



Определение индивидуального и группового углеводородного состава по ГОСТ 32507-2013 (52714-2007)

Введение

Настоящий стандарт охватывает методы определения индивидуального и группового углеводородного состава автомобильных бензинов и углеводородных смесей, используемых при компаундировании в качестве компонентов смешения (алкилат, риформат, нафта, изомеризат, бензины крекинга) и имеющих температуру кипения не более 225 °С.

Товарные бензины, содержащие оксигенатные присадки (МТБЭ, ТАМЭ, ЭТБЭ, изопропанол и др.) также хорошо анализируются этим методом.

Диапазон определения концентраций индивидуальных компонентов от 0,1 до 20% масс. Для проб с большим содержанием олефиновых углеводородов (более 25%), в особенности углеводородов с количеством атомов углерода C7 и выше, может быть затруднена идентификация некоторых компонентов, это связано с неполным разделением или элюированием олефиновых углеводородов совместно с другими углеводородами пробы.

Методы анализа

1. ASTM D5134-13. Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography.
2. ASTM D6729-04. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary high resolution gas chromatography.
3. ASTM D6730-01. Determination of individual components in spark ignition engine fuels as well as fuel blends containing oxygenates such as MTBE, ETBE, t-butanol and ethanol.
4. ASTM D6733-01. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 50-metre capillary high resolution gas chromatography, (IDT).
5. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.
6. ГОСТ 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000".
- Хроматографическая колонка CR-1PONA 100m × 0.25mm × 0.5µm или другие аналогичные колонки
- Детектор ПИД
- Устройство захлаживания термостата колонок
- Дозатор ДАЖ-2М
- Программное обеспечение "Хроматэк ДНА"

Режим анализа

Хроматограф			
Время анализа	150 мин		
Колонка			
Давление газа-носителя	350 кПа		
Деление потока	1:200		
Температура колонки			
Изотерма 1: 0 °С	15 мин	1 °С/мин	
Изотерма 2: 50 °С	0 мин	2 °С/мин	
Изотерма 3: 130 °С	0 мин	4 °С/мин	
Изотерма 4: 250 °С	20 мин		
Порт ввода			
Температура	250 °С		
Детектор ПИД			
Расход водорода	20 мл/мин		
Расход воздуха	200 мл/мин		
Расход поддувного газа	20 мл/мин		
Температура	275 °С		

Результаты и их обсуждение

Калибровочный раствор, содержащий список n-алканов до C15, используется для определения времен удерживания опорных пиков. В соответствии с временами удерживания опорных пиков рассчитываются относительные времена удерживания всех остальных компонентов смеси, они представляются в виде индексов Ковача. Рассчитанные индексы Ковача компонентов смеси сравниваются с индексами углеводородов базы данных и в случае их совпадения пику присваивается имя углеводорода.

На рисунке 1 представлен общий вид хроматограммы бензина АИ-95. Более детальный вид хроматограммы представлен на рисунке 2.

Особого внимания требуют оксигенатные присадки. Даже небольшое изменение полярности колонки может привести к существенному изменению времени удерживания кислородсодержащих компонентов. При этом изменение времени выхода не критично, критично наложение и совместное элюирование с другими углеводородами. На рисунке 3 изображена правильная последовательность выхода углеводородов и МТБЭ.

Отчет детального углеводородного анализа бензина показан на рисунке 4 и рисунке 5. Программное обеспечение "Хроматэк ДНА" позволяет пользователю производить настройку вида отчета. В общем виде отчет включает в себя информацию о всех индивидуальных компонентах и групповом составе пробы.

Все углеводороды объединяются в соответствующие группы парафиновых, изопарафиновых, нафтеновых, ароматических, олефиновых углеводородов и оксигенатов. А в каждой группе компоненты распределяются по количеству атомов углерода.

В базе данных хранится информация о всех свойствах индивидуальных компонентов. Используя исходные данные из хроматограммы анализа и свойства компонентов из базы данных, программа делает пересчет из % масс. в %об. и %мол. Дополнительно рассчитывается фракционный состав, октановое число, давление насыщенных паров, плотность и процент отгона по массе и объему.

Вся информация базы данных может быть отредактирована. Редактированная база данных сохраняется под новым именем, исходная база данных остается неизменной.

Хроматограммы

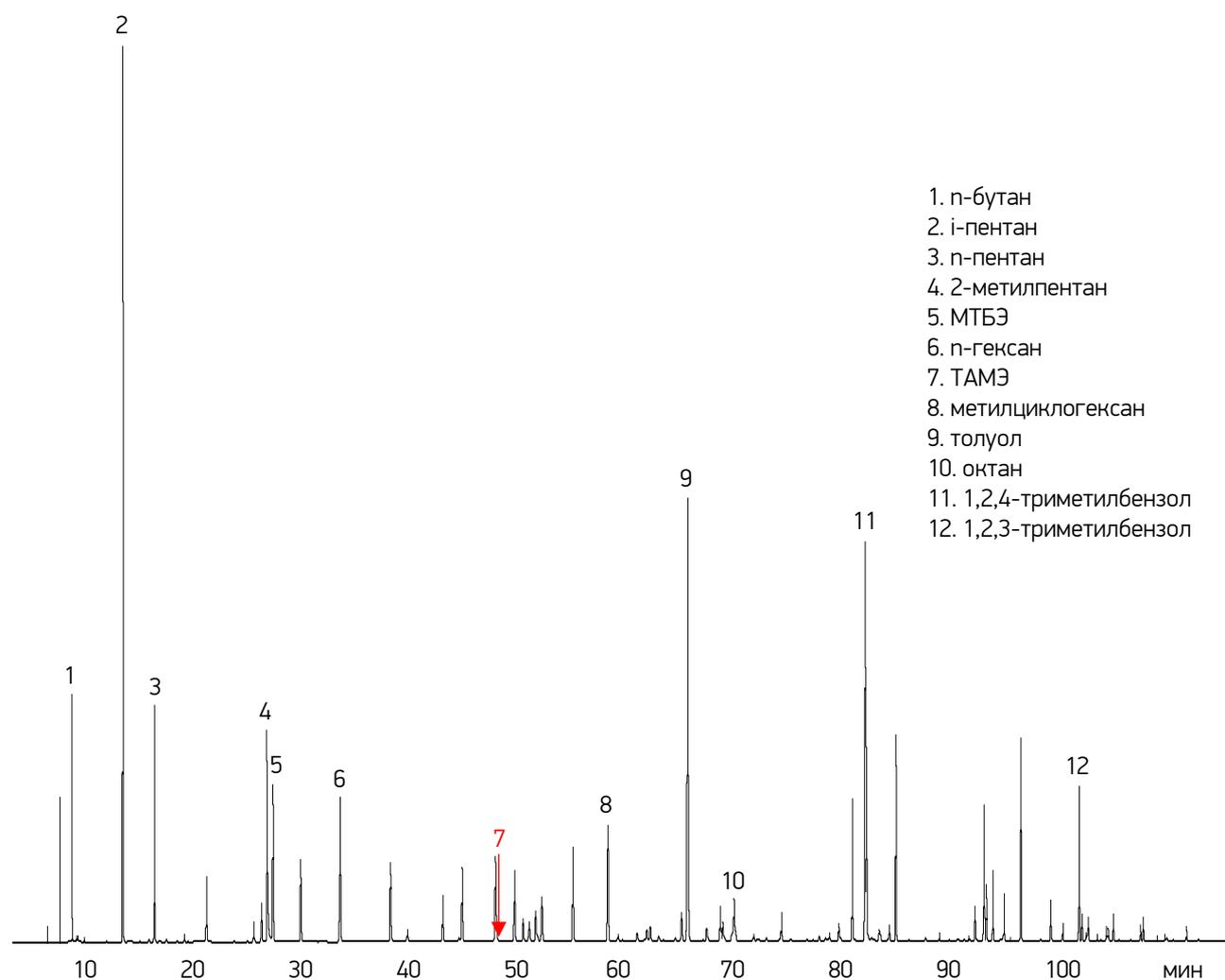


Рисунок 1 – Хроматограмма бензина АИ-95

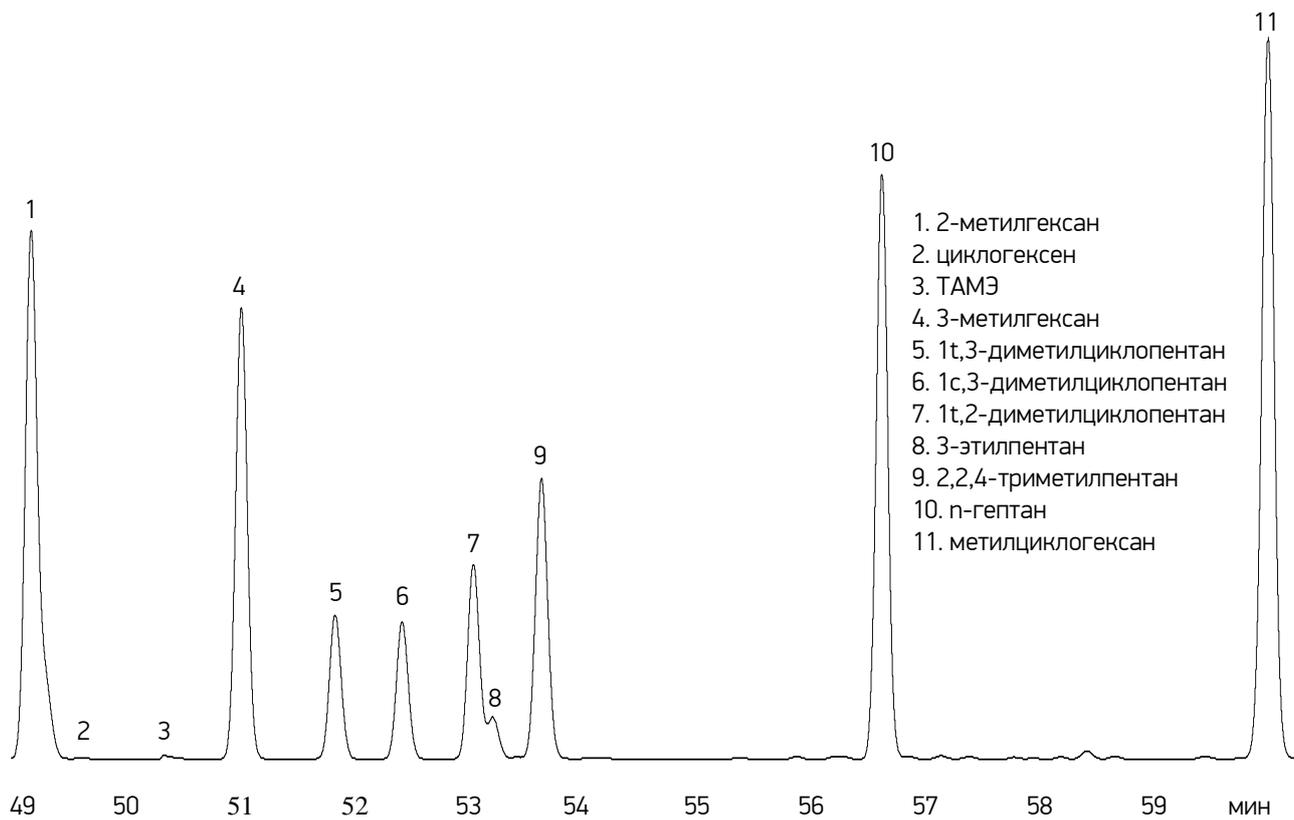


Рисунок 2 – Хроматограмма бензина АИ-95 (детально)

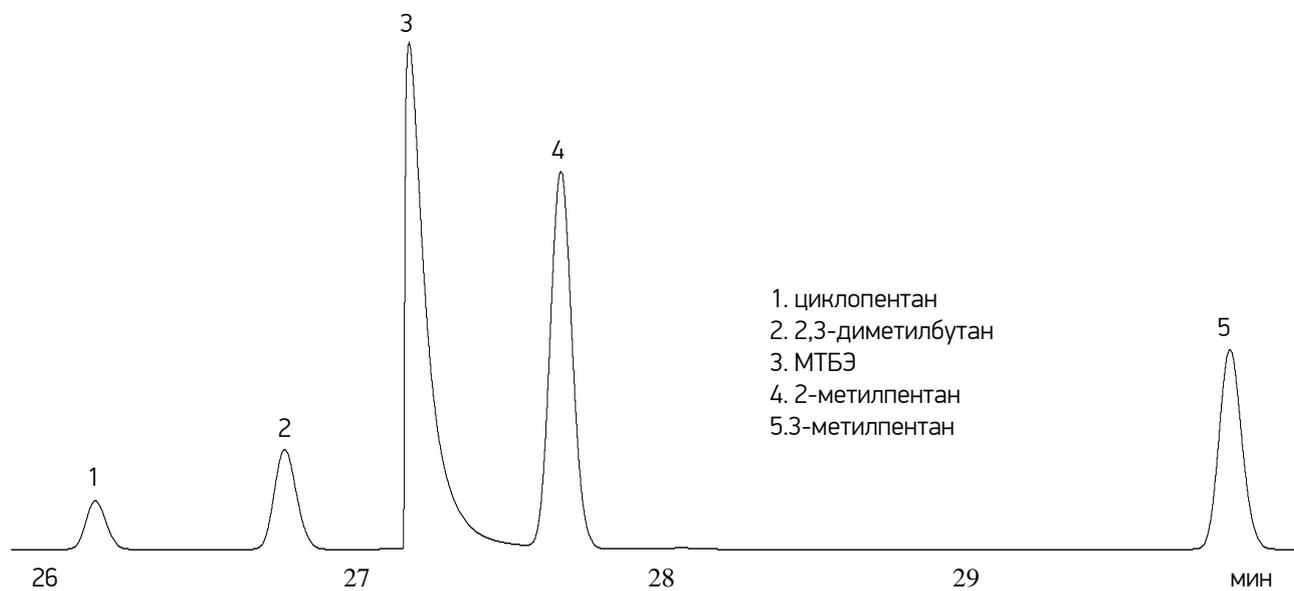


Рисунок 3 – Выход МТБЭ

Отчет

Программа "Хроматэк ДНА" может выдавать детальный или сокращенный отчет. Ниже приведен фрагмент детального отчета

Список индивидуальных компонентов:

№	Время, мин	Компонент	Масса, %	Объем, %	Моли, %
1	6,233	Propane	0,071	0,103	0,151
2	7,445	i-Butane	0,658	0,857	1,064
3	8,181		0,007	0,008	0,011
4	8,237	i-Butene	0,013	0,016	0,021
5	8,277	1-Butene	0,025	0,030	0,041
6	8,400	1,3-Butadiene	0,006	0,006	0,010
7	8,619	n-butane	1,970	2,478	3,186
8	8,906		0,002	0,003	0,004
9	9,097	trans-2-Butene	0,043	0,052	0,072
10	9,217	2,2-Dimethylpropane	0,052	0,064	0,068
11	9,819	c-butene-2	0,044	0,052	0,074

Групповой состав:

Группа	Парафины	Изопарафины	Ароматика	Нафтенy	Олефины	Оксигенаты	Неидент.	Итого
3	0,071	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,071
4	1,970	0,658	0,000	0,000	0,130	0,988	0,007	3,753
5	5,295	8,618	0,000	0,552	0,601	6,523	0,019	21,607
6	3,652	6,827	0,000	4,345	0,368	0,000	0,000	15,192
7	2,185	4,501	7,882	3,022	0,126	0,000	1,104	18,820
8	0,898	4,578	9,221	3,435	0,044	0,000	3,384	21,558
9	0,370	2,251	5,307	1,196	0,249	0,000	0,177	9,549
10	0,236	0,927	4,348	0,457	0,262	0,000	0,226	6,456
11	0,113	0,468	1,112	0,020	0,000	0,000	0,287	2,000
12	0,155	0,016	0,213	0,050	0,000	0,000	0,123	0,558
13	0,032	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,202	0,243
14	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,114	0,142
15	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,051
Итого	15,034	28,852	28,084	13,077	1,780	7,511	5,662	100,000

Заключение

Хроматографический комплекс позволяет получать отличные результаты в соответствии со всеми требованиями методики ГОСТ 32507-2013. Использование собственной базы данных дает возможность пересчета концентраций и получения результата в различных вариантах. Хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000" и программное обеспечение "Хроматэк ДНА" позволяют превратить сложный и объемный анализ в простую процедуру.