

АНАЛИЗ КРЕКИНГ-ГАЗА МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С. И. СМОЛЪЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, И. И. ВИШНЕВЕЦКИЙ,
Л. Ф. КОТЛОВА, Л. Ф. ДАНИЛОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр)

При действии высоковольтного импульсного разряда на жидкие углеводороды образуется газ, продукты уплотнения (сажа) и измененная по физико-химическим свойствам жидкая среда [1]. В газ превращается до 70% крекируемого парафинового и нафтенового сырья и около 30% ароматического сырья. Газ, полученный при крекинге ароматических углеводородов, содержит до 70% об. водорода и до 20% об. ацетилена. При крекинге парафиновых и циклических углеводородов образуется газ, содержащий до 60% об. водорода, 25% об. ацетилена и 15% об. этилена. Кроме этих основных компонентов в нем присутствует 4—12% об. метана, до 2% об. этана, около 0,2% об. пропана, до 2% об. пропилена, метилацетилен, пропадиен, винилацетилен, дивинил, диацетилен. Анализ такой смеси сопряжен со значительными трудностями. На Саратовском химическом комбинате и в ИНХС АН СССР разработаны методики анализа газа с использованием четырех хроматографов: первый — для определения водорода, второй — воздуха и метана, третий — для определения содержания всех остальных компонентов и четвертый — для более точного определения содержания гомологов ацетилена с колонкой, заполненной носителем ИНЗ-600 с диметилфталатом или со сложной фазой: 10% триэтиленгликольадипата и 15% диметилфталата. При использовании этих фаз этан и этилен, пропан и пропилен выходят из колонки неразделенными. На вазелиновом масле и динонилфталате эти компоненты, как нами было установлено, также не разделяются. Поэтому в наших исследованиях для идентификации углеводородной части газа электрокрекинга были выбраны твердые носители: силикагель и алюмогель. Лучшее качество разделения получено при использовании алюмогеля. Порядок выхода основных компонентов следующий: водород, метан, кислород, азот, этан, этилен, пропан, пропилен, ацетилен, диены и гомологи ацетилена. Но добиться хорошего качества разделения и детектирования с использованием лишь одной колонки оказалось невозможным. Используя азот или аргон в качестве газов-носителей, невозможно определить малые количества компонентов ввиду их малой теплопроводности. При использовании гелия нельзя точно определить концентрацию водорода, так как коэффициент чувствительности для водорода на гелии равен 56. Водород является основным компонентом, поэтому его определение должно быть произведено достаточно точно. Определение водорода, метана, воздуха нами проводилось на колонке с молекулярными ситами NaX.

Условия анализа следующие:

1. Колонка 3,5 м, заполненная молекулярными ситами NaX, фрак-

ция 0,5—0,25 мм. Газ-носитель — аргон, ток детектора 90 ма, температура колонки 50°C, объем вводимой пробы точно 1 мл.

2. Колонка 4,5 м, заполненная алюмогелем, модифицированным щелочью NaOH, фракция 0,5—0,25 мм. Газ-носитель — гелий, ток детектора 100 ма, температура колонки 80°C, объем пробы 5 мл.

Хроматограммы разделения газа приводятся на рис. 1.

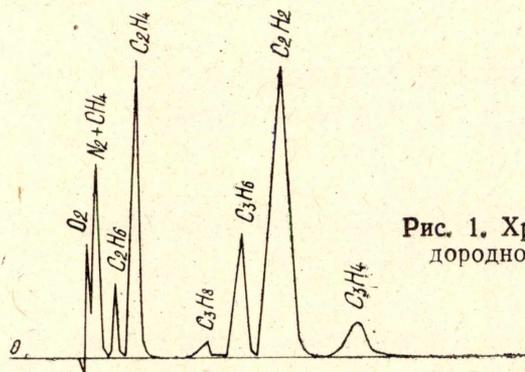


Рис. 1. Хроматограмма разделения углеводородной части газа (газ-носитель He)

Рис. 1. Хроматограмма разделения углеводородной части газа (газ-носитель He)

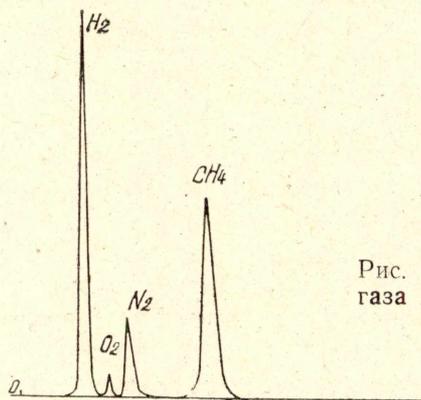


Рис. 2. Хроматограмма разделения газа на молекулярных ситах (газ-носитель Ar)

Рис. 2. Хроматограмма разделения газа на молекулярных ситах (газ-носитель Ar)

Количественный расчет газа следующий. Строится калибровочный график для смеси водорода с воздухом в соотношении: 1 : 0; 0,9 : 0,1; 0,8 : 0,2; 0,7 : 0,3; 0,6 : 0,4; 0,5 : 0,5; 0,4 : 0,6; 0,3 : 0,7; 0,2 : 0,8; 0,1 : 0,9. График представляет собой прямую. Поэтому при ежедневных анализах для контроля достаточно проверять одну, две точки. Для определения коэффициентов чувствительности воздуха, метана, составлялись калибровочные смеси этих компонентов с воздухом. Расчет коэффициента проводился по формуле:

$$k_i = \frac{S_{H_2} \cdot c_i}{S_i \cdot c_{H_2}},$$

где k_i — коэффициент чувствительности компонента;

$S_{H_2} S_i$ — площади пиков водорода, (компонента на хроматограмме), полученные умножением высоты пика на полуширину;

c_{H_2} , c_i — концентрации водорода, компонента в калибровочной смеси. Для воздуха и метана значения k составляют 10,9 и 4,7 соответственно.

По хроматограмме разделения водорода, воздуха и метана рассчитываются количества этих компонентов в газе с использованием кали-

бровочного графика для водорода, либо по следующим формулам:

$$c_{H_2} = \frac{S_{H_2}}{S_{1млH_2}}; \quad c_{\text{возд.}} = \frac{S_{\text{возд.}}}{S_{1млH_2}} \cdot 10,9; \quad c_{CH_4} = \frac{S_{CH_4}}{S_{1млH_2}} \cdot 4,7,$$

где

c_{H_2} , $c_{\text{возд.}}$, c_{CH_4} — концентрация водорода воздуха и метана в газе;

S_{H_2} , $S_{\text{возд.}}$, S_{CH_4} — площади этих компонентов, полученные умножением высоты пика на его полуширину;

$S_{1млH_2}$ — площадь, полученная при введении 1 мл водорода. Сумма концентраций всех остальных компонентов, разделенных на колонке с алюмогелем, определяется по разности $100 - (c_{H_2} + c_{\text{возд.}} + c_{CH_4})$. Расчет концентраций углеводородных компонентов проводится методом внутренней нормализации [2].

Анализ газовой смеси длится 20 минут, для измерений и расчета необходимо около 20 минут. Итого для анализа и расчета одной газовой пробы (учитывая проведение параллельных анализов) необходимо около 40 минут.

Выводы

1. Отработана методика анализа газа электрокрекинга индивидуальных углеводородов и природных смесей с использованием газовой хроматографии.

2. Разделение водорода, кислорода, азота и метана проводится на колонке с молекулярными ситами NaX в качестве адсорбента.

3. Разделение смеси парафиновых, олефиновых и ацетиленовых углеводородов проводится на колонке с алюмогелем в качестве адсорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. Под ред. проф. Н. С. Печуро. М., «Наука», 1966.
2. К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. М., «Химия», 1967.