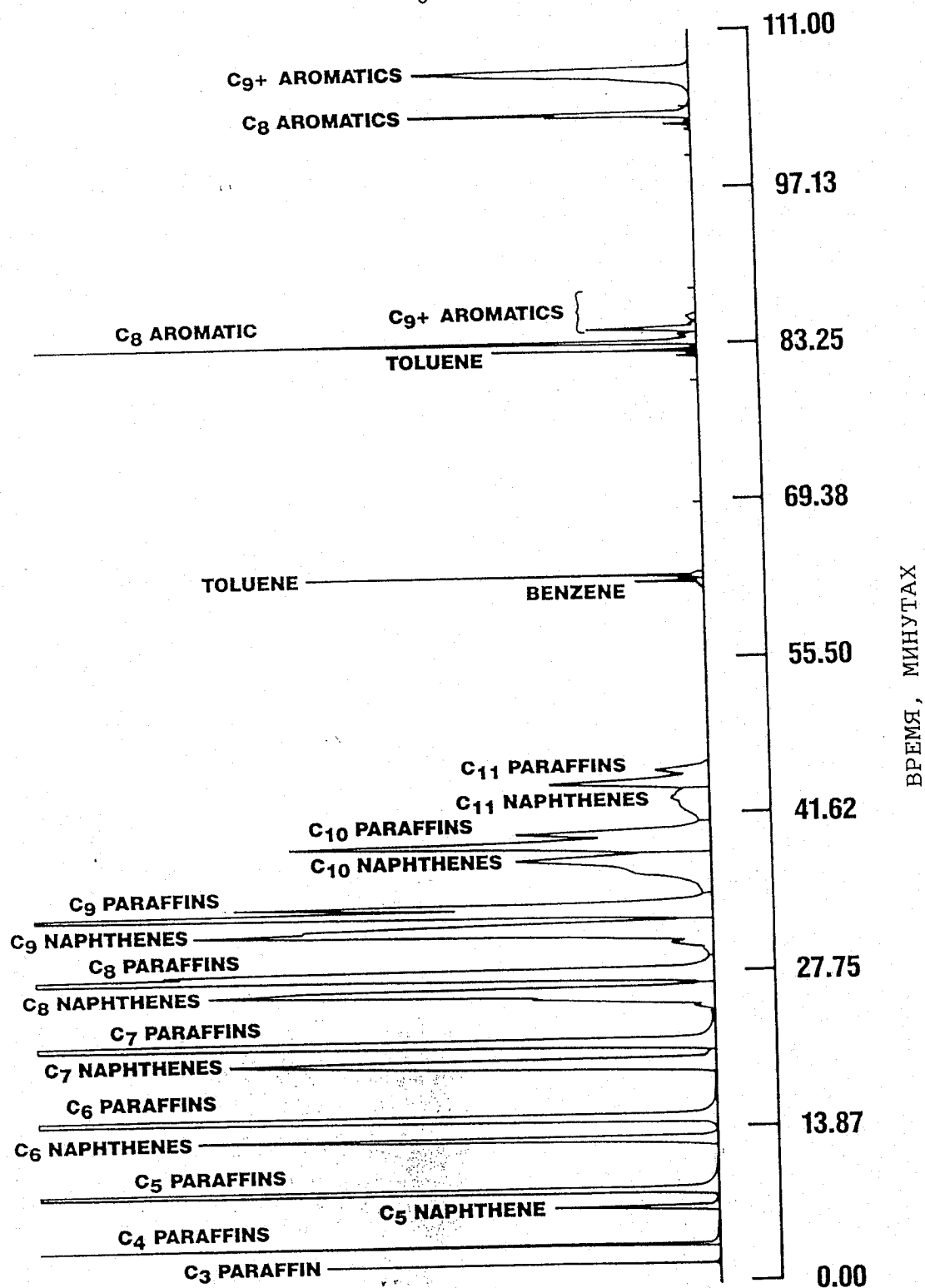
Alltech Associates, Inc., 2051 Waukegan Rd., Deerfield, IL 60015

Analytical Controls, Inc., 3448, Progress Dr., Bensalem, PA 19020

Hewlett-Packard, 1200 E. Diehl Road, Naperville, IL 60540

Matheson, P.O. Box 96, Joliet, IL 60434

Wiley Organics, 1245 S. Sixst St., Coshoston, OH 43812



Р и с у н о к

Т и п и ч н а я х р о м а т о г р а м м а