



Нестандартные хроматографические методы ускоренного мониторинга нефтяного сырья

Занозина И.И.

*ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
Новокуйбышевск*

Аннотация

Разработана газохроматографическая методика выполнения измерения массовой доли углеводородов C_1-C_6 в нефти (как альтернатива ГОСТ 13379-82) и газохроматографическая методика выполнения измерения по определению метилтретбутилового эфира в широком диапазоне концентраций в бензиновых фракциях и товарных бензинах, которая позволяет оценить качество последних в соответствии с техническими и экологическими требованиями

Введение

В условиях нестабильности качества нефтесырья НПЗ приоритетным является ускоренный мониторинг сырьевых нефтесмесей с узлов учета. Основные показатели качества нефти определяются стандартизованными, зачастую устаревшими, довольно длительными методами. Необходимость разработки методик выполнения измерений (МВИ), альтернативных устаревшим ГОСТам, диктуется жизнью.

В ОАО "СвНИИ НП" на протяжении многих лет ведутся работы по созданию методологии ускоренной оценки качества нефти, основанной на интеграции электрохимических, спектральных и хроматографических методов. Последние включают, в частности, представленные ниже разработанные МВИ.

Эксперимент

Газохроматографическая методика выполнения измерения массовой доли углеводородов C_1-C_6 в нефти альтернатива ГОСТ 13379-82 "Нефть. Определение углеводородов C_1-C_6 методом газовой хроматографии". Определение осуществляется на хроматографе с ПИД и 50-метровой капиллярной колонкой (КК) со скваланом [1], значительно упрощена пробоподготовка: взятая для анализа определенная масса нефти с добавленным (по массе) внутренним стандартом (образцом сравнения) разбавляется н-гептаном в соотношении примерно 1:5 (по объему) и захлаживается при температуре минус 2-3⁰С для деасфальтенизации.

На колонке со скваланом при 30-40⁰С МТБЭ (образец сравнения) элюируется между изомерами гексана, что обуславливает соблюдение требуемой точности определения содержания всех углеводородов C_1-C_6 (типичная хроматограмма – рис. 1).

Количественная интерпретация осуществляется методом внутреннего стандарта с использованием теоретических поправочных коэффициентов "К_т", поскольку из-за низких температур кипения С₁-С₄ экспериментальное определение "К_с" затруднено. Использование "К_т" значительно упрощает выполнение серийных анализов [2].

Система фреймовых структур (рис. 2 а и б) показывает, что в разработанной МВИ устранены основные недостатки ГОСТ 13379-82: значительно упрощена проподготовка, определение С₁-С₆ осуществляется на одной колонке, программированное повышение температуры обеспечивает отказ от этапа обратной продувки, время анализа по сравнению с ГОСТ 13379 сокращается с 6 до 1,5 часов [3].

МВИ массовой доли углеводородов С₁-С₆ в нефти газохроматографическим методом аттестована в ФГУП «ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева» (Свидетельство об аттестации № 242/08-04 от 06.02.04 г.), включена в схему мониторинга качества нефтесырья НПЗ Самарского региона.

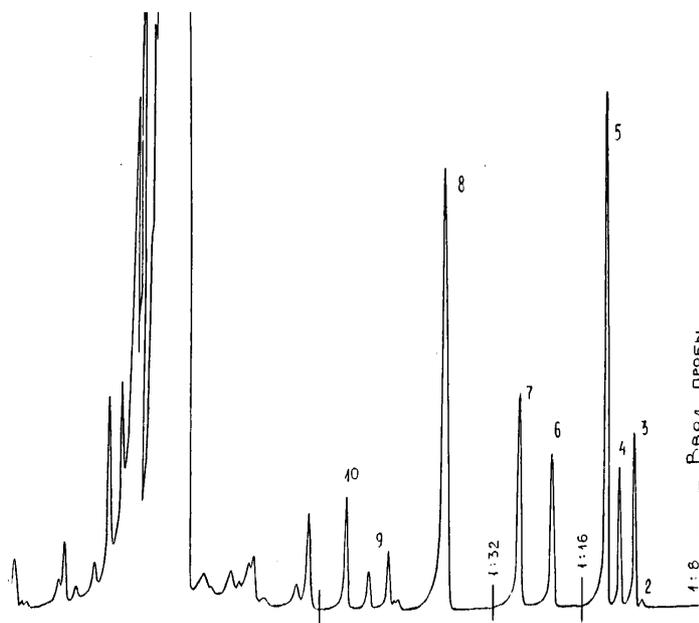


Рис.1. Типовая хроматограмма определения углеводородов С₁-С₆ в нефти: 1- метан, 2 - этан, 3 - пропан, 4 - изобутан, 5 - н-бутан, 6 - изопентан, 7 - н-пентан, 8 - образец сравнения, 9 – сумма С₆, 10 – н-гексан

Экспрессное определение содержания углеводородов С₁-С₆ имеет чрезвычайно большое значение, поскольку этот показатель позволяет констатировать факт подкачки газового конденсата в сырьевую смесь.

Очевидна перспективность автоматизированного контроля на потоке нефтесырья по содержанию С₁-С₆ с использованием промышленных хроматографов. Разработан способ, заключающийся в одновременном дозировании в испаритель 10 (рис. 3) для хроматографирования на КК 14 фиксированных объемов пробы нефти (линия подачи из пробоотборника 22 и сброса 25), внутреннего стандарта (линии 23, 26) и растворителя н-гептана (линии 24, 27) путем их последовательного вытеснения потоком газа-носителя (г/н) фиксированного объема 9, имеющим давление $P_1 > P_i$ большее, чем на входе в 14; и соответствующее устройство (рис. 3), содержащее блок подготовки газов (БПГ) 1, испаритель 10 с вкладышем для удаления асфальтенов, клапан переключения потока г/н 1 в период ввода пробы в 14 и дозирующий кран 2, снабженный фиксированными по объему дозами пробы нефти 6, образца сравнения 7, н-гептана 8, г/н 9; обратным клапаном 19 на линии г/н 16 и пневмосопротивлением 18 на линии сброса г/н 19.

ГОСТ 13379-82. Определение углеводородов C ₁ -C ₆ методом газовой хроматографии					
Средство измерения	Пробоподготовка - деасфальтизация	Проба, поступающая в дозатор	Хроматографическая колонка	Количественная интерпретация	Элюирование тяжелых углеводородов
Хроматограф, детектор – катарометр, чувствительность $10^{-3}-10^{-4} \frac{МВ \cdot мл}{мг}$	Конец колонки со стороны детектора заполняется фильтровальной бумагой, которая меняется через 2-3 ввода пробы. Из-за сравнительно большого объема вводимой пробы нефти способ мало эффективен	Нефть объемом 6-10 мм ³ , проба взвешивается непосредственно в микрошприце, что технически трудно выполнимо	Две насадочные колонки длиной 3 метра, сорбенты: для определения C ₁ -C ₅ – диатомитовый носитель с гептадеканом, а для определения C ₂ -C ₆ – сфероформ-2 с дибутилфталатом, эффективность около 2500-3000 теоретических тарелок	Абсолютная градуировка по н-гексану, с использованием табличных значений массовых коэффициентов чувствительности. Необходимо строгое соблюдение всех условий анализа (как при проведении градуировки) ежедневная проверка градуировочного коэффициента	Обратная продувка, требуется изменение потока газа-носителя, затем длительный выход хроматографа на режим

Параметры ГХ-определения	C ₁ -C ₅	C ₂ -C ₆
Длина колонки, м	3	3
Диаметр колонки, мм	3	3
Температура испарителя, °C	100	100
Температура термостата колонок:	60	50
Расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	40	30-40

Определение содержания C ₁ -C ₆				
C _i	Содержание C _i $C_i = \frac{Q_i A}{m_2} \cdot 100$	Площадь пика C _i Q	Масса пробы, введенной в хроматограф, г m ₂	Градуировочный коэффициент A
↓				

Градуировочный коэффициент по н-гексану A	$A = \frac{m_i R}{Q_{em} \cdot 100}$	Площадь пика н-гексана Q _{em}	Относительная масса н-гексана R	Масса пробы градуировочной смеси, введенной в хроматограф, г m
---	--------------------------------------	---	------------------------------------	---

Методика выполнения измерения содержания углеводородов C ₁ -C ₆ газохроматографическим методом				
Средство измерения	Проба, поступающая в дозатор	Хроматографическая колонка	Количественная интерпретация	Элюирование тяжелых углеводородов
Хроматограф, с пламенно-ионизационным детектором, чувствительность $2,5 \cdot 10^{-8} \frac{мг}{с}$	Раствор нефти с образцом сравнения – МТБЭ в гептане в соотношении ~ 1:5 вводится в дозатор микрошприцем; объем пробы 0,2 - 1,0 мм ³	Капиллярная колонка, длина 50 метров, неподвижная фаза сквалан, эффективность более 40000 теоретических тарелок	Метод внутреннего стандарта (образец сравнения МТБЭ), с использованием теоретического поправочного коэффициента, проверка через 2-3 месяца	Программированное повышение температуры колонки до 80 °C, быстрое охлаждение и выход на режим

Оптимальные параметры хроматографирования	
Длина колонки, м	50
Диаметр колонки, мм	0,25
Температура испарителя, °C	130
Температура термостата колонок: начальная, °C конечная, °C	30-40 80

Определение содержания C ₁ -C ₆				
C _i	Содержание C _i $C_i = \frac{K_i Q_i}{Q_{em}} R \cdot 100$	Площадь пиков C _i и МТБЭ Q _i , Q _{em}	Относительная масса стандарта R	Поправочный коэффициент K _i
↓				

$K_i = \frac{n_{cm} M_i}{M_{cm} n_i}$	Молекулярная масса M _{cm} и M _i	Число углеродных атомов n _{cm} и n _i
---------------------------------------	--	---

Рис.2. Фреймовые системы ГХ-определения углеводородов C₁-C₆ в нефти по стандартному методу ГОСТ 13379-82 (а) и разработанной методике выполнения измерений (б)

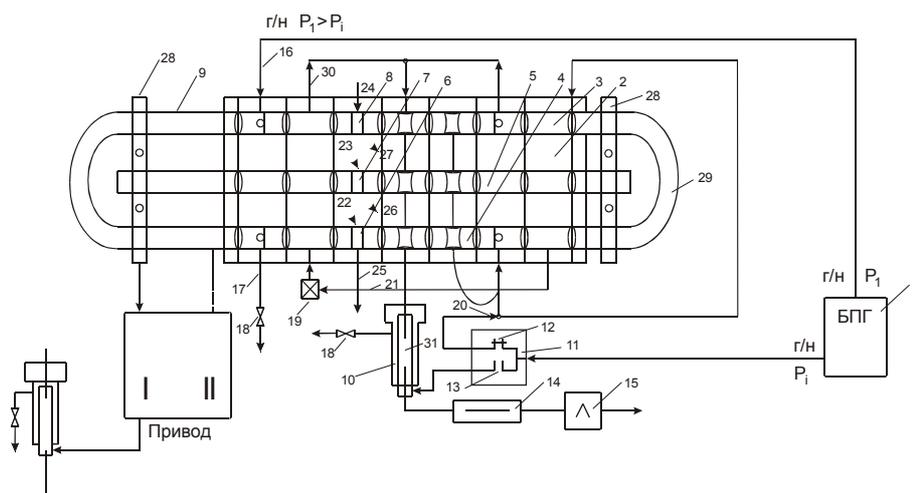


Рис.3. Устройство для газохроматографического определения углеводородов C_1-C_6 в нефтях

Настоящий способ предусматривает расчет содержания C_1-C_6 в нефти методом внутреннего стандарта. Сопоставительные результаты анализа искусственной смеси (ИС) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Определяемые компоненты	Газохроматографическая МВИ		Предлагаемый способ	
	X_{CP} , %	δ , %	X_{CP} , %	δ , %
Искусственная смесь:				
н-пентан (1,78%)	1,68	5,6	1,80	1,1
н-гексан (2,12%)	2,04	3,8	2,09	1,8

X_{CP} – средний результат измерений, δ – результирующая относительная погрешность измерения

Использование предлагаемых способа и устройства открывает перспективу постановки "способ + устройство" на потоке и осуществления экспресс - мониторинга качества нефтесырья, а также позволяет повысить точность газохроматографического определения углеводородов C_1-C_6 в нефтях, за счет исключения возможных потерь летучих углеводородов в процессе пробоподготовки.

Разработанная газохроматографическая методика выполнения измерения по определению МТБЭ в широком диапазоне концентраций в бензиновых фракциях и товарных бензинах, позволяет оценивать качество последних в соответствии с техническими и экологическими требованиями. В нефти наличие МТБЭ - нежелательная примесь (яд катализаторов вторичных процессов), поэтому схема мониторинга предусматривает процедуру отгона нефти для последующего газохроматографического анализа.

Сущность методики выполнения измерения заключается в прямом газохроматографическом определении МТБЭ в испытуемом продукте с количественной интерпретацией методом внутреннего стандарта. Процедура разработанной МВИ представлена на рис. 4 в виде фрейм-системы. Разработанная методика измерения массовой доли МТБЭ в бензиновых фракциях газохроматографическим методом аттестована в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (Свидетельство № 242/09-04), внедрена в ОАО «СвНИИ НП» для лабораторного контроля содержания оксигенатов в бензинах; по метрологическим характеристикам не уступает ОСТ 153-39-2.004-00 «Нефтяные дистилляты. Хроматографический метод определения МТБЭ», существенно превосходя его по быстрдействию и простоте исполнения (рис. 4 а, б).

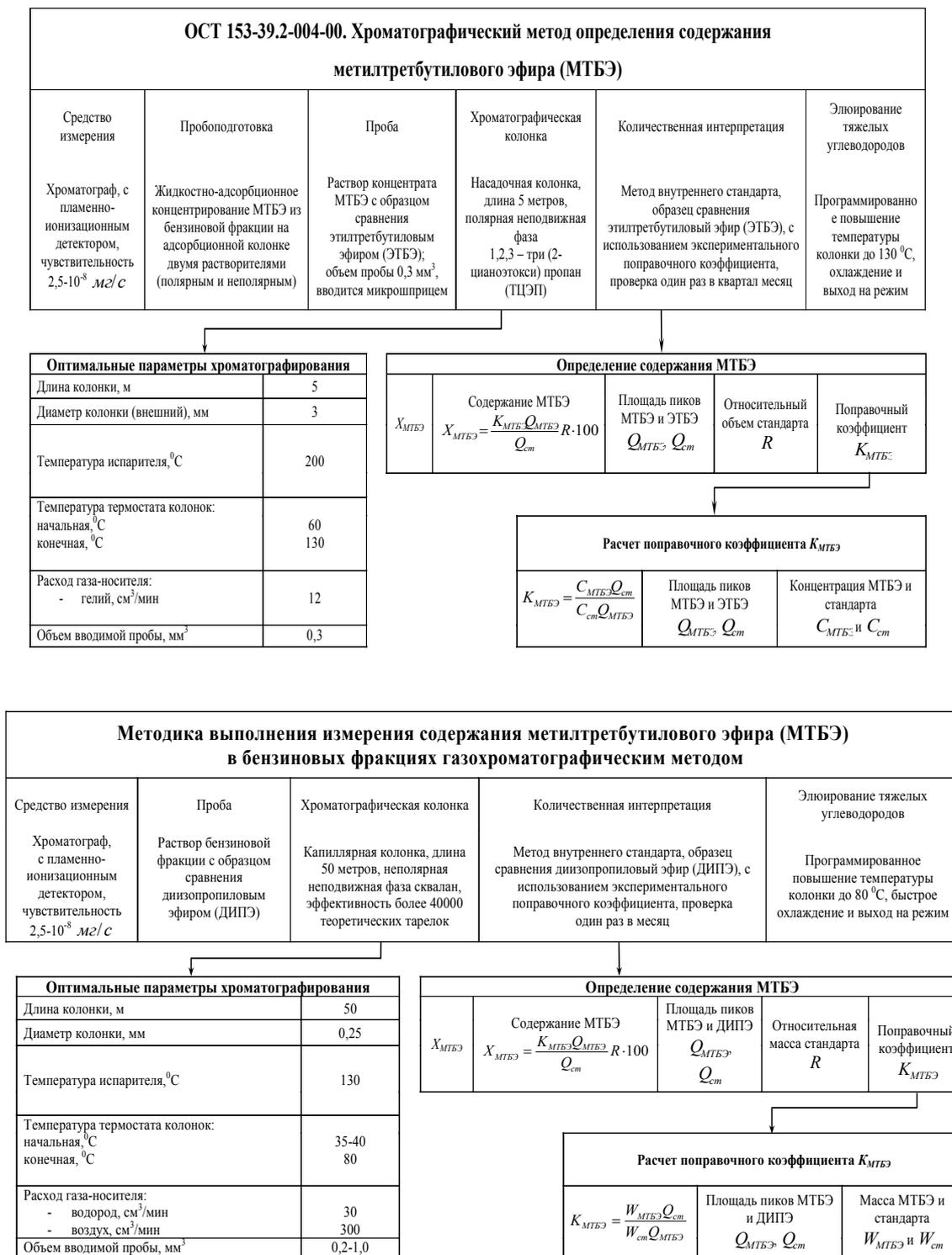


Рис.4. Фреймовые системы определения содержания МТБЭ в бензиновых фракциях по ОСТ 153-39-2.004-00 (а) и по разработанной газохроматографической МВИ (б)

Значительные преимущества настоящей МВИ выявляются при сравнении фреймовых структур последней и ОСТ, который рассчитан только на определение примесей МТБЭ [3].

Рабочая процедура разработанной МВИ исключает этап концентрирования МТБЭ из пробы бензина методом жидкостно-адсорбционного хроматографического (ЖАХ)

разделения, что дает экономию трудозатрат и времени, устраняет погрешности ЖАХ, обуславливает сокращение времени выполнения измерения с 3-4 часов до 30-40 минут.

Опыт работы ОАО «СвНИИ НП» подтверждает необходимость включения в схему мониторинга нефтесырья НПЗ определения содержания легколетучих хлорорганических соединений (ЛХОС), наряду с определением хлорорганических соединений (ХОС), поскольку и привнесенные технически ЛХОС, и нативные ХОС в процессе первичной перегонки нефти и вторичных гидрокаталитических и термических процессов, являются источником образования хлористого водорода, вызывающего хлористоводородную коррозию оборудования [4, 5].

Рекомендуемый метод ASTM D 4929 «Стандартный метод определения органических хлоридов, содержащихся в сырой нефти» (аутентичный перевод – ГОСТ Р 52247-2004) рассчитан на анализ нефти с концом кипения 204⁰С и не обеспечивает полной характеристики нефтяного сырья, прогнозирующей интенсивность хлоридной коррозии. Указанным методом трудно определяется негорючий четыреххлористый углерод, наиболее часто присутствующий в привнесенных ЛХОС.

Для определения наличия в нефти идентифицированных летучих ХОС разработан вариант газохроматографического метода, реализованный с использованием аппаратно-программного комплекса на базе газового хроматографа «КристалЛюкс-4000М» с аналитическим модулем ЭЗД-ПИД, высокоэффективной капиллярной колонкой с неподвижной фазой – SE-54 (Zebron 2В-624) и программным обеспечением "NetChrom".

В основе метода обнаружения ЛХОС в нефти лежит использование селективного электрозахватного детектора (ЭЗД). Высокая чувствительность ЭЗД к галогенсодержащим соединениям позволяет фиксировать ЛХОС при их содержании от 0,01 ppm и выше. При этом чувствительность ЭЗД к основным соединениям нефти и нефтепродуктов – парафиновым и нафтеновым углеводородам – в 10⁸ раз ниже.

На основании газохроматографического анализа десяти эталонных ЛХОС: метилхлорид, хлористый пропил; хлороформ; 1,1,1-трихлорэтан; четыреххлористый углерод; дихлорэтан; трихлорэтилен; тетрахлорэтан; хлорбензол; хлорбензил составлена компьютерная библиотека времен удерживания, что позволяет идентифицировать эти ЛХОС при анализе нефти или бензина (хроматограмма представлена на рис. 5). Количественная компьютерная интерпретация хроматограмм осуществляется методом абсолютной калибровки. Градуировка хроматографа выполнялась по градуировочным образцам индивидуальных хлорорганических соединений в гептане, приготовленным методом разбавления с учетом различной чувствительности ЭЗД к различным ХОС. ГХ-исследование нефти для выявления привнесенных ЛХОС необходимо, если результат определения содержания ОСХ в нефти выше 30 ppm. [5].

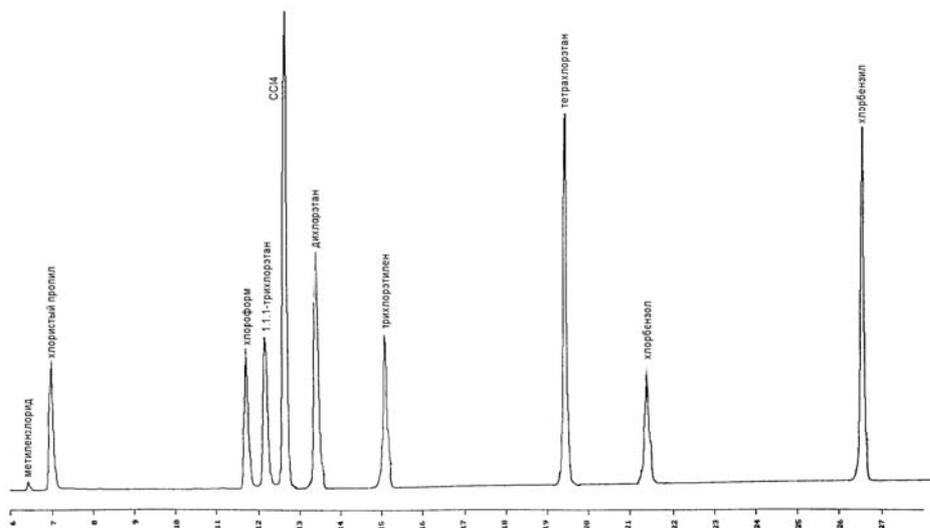


Рис.5. Хроматограмма легколетучих хлорорганических соединений

Так, например, в сырьевой нефтесмеси одного из НПЗ Самарского региона во фр. НК-204⁰С (выход 20% мас.) по ASTM D 4929 на анализаторе «APS-35» содержание ОСХ было 10,8 ppm, а ГХ-анализ подтвердил наличие привнесенных ЛХОС с концентрацией основного компонента CCl₄ более 140 ppm.

Список литературы

1. Газохроматографический метод определения содержания углеводородов C₁-C₆ в нефтях / И.И. Занозина, В.В. Черентаева, И.Ю. Занозин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2001. - № 11. - С. 80-81.
2. Занозина И.И., Занозин И.Ю., Черентаева В.В., Дискина Д.Е. Новый принцип расчета теоретических поправочных коэффициентов при газохроматографическом определении углеводородов C₁-C₆ в нефтях // Измерительная техника. - 2003. - № 10. - С. 64-67
3. Занозин И.Ю. Интегрированные информационно-измерительные системы ускоренной оценки качества нефти и нефтепродуктов: Автореф. дисс. канд. техн. наук. - Самара, 2004. - С. 25
4. Газохроматографический метод определения содержания метилтретбутилового эфира в бензинах / И.И. Занозина, В.В. Черентаева, И.Ю. Занозин и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - № 10. - С. 33-34
5. Определение хлора в нефтях и светлых фракциях / И.И. Занозина, М.В. Бабинцева, Н.В. Полищук и др. // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - № 3. - С. 14-15
6. Концепция комплексного определения содержания хлорорганических соединений в нефти / И.И. Занозина, М.В. Бабинцева, Т.Н. Шабалина и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - № 7. - С. 7-10