

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044979**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.18

(21) Номер заявки
202100253

(22) Дата подачи заявки
2021.10.26

(51) Int. Cl. **G01N 30/00** (2006.01)
G01N 30/24 (2006.01)
G01N 30/84 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ВВОДА ПРОБЫ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ХРОМАТОГРАФ**

(31) **2020137825**

(32) **2020.11.18**

(33) **RU**

(43) **2022.05.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ХРОМОС
ИНЖИНИРИНГ" (RU)**

**Дмитриев Сергей Антонович,
Иванов Евгений Владимирович,
Мазурова Кристина Михайловна,
Миронов Анатолий Александрович,
Пахомов Андрей Львович, Прохоров
Вячеслав Юрьевич, Ставицкая
Анна Вячеславовна, Чудин Егор
Александрович (RU)**

(72) Изобретатель:
**Анолова Елена Леонидовна,
Винокуров Владимир Арнольдович,
Глотов Александр Павлович,**

(56) **US-A-5954860
US-A-5983703
US-A-4948389
US-B1-6354136
US-A-5778681**

(57) Изобретение относится к области газового анализа, в частности, к способам ввода проб жидкостей и сжиженных газов в хроматограф и может быть использовано в нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей промышленности, а также при хранении, транспортировке, распределении и применении углеводородов, конкретно при анализе состава сжиженных углеводородных газов (СУГ), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и жидких нефтяных фракций лабораторными и потоковыми хроматографами. Сущность: способ ввода пробы сжиженных углеводородных газов в хроматограф заключается в том, что производят транспортировку отфильтрованных от механических примесей сжиженных углеводородных газов из пробоотборника в петлю автоматического крана-дозатора с охлаждающим элементом, температуру которого предварительно задают из условия охлаждения модельного образца пробы сжиженных углеводородных газов, обеспечивающую сохранение ее в сжиженном состоянии, затем в процессе заполнения полости крана-дозатора анализируемыми сжиженными углеводородными газами непрерывно измеряют степень их разгазирования и производят плавное изменение температуры охлаждения в петле крана-дозатора до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии, после охлаждения и стабилизации пробы ее направляют в камеру инжектора и затем газом-носителем подают в аналитическую колонку хроматографа, при этом измерение степени разгазирования сжиженных углеводородных газов в полости крана-дозатора производят посредством индикатора разгазирования, установленного максимально близко к выходу крана-дозатора для сохранения термобарических условий. Достижимый технический результат заключается в обеспечении стабилизации пробы в сжиженном состоянии и предотвращении ее разгазирования при вводе в хроматограф.

044979
B1

044979
B1

Изобретение относится к области газового анализа, в частности, к способам ввода проб жидкостей и сжиженных газов в хроматограф и может быть использовано в нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей промышленности, а также при хранении, транспортировке, распределении и применении углеводородов, конкретно при анализе состава сжиженных углеводородных газов (СУГ), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и жидких нефтяных фракций лабораторными и потоковыми хроматографами.

Известны различные способы ввода проб в хроматограф (BY 10019 U, RU 2697930, RU 2697572, CN 203732518, CN 108205041, CN 1900711, BY 9858 C1, BY 14132 C1), направленные на решение проблемы разгазирования пробы.

В BY 9858 C1 описан способ ввода пробы углеводородных сжиженных газов в хроматограф, включающий отбор жидкой фазы углеводородного сжиженного газа из пробоотборника, превращение жидкой фазы в парогазовую фазу и введение парогазовой фазы в разделительную колонку хроматографа. Отбор сжиженного газа ведут непрерывно с постоянным расходом с помощью пробоотборочной трубки, введенной в жидкую фазу углеводородного сжиженного газа, причем температура и давление внутри входного отверстия пробоотборочной трубки совпадают с последними жидкой фазы. За счет создания положительного градиента температуры и отрицательного градиента давлений жидкая фаза переходит в парогазовую фазу, периодически дозируемую с помощью газового крана-дозатора в разделительную колонку хроматографа.

Недостатком данного метода является разгазирование пробы до ввода в хроматограф, что влияет на сходимости измерений.

В BY 10019 U описан способ, реализованный в устройстве ввода пробы калибровочных смесей сжиженных углеводородных газов в анализатор состава или свойств, включающий емкость с калибровочной смесью, в которой поддерживается постоянное давление вспомогательного газа выше давления насыщенного пара смеси, кран-дозатор, соединенный прозрачными коммутирующими трубками с выходным вентилем и компенсационной системой, источник давления вспомогательного газа, подсоединенный к входному вентилю емкости. В схеме устройство имеет систему охлаждения, позволяющая термостатировать вертикально установленную емкость со смесью при температуре минус (20-30)°С. Предложенная технология охлаждения подходит только для определённого типа и размеров пробоотборников. Также существует возможность разгазирования пробы при движении от пробоотборника к дозирующему устройству.

Наиболее близким к данному изобретению является способ ввода жидкой пробы в хроматограф, реализованный на базе устройства дозирования, состоящего из петли ручного крана-дозатора с установленным на нем охлаждающим элементом Пельтье и индикатора разгазирования в виде визуальной трубки (руководство по эксплуатации устройства дозирования сжиженных газов ХАС 2.245.022 СБ РЭ ХАС 2.245.022-01 СБ РЭ, 2017).

Способ заключается в пропускании потока анализируемой смеси сжиженных углеводородных газов через устройство ввода пробы, в котором происходит поддержание температуры крана-дозатора ниже комнатной на 5-8°С за счет элемента Пельтье, для формирования пробы до ее ввода в хроматографическую колонку.

Индикация разгазирования производится посредством визуального наблюдения, т.е. контроля отсутствия пузырьков газа в индикаторной трубке. После охлаждения проба прямым вводом или с делением потока попадает в камеру инжектора, далее газ-носитель проталкивает пробу через аналитическую колонку хроматографа.

Существенным недостатком известного способа является нестабильность формируемой для анализа пробы, обусловленная разгазированием и изменением анализируемой смеси при отборе и вводе пробы в хроматограф, что, соответственно, отражается на прецизионности результатов измерений.

Хроматографический анализ газо-жидкостных смесей, в особенности, сжиженных углеводородных газов, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и жидких нефтяных фракций связан с проблемой изменения состава при изменении термобарических условий, что влияет на достоверность результатов определения компонентного состава. Жидкая фаза сжиженных углеводородных газов даже при незначительном повышении температуры или снижении давления изменяет агрегатное состояние, что приводит к неточному определению компонентного состава смеси при хроматографическом анализе.

Кроме того, визуальный контроль процесса разгазирования не является достоверным способом определения разгазирования пробы, поскольку зависит от человеческого субъективного фактора. Это приводит к увеличению времени анализа, а также получению нестабильных результатов анализа.

Технической проблемой, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение представительности и обеспечение стабильности формируемой пробы для повышения прецизионности результатов измерений и достоверности определения компонентного состава.

Указанная проблема решается тем, что в способе ввода пробы сжиженных углеводородных газов в хроматограф производят транспортировку отфильтрованных от механических примесей сжиженных углеводородных газов из пробоотборника в петлю автоматического крана-дозатора с охлаждающим эле-

ментом, температуру которого предварительно задают из условия охлаждения модельного образца пробы сжиженных углеводородных газов, обеспечивающую сохранение ее в сжиженном состоянии, затем в процессе заполнения полости крана-дозатора анализируемыми сжиженными углеводородными газами непрерывно измеряют степень их разгазирования и производят плавное изменение температуры охлаждения в петле крана-дозатора до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии, после охлаждения и стабилизации пробы ее направляют в камеру инжектора и затем газом-носителем подают в аналитическую колонку хроматографа, при этом измерение степени разгазирования сжиженных углеводородных газов в полости крана-дозатора производят посредством индикатора разгазирования, установленного максимально близко к выходу крана-дозатора для сохранения термобарических условий.

Достижимый технический результат заключается в обеспечении стабилизации пробы в сжиженном состоянии и предотвращении ее разгазирования при вводе в хроматограф.

Сущность способа поясняется чертежом, на котором представлена принципиальная схема устройства ввода пробы сжиженных углеводородных газов.

На схеме приняты следующие обозначения: 1 - фильтр, 2 - элемент Пельтье, 3 - петля крана-дозатора, 4 - кран-дозатор, 5 - индикатор разгазирования, 6 - контроллер, 7 - шаговый двигатель.

Способ осуществляют следующим образом.

Предварительно задают охлаждающую температуру элемента Пельтье, соответствующую условиям охлаждения модельного образца сжиженных углеводородных газов. Модельный образец подбирается в соответствии с определяемыми концентрациями, приближенными к компонентному составу анализируемых образцов сжиженных углеводородных газов.

Исследуемая смесь сжиженных углеводородных газов от пробоотборного устройства под давлением в сжиженном состоянии поступает на входной штуцер в устройство автоматического дозирования. Затем анализируемую смесь подвергают дополнительной очистке путем прохождения через систему фильтров 1 тонкой очистки от механических примесей, что предотвращает попадание мелких частиц в кран-дозатор, после чего она поступает в петлю 3 автоматического крана-дозатора 4. На основании крана-дозатора 4 установлен охлаждающий элемент 2 в виде элемента Пельтье, температуру которого предварительно задают из условия охлаждения модельного образца пробы сжиженных углеводородных газов, обеспечивающую сохранение ее в сжиженном состоянии.

В процессе заполнения полости крана-дозатора пробой непрерывно измеряют степень её разгазирования с помощью индикатора разгазирования 5, расположенного на расстоянии, обеспечивающем сохранение термобарических условий, максимально приближенным к условиям в петле 3 крана-дозатора 4. Таким образом, индикатор разгазирования 5 в непрерывном режиме контролирует фазовое состояние сжиженных углеводородных газов. Индикатор 5 определяет значение разгазирования свободного газа в жидкости. Принцип действия индикатора разгазирования основан на изменении затухания ультразвуковых колебаний в жидкости при появлении в ней свободного газа. Индикатор разгазирования, определяя фазовое состояние пробы, в случае перехода пробы из сжиженного состояния в газообразное передает сигнал на контроллер 6, который формирует сигнал для изменения температуры элемента Пельтье 2. При этом происходит плавное изменение температуры в петле 3 крана-дозатора 4 до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии.

Изменение охлаждения крана-дозатора 4 элементом Пельтье 2 происходит за счет изменения температуры, формируемой по заданному значению от контроллера (применяется интегрально-дифференциальный закон регулирования температуры).

При стабилизации пробы индикатор разгазирования 5 передает сигнал на контроллер 6 о состоянии готовности пробы для ввода. Далее контроллер подает команду на шаговый двигатель 7, установленный на кране-дозаторе 4, который переводит кран в положение, обеспечивающее ввод пробы в камеру инжектора, где происходит ее переход из жидкого состояния в газообразное за счет высокой температуры (от 50-450°C), и затем газом-носителем подают в аналитическую колонку хроматографа.

Ниже приведены конкретные примеры реализации способа.

Для оценки сходимости получаемых результатов, с использованием предлагаемого способа, были проведены три эксперимента по хроматографическому анализу сжиженных углеводородных газов. Для сравнения был использован известный способ ввода пробы сжиженных углеводородных газов.

Указанные примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но не ограничивают его применение.

Пример 1. (по прототипу).

Анализ проводили на газохроматографическом комплексе "Хромос GX-1000" в соответствии с ГОСТ 10679-2019 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава". Для определения прецизионности результатов был использован баллон с аттестованной смесью СУГ (пропан - 24,34%; изобутан - 22,41%, н-бутан - 44,25%).

С помощью металлической трубки к входному штуцеру дозирующего устройства, имеющего в составе элемент Пельтье (охлаждающее устройство), подключали баллон с аттестованной смесью углеводородных сжиженных газов. Температуру охлаждающего элемента установили ниже комнатной на 5-8°C

и поддерживали постоянно на этом уровне.

К выходу дросселя по линии сброса пробы присоединяли металлическую трубку, свободный конец трубки разместили в вытяжном шкафу. Кран дозирующего устройства установили в положение "ОТБОР", дроссель по линии сброса пробы из дозирующего устройства в закрытом положении, на газовом хроматографе выставлены температурные и газовые параметры в соответствии с ГОСТ, газовый хроматограф находится в состоянии "ГОТОВ". Открыли запорный вентиль на баллоне. Проба из баллона, через переходящую линию попадает в устройство дозирования сжиженных газов. Дросселем по линии сброса вручную отрегулировали поток жидкой пробы без пузырьков газа. Контроль осуществляется визуально по трубке-индикатору, находящейся на лицевой панели крана.

После прокачки пробы кран дозирующего устройства вручную перевели из положения "ОТБОР" в положение "АНАЛИЗ", нажали кнопку "Старт" на газохроматографическом комплексе. Проводили 5 параллельных измерений. Из полученных данных рассчитали среднее значение содержания каждого компонента, прецизионность - среднее квадратичное отклонение (СКО) параллельных определений. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты анализа стандартного образца по примеру 1

№	Компонент	Концентрация компонента, масс.%					Среднее значение содержания компонента	ОСКО, % отн.	ОСКО, % по ГОСТу 10679-2019.
	№ анализа	1	2	3	4	5			
1	Пропан	24.36	24.44	24.46	24.68	24.61	24.51	0.48	0,83
2	Изобутан	22.27	22.58	22.61	22.44	22.42	22.46	0.53	0,77
3	Н-бутан	43.75	43.10	43.41	43.28	43.36	43.38	0.49	0,91

Из представленных в табл. 1 данных видно, что способ дозирования пробы углеводородных сжиженных газов по прототипу (пример 1) имеет сходности (значения ОСКО, %) по пропану, изобутану и н-бутану в 1.7, 1.4, 1.8 раза, соответственно, превосходящие нормативные значения по ГОСТу 10679-2019.

Пример 2. (модельная смесь из пропана, изобутана, н-бутана).

Анализы проводили на газохроматографическом комплексе "Хромос GX-1000" в соответствии с ГОСТ 10679-2019 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава". Для определения прецизионности результатов был использован баллон с аттестованной смесью СУГ (пропан - 54,82%; изобутан - 12,47%, н-бутан - 23,75%).

На газовом хроматографе выставлены температурные и газовые параметры в соответствии с ГОСТ, газовый хроматограф находится в состоянии "ГОТОВ". Открыли запорный вентиль на баллоне с аттестованной газовой смесью. Проба из баллона через переходящую линию попадает в автоматическое устройство дозирования сжиженных газов. Сжиженный газ по переходящей трубке проходит через систему фильтров тонкой очистки от механических примесей, который помогает предотвратить попадание мелких частиц в кран-дозатор, и поступает в петлю автоматического крана-дозатора, начальная температура составляет 10°C. Поддержание температуры происходит за счет Элемента Пельтье.

На выходе из крана-дозатора проба попадает в индикаторную трубку, на которой установлен ультразвуковой датчик непрерывного измерения степени разгазирования пробы. Датчик определил наличие свободного газа в пробе - 0,05%. После чего контроллер задает плавное изменение температуры охлаждения в петле крана-дозатора до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии. Контроль стабилизации пробы в непрерывном режиме осуществляет ультразвуковой датчик. После охлаждения и стабилизации проба направляется в камеру инжектора, и затем газом-носителем попадает в аналитическую колонку хроматографа.

Проводили 5 параллельных измерений. Из полученных данных рассчитали среднее значение содержания каждого компонента, прецизионность - среднее квадратичное отклонение (СКО) параллельных определений. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Результаты анализа стандартного образца по примеру 2

№	Компонент	Концентрация компонента, масс.%					Среднее значение содержания компонента	ОСКО, % отн.	ОСКО, % по ГОСТу 10679-2019.
	№ анализа	1	2	3	4	5			
1	Пропан	54.76	54.78	54.78	54.75	54.94	54.81	0.13	0,85
2	Изобутан	12.47	12.47	12.45	12.47	12.49	12.47	0.23	0,50
3	Н-бутан	23.75	23.76	23.74	23.77	23.76	23.76	0.10	0,81

Из представленных в табл. 2 данных видно, что способ дозирования пробы углеводородных сжиженных газов по изобретению (пример 2) повышает сходимость анализа компонентного состава, а имен-

но среднее квадратичное отклонение результатов параллельных измерений (ОСКО) для пропана, изобутана и н-бутана в 6,5, 2,2, 8,1 раза, соответственно, по сравнению с данными из ГОСТа 10679-2019.

Пример 3. (модельная смесь из пропана, пропена, н-бутана, бутадиена-1,3).

Анализы проводили на газохроматографическом комплексе "Хромос GX-1000" в соответствии с ГОСТ 10679-2019 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава". Для определения прецизионности результатов был использован баллон с аттестованной смесью СУГ (пропен - 54,82%; н-бутан - 12,47%, бутадиен - 1,3-23,75%).

На газовом хроматографе выставлены температурные и газовые параметры в соответствии с ГОСТ, газовый хроматограф находится в состоянии "ГОТОВ". Открыли запорный вентиль на баллоне с аттестованной газовой смесью. Проба из баллона через переходящую линию попадает в автоматическое устройство дозирования сжиженных газов. Сжиженный газ по переходящей трубке проходит через систему фильтров тонкой очистки от механических примесей, который помогает предотвратить попадание мелких частиц в кран-дозатор, и поступает в петлю автоматического крана-дозатора, начальная температура составляет 10°C. Поддержание температуры происходит за счет Элемента Пельтье.

На выходе из крана-дозатора проба попадает в индикаторную трубку, на которой установлен ультразвуковой датчик непрерывного измерения степени разгазирования пробы. Датчик определил наличие свободного газа в пробе - 0,05%. Контроллер задает плавное изменение температуры охлаждения в петле крана-дозатора до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии. Контроль стабилизации пробы в непрерывном режиме осуществляет ультразвуковой датчик. После охлаждения и стабилизации проба направляется в камеру инжектора, и затем газом-носителем попадает в аналитическую колонку хроматографа.

Проводили 5 параллельных измерений. Из полученных данных рассчитали среднее значение содержания каждого компонента, прецизионность - среднее квадратичное отклонение (СКО) параллельных определений. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты анализа стандартного образца по примеру 3

№	Компонент № анализа	Концентрация компонента, масс. %					Среднее значение содержания компонента	ОСКО, % отн.	ОСКО, % по ГОСТу 10679-2019.
		1	2	3	4	5			
1	Пропан	23,48	23,45	23,47	23,45	23,48	23,47	0,13	0,80
2	Пропен	17,44	17,41	17,45	17,43	17,42	17,46	0,14	0,64
3	Бутадиен-1,3	27,20	27,21	27,21	27,19	27,20	27,21	0,05	0,90
4	Н-бутан	31,85	31,87	31,84	31,84	31,86	31,85	0,04	0,98

Из представленных в табл. 3 данных видно, что способ дозирования пробы углеводородных сжиженных газов по изобретению (пример 3) повышает сходимость анализа компонентного состава, а именно среднее квадратичное отклонение результатов параллельных измерений (ОСКО) для пропана, пропена, бутадиена-1,3 и н-бутана в 6,2, 4,6, 18, 24,5 раза, соответственно, по сравнению с данными из ГОСТа 10679-2019.

Таким образом, предлагаемый способ ввода пробы сжиженных углеводородных газов в хроматограф позволяет увеличить прецизионность результатов анализа за счет точного определения фазового состояния пробы, регулирования процесса охлаждения пробы с целью предотвращения ее разгазирования.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ ввода пробы сжиженных углеводородных газов в хроматограф заключается в том, что производят транспортировку отфильтрованных от механических примесей сжиженных углеводородных газов из пробоотборника в петлю автоматического крана-дозатора с охлаждающим элементом, температуру которого предварительно задают из условия охлаждения модельного образца пробы сжиженных углеводородных газов, обеспечивающую сохранение ее в сжиженном состоянии, затем в процессе заполнения полости крана-дозатора анализируемыми сжиженными углеводородными газами непрерывно измеряют степень их разгазирования и производят плавное изменение температуры охлаждения в петле крана-дозатора до достижения значения температуры, обеспечивающей стабилизацию пробы в жидком состоянии, после охлаждения и стабилизации пробы ее направляют в камеру инжектора и затем газом-носителем подают в аналитическую колонку хроматографа, при этом измерение степени разгазирования сжиженных углеводородных газов в полости крана-дозатора производят посредством индикатора разгазирования, установленного максимально близко к выходу крана-дозатора для сохранения термобарических условий.

