NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **311594** (13) B1

(51) Int Cl[7] G 01 N 33/26

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19902324	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1990.05.25		
(24) Løpedag	1990.05.25	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1990.12.03	(30) Prioritet	1989.05.30, US, 358779
(45) Meddelt dato	2001.12.10		

(71) Patenthaver Exxon Research and Engineering Co,
P.O. Box 390, Florham Park, NJ 07932-0390, US

(72) Oppfinner Robert Edward Overfield, Calgary, AB, CA
Winston Karl Robbins, New Providence, NJ, US
Joel Ira Haberman, Seabrook, TX, US

(74) Fullmektig Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for kromatografisk analyse av hydrokarboner, og fremgangsmåte for raffinering av en petroleumhydrokarbontilførsel**

(56) Anførte publikasjoner US 4802986, US 4783416, US 4446105, US 4341634

(57) Sammendrag

En prøve av en hydrokarbonolje inneholdende asfaltener analyseres kromatografisk ved dannelse av en blanding av oljen med et svakt oppløsningsmiddel. Blandingen føres i kontakt med en kolonne av en stasjonær fase av fine faste partikler av fullstendig funksjonalisert materiale, fulgt av et svakt oppløsningsmiddel. Oppløsningsmiddelet blir etter gjenvinning fra kolonnen analysert for aromater ved UV-absorpsjon av UV-stråling i området 200-400 nm. Absorbansen av UV-lyset av de bestrålte elueringsmidlene over UV-bølgelengdeområdet overvåkes, og absorbansintegralet utledes som en funksjon av fotonenergi over bølgelengdeområdet. Størrelsen på det utledede integralet i minst ett tidsintervall tilsvarende aromater i elueringsmiddelet fra den stasjonære fasen måles som en indikasjon på nivået av aromater i oljeprøven. Det svake oppløsningsmiddelet kan etterfølges av et sterkt oppløsningsmiddel som igjen kan etterfølges av et sterkt oppløsningsmiddel som er modifisert ved tilsetning av et hydrogenbindingsoppløsningsmiddel. Oppløsningsmidlene analyseres for mettede forbindelser, aromater, polare forbindelser og eventuelle asfalteniske materialer ved kombinasjon av UV-absorpsjonsmålingen og en massefølsom måling som måler det kombinerte nivå av de mettede forbindelsene, aromatene, de polare forbindelsene og eventuelle asfalteniske forbindelser som er til stede. Apparatur for utførelse av foregående analyse er også beskrevet. Analysen kan benyttes for bedømmelse av en olje og/eller for direkte styring av en oljeraffineringsprosess.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for analysering av hydrokarbonholdige oljer og for bruk av resultatene av analysen for å regulere forskjellige hydrokarbonraffineringsprosesser. Mer spesielt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for med stor nøyaktighet å bestemme det aromatiske kjerneinnholdet i hydrokarbonholdige oljer. Enda mer spesielt blir det aromatiske kjerneinnholdet i hydrokarbonholdige oljer bestemt ved integrering av UV-lysabsorptansen til de aromatiske forbindelsene i en energifunksjon og sammenligning av absorptansen integrert med på forhånd bestemte verdier og derved oppnå det aromatiske kjerneinnholdet. Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte for raffinering av en petroleumhydrokarbontilførsel.

I en utførelse av oppfinnelsen kan hydrokarbonoljen separeres i fraksjoner ved væskekromatografi, spesielt kjent som høyytelses-væskekromatografi (HPLC) hvor de separate fraksjonene overvåkes, og absorbansintegraler bestemmes som en energifunksjon.

Ultrafiolett absorptansspektroskopi har blitt utbredt benyttet for kvantitativ bestemmelse av nivåer av aromatiske forbindelser i oppløsning. Individuelle aromatiske forbindelser har karakteristiske spektra som varierer med ringstørrelse hos og substitusjon i den aromatiske forbindelsen. Den ultrafiolette absorptansen til prøven er proporsjonal med produktet av molarkonsentrasjonen og veilengden. Proporsjonalitetskonstanten er kjent som ekstinksjonskoeffisienten. Ekstinksjonskoeffisienten varierer sterkt blant forbindelser. Derfor har det blitt benyttet to metoder for kvantifisering av blandinger av aromater. I en blir spekterne for de individuelle forbindelsene som er til stede "oppviklet" ved matematisk analyse og simulering av de individuelle overlappende absorptansbåndene. Denne metoden er begrenset til et lite antall "typisk mindre enn 10" forbindelser i en blanding. Dersom forbindelsenes beskaffenhet er ukjent, er det stor

usikkerhet m.h.t. om nøyaktige nivåer oppnås. I den andre metoden blir ekstinksjonskoeffisientene erstattet med "responsfaktorer" som karakteriserer den gjennomsnittlige ekstinksjonskoeffisientverdien som forventes å gjelde. Når de relative mengdeforhold av forbindelser som omfatter blandingen, endrer seg, så må "responsfaktorene" også endres.

Det skal vises til Klevens og Platt, J. Chem. Phys. 17:470 (1949). Likheter er rapportert i den totale oscillatorstyrken for elektroniske overganger hos cata-kondenserte aromater. I denne rapporten ble likhetene benyttet for å understøtte en teori for kvantemekanikkbasisen for elektroniske overganger i kjente strukturer. Det ble ikke uttrykt noen forståelse om at denne metoden kunne benyttes for å måle nivået av aromatisk funksjonalitet i blandinger av ukjente strukturer.

Videre, cata-kondenserte aromater utgjør bare en mindre mengde fraksjon av de forskjellige aromatene i et hydrokarbonråmateriale slik som petroleum. Andre aromater, inkludert peri-kondenserte aromater, alkylaromater, naftenoaromater og tiofeniske aromater som oppfører seg spektroskopisk forskjellig fra cata-kondenserte aromater, er også vanligvis til stede i et hydrokarbonråmateriale.

Artikkelen angår dessuten ikke HPLC-analyse og heller ikke erkjenner den eller foreslår at en UV-detektor som opererer i et spesielt bølgelengdeområde kan benyttes i HPLC for å utlede en integrert oscillatorstyrkeeffekt som kvantifiserer det aromatiske karbonet i petroleum- og skiferoljeråmaterialer.

Kromatografi er en veldokumentert og utbredt benyttet laboratorieteknikk for separering og identifisering av koponentene i en fluid blanding, f.eks. en oppløsning, og baserer seg på de forskjellige relative affinitetene til

komponentene mellom en stasjonær fase og en mobil fase som er i kontakt med den stasjonære fasen.

I et typisk eksempel på kromatografi er den stasjonære fasen et egnet partikkelformig, fast materiale som er vesentlig ensartet pakket i et rør, slik at den dannes en kolonne av det stasjonære fasemateriale. Den mobile fasen kan være det fluid som undersøkes, eller mer vanlig en oppløsning av fluidet som undersøkes. Oppløsningsmiddelet som benyttes i oppløsningen, blir vanligvis først ført gjennom kolonnen av den faste, stasjonære fasen, og deretter blir en liten prøve omfattende en oppløsning av fluidet som skal undersøkes, ført gjennom kolonnen, fulgt av oppløsningsmiddel alene. Komponentene i fluidet vil ha forskjellige affiniteter for den stasjonære fasen, og vil derfor holdes tilbake ved forskjellige områder langs kolonnens lengde i varierende tider. For noen komponenter vil affiniteten være så liten at praktisk talt ingen retensjon er åpenbar, mens for andre kan affiniteten være så stor at komponentene ikke utvinnes fra kolonnen selv etter at betydelige tidsperioder har forløpt etter at de ble innført i kolonnen og utsatt for oppløsningsmiddelets potensielle elueringsegenskaper.

Petroanalysis 81, kapittel 9, beskriver at en hydrokarbonblanding kombinert med et oppløsningsmiddel resulterer i et eluat som utvinnes fra utløpsenden av en kromatografisk kolonne som omfatter følgende typer av molekylforbindelser, i rekkefølge, nemlig: mettede stoffer (f.eks. paraffiner og naftener), olefiner og aromater. De gjenværende molekylære forbindelsene, vanligvis polare forbindelser, har en relativt høy affinitet for det faste kromatografiske materialet, og kan bare utvinnes i løpet av en rimelig tid og relativt fullstendig ved å avbryte strømmen av oppløsningsmiddel og innsette et annet oppløsningsmiddel som har en relativt høy affinitet for, f.eks., heteroaromatiske forbindelser. Det andre oppløsningsmiddelet føres gjennom kolonnen i en retning som er motsatt til den for det første oppløsningsmiddelet

(tilbakeskylling) slik at polare forbindelser (harpikser) etter et rimelig tidsintervall er til stede i tilbakeskyllingseluatet. Endringen i oppløsningsmiddel fra det første oppløsningsmiddelet, pentan, til det andre oppløsningsmiddelet, metyl-t-butyleter, nødvendiggjør bruk av to forskjellige elueringsmiddeldetektorer, dvs. en som benytter brytningsindeks og et annet som benytter ultrafiolett absorbans ved 300 nm.

I Journal of Liquid Chromatography, 3(2), 229-242 (1980), blir en hydrokarbonblanding inneholdende asfaltener utsatt for kromatografisk analyse bare etter blanding med heksan for å utfelle asfaltener som separeres ved filtrering og deretter bestemmes gravimetrisk. Heksanoppløsningen av de gjenværende hydrokarboner føres deretter gjennom en kolonne av partikler av u-Bondapak-NH_2 hvor den separeres i et elueringsmiddel som til å begynne med omfatter mettede stoffer og deretter aromater, som bestemt ved elueringsmiddelets brytningsindeks. Harpiks som holdes tilbake i kolonnen, blir fjernet fra kolonnen ved tilbakespyling og bestemt ifølge forskjell. Separeringskvaliteten til kolonnen opprettholdes ved å spyle eller skylle den med en oppløsning av 1/1 metylenklorid/-aceton etter hver 20. prøve, og deretter regenerering med metylenklorid og heksan for gjentagbare retensjonstider. Endringer i brytningsindeksen til elueringsmidlene, hvilket betegner tilstedeværelsen av respektive kjemiske forbindelser, overvåkes og korreleres med absolutte mengder av de kjemiske forbindelsene ved hjelp av en Hewlett-Packard 3354B datamaskin ved bruk av den såkalte "null"-type-metoden.

I Journal of Chromatography, 206 (1981) 289-300, Bollet et al., beskrives en hurtig høyytelse-væskekromatografisk teknikk for separering av tunge petroleumprodukter i mettede, aromatiske og polare forbindelser. En kolonne inneholdende en stasjonær fase av silisiumdioksydbundet NH_2 ("Lichrosorb NH_2) benyttes. To kromatografiske analyser er nødvendig for å bestemme sammensetningen til en prøve. I den første

analysen blir mettede forbindelser separert fra aromatiske og polare forbindelser ved bruk av heksan eller cykloheksan som den mobile fasen. I den andre analysen blir mettede og aromatiske forbindelser separert fra polare forbindelser ved bruk av 85 vol-% cykloheksan, 15 vol-% kloroform som den mobile fasen. Elueringsmidlene overvåkes ved differensialrefraktormetri for mettede, aromatiske og polare forbindelser, og ved ultrafiolett fotometri for polare forbindelser. Mengdeforholdene for mettede og polare forbindelser angis å kunne bestemmes ved hjelp av disse overvåkningsteknikker, og andelen av aromatiske forbindelser finnes ut fra forskjell. Metoden som beskrives er, slik den har til felles med alle andre rapporter og høyytelses-væskekromatografi for analyse av prøver av tunge hydrokarbonoljeblandinger, imidlertid begrenset av mangelen på et middel og en metode for kvantitativ og råmaterial-uavhengig detektering og overvåking. For både brytningsindeks (RI)- og ultrafiolett (UV)-detektorer må således "responsfaktorer" utledes ved separering av prøver av råmaterialet i en større målestokk, kjent innen teknikken som "semipreparativ væskekromatografi" og deretter gravimetrisk veiing av den utvunnede analytt (etter fjerning av oppløsningsmiddelet(-midlene) som er tilsatt til prøven for kromatografisk separeringsformål). Responsfaktorer er avhengig av typen av råmateriale og dets kokeområde, og det er derfor vesentlig å foreta separeringen i relativt stor målestokk for oppnåelse av nøyaktige resultater med HPLC-analysen. De potensielle nyttevirkningene m.h.t. hurtighet og forøket oppløsning som burde være mulig med HPLC, har således hittil ikke blitt fullstendig virkeliggjort i praksis. Et formål med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en enklere, mer omfattende og mer nøyaktig metode for analysering av blandinger av aromatiske forbindelser (spesielt, men ikke utelukkende, blandinger av hydrokarboner) ved ultrafiolett spektroskopi.

Et annet formål med oppfinnelsen er å kvantifisere det aromatiske kjerneinnhold i en oppløsning av en blanding av aro-

mater, men også, ved bruk av væskekromatografi med ultrafiolett spektroskopisk detektering, å bestemme det aromatiske kjerneinnholdet i individuelle fraksjoner i blaningen inkludert det mettede stoffene, aromatene og de polare forbindelsene i hydrokarbonoljen, og videre å benytte denne informasjonen sammen med de kvantitative nivåene av alle komponentene for å bestemme graden av mette substitusjon i aromatiske og polare komponenter.

Det er også et formål med oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for raffinering og/eller kvalitetsforbedring av hydrokarboner ved bruk av nye spektroskopiske og/eller kromatografiske metoder for å regulere eller optimalisere nevnte fremgangsmåte.

Aromatisk funksjonalitet kan eksistere i flere typer av molekyler i hydrokarbonholdige prøver slik som f.eks. petroleum, mellomproduktstrømmer i petroleumraffinering, ferdige petroleumprodukter samt visse tilførsler, mellomprodukter og ferdige produkter i fremstillingen av kjemikalier og farmasøytika.

Disse molekylene med aromatisk funksjonalitet innbefatter alkylsubstituerte aromater og naftensubstituerte aromater. Bare den aromatisk delen av disse molekylene med delokaliserte pi-elektroner, absorberer ståling i det ultrafiolette området av spekteret. Den aromatiske delen av molkylet refereres til som den "aromatiske kjernen". F.eks. i tetrahydronaftalen er den aromatiske kjernen benzen, og de andre fire karbonene danner en naftenisk ring. I xylen er den aromatiske kjernen igjen benzen, mens de to metylgruppene er alkylsubstituenter. Med heteroaromatiske molekyler er heteroatomet en del av kjernen dersom den bidrar med pi-elektroner til det aromatiske systemet. I dibenzotiofen teller derfor svovelet som et element i den aromatiske kjernen, selv om det ikke er et karbon. Mens det å regne svovelet som et element i den aromatiske kjernen innfører en

liten feil i resultatene, så er denne feilen uvesentlig, og kan ignoreres fordi mengden av svovel i heteroaromater er temmelig lav. Videre kan feilen korrigeres ved at man kjenner mengden mengden av tiofenisk svovel i prøven.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for kromatografisk analyse av en hydrokarbonolje, og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved:

(a) føring av en blanding av hydrokarbonoljen og en bærerfase i kontakt med en første og en annen kromatografisk stasjonær fase over et tidsintervall for derved å tilbakeholde komponentene i hydrokarbonoljen på de stasjonære fasene;

(b) føring i kontakt med nevnte første og andre stasjonære faser av en mobil fase av et svakt oppløsningsmiddel som har en oppløselighetsparameter på 7,0-7,8 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$ et annet tidsintervall som er tilstrekkelig til å eluere mettede stoffer og monoaromater fra den første stasjonære fasen;

(c) fortsettelse av å føre det svake oppløsningsmiddelet til den andre stasjonære fasen i et tredje tidsintervall som er tilstrekkelig til vesentlig å fullføre elueringen av monoaromater;

(d) gjenvinning av oppløsningsmiddel ført til nevnte første og andre stasjonære faser;

(e) overvåking av oppløsningsmidler gjenvunnet i trinn (d) og detektering av i det minste mettede stoffer, monoaromater og aromater med 2 eller flere ringer, ved bestråling av oppløsningsmidlene med UV-lys som har en bølgelengde hvorav i det minste en del ligger i området 200-500 nm.

Foretrukne og fordelaktige trekk ved denne fremgangsmåten fremgår fra de medfølgende krav 2-8.

Den spektrografiske analysen kan anvendes på en hvilken som helst petroleum-, kull- eller skiferoljefraksjon inkludert, men ikke begrenset til, hel råolje, rest etter destillasjon med atmosfærisk trykk, et hvilket som helst atmosfærisk eller vakuumdestillat, og en hvilken som helst omdannet eller uomdannet tilførselsstrøm som inneholder minst to aromater.

Det kan i ovenstående sammenheng nevnes at det i NO patent 305.921 beskrives en fremgangsmåte for kromatografisk analyse av hydrokarbonolje hvorved det blant annet anvendes trinnvvis tilsetning av et sterkt oppløsningsmiddel og bruk av to kolonner koblet i serie. Patentets fremgangsmåte gir mulighet til å detektere mettede monoaromater, 2-ringaromater, 3-ringaromater, 4-ringaromater og polare hydrokarboner.

Foreliggende oppfinnelse skal nå beskrives ytterligere ved hjelp av eksempel under henvisning til tegningene hvori:

fig. 1 er et regresjonsanalysediagram av vektprosenten av aromatisk kjerne i 1, 2, 3 eller 4 ringstrukturer bestemt ved HPLC-metode (på abscissen) mot den forutsagte vektprosent aromatisk kjerne i 1, 2, 3 eller 4 ringstrukturer som utledet fra en lineær kombinasjon av oscillatorstyrker i adskilte deler som beskrevet heri;

fig. 2 er et regresjonsanalysediagram av vektprosenten av aromatisk karbon i forskjellige hydrokarbonoljeprøver (6 friskgassoljer, 1 tung koksgassolje, 5 deasfalterte oljer, 5 tunge arabiske vakuumresidfraksjoner, 4 residmaterialer) ved NMR (på abscissen) mot den forutsagte aromatiske kjernevekt-prosent i elueringsmiddelet som utledet fra foreliggende kromatografiske metode med integrert oscillarstyrkedetek-sjon;

fig. 3 er et skjematisk diagram som viser en form for apparat for bruk ifølge en måte for utførelse av den kromatografiske metode ifølge oppfinnelsen;

fig. 4 er en grafisk fremstilling som viser sammensetningsdata på ordinaten mot tid på abscissen for en analyse utført ved bruk av apparatet på fig. 3;

fig. 5 viser i grafiske fremstillinger (a) og (b) absorptans mot tid av elueringsmidler utvunnet ved en gjentagelse av metoden beskrevet av Bollet et al. i J. Chromatography (1981), 206 289-300; og i (c) et ytterligere trinn som er nødvendig for oppnåelse av fullstendig utvinning;

fig. 6 er et kjemisk flytskjema for en fremgangsmåte og reguleringsutstyr for dette hvor reguleringsutstyret omfatter apparat for bruk ifølge en måte for utførelse av foreliggende fremgangsmåte.

I foreliggende beskrivelse vil bare de trekk som har en direkte forbindelse med de beskrevne utførelser av oppfinnelsen, bli nevnt; trekk som vil være velkjent for fagfolk på området, vil ikke bli omtalt.

Det er vanlig kjent at mange forbindelser, spesielt aromatiske forbindelser, absorberer ultrafiolett lys, og at absorpsjonsgraden (A) av ultrafiolett lys på kvantitativ måte kan relateres til den molare konsentrasjonen av nevnte forbindelse og veilengden (ℓ) for prøven gjennom hvilken lys passerer ifølge Beer's lov:

$$A = \alpha \cdot C \cdot \ell$$

Proporsjonalitetskonstanten (α) er kjent som ekstinksjonskoeffisienten; C er den molare konsentrasjon av forbindelsen.

Denne målingen kan foretas med enten et kommersielt tilgjengelig UV-spektrofotometer eller med et instrument laget på bestilling. De vesentlige elementene i anordningen er en lampe eller en annen kilde for UV-stråling, optikk for å rette lyset gjennom prøven, og en detektor slik som en fotomultiplikator eller fotofølsom diode som reagerer med et signal som er proporsjonalt med intensiteten til detektert lys. Prøvens absorptans er gitt ved den negative logaritmen til forholdet for intensiteten målt med (I) og uten (I_o) prøven på plass:

$$A = - \log_{10} \frac{-I}{(I_o)}$$

Absorptansen ved en gitt bølgelengde bestemmes ved refraksjon eller diffraksjon av lyset til å la bare det bølgelengdeområdet som er av interesse, passere gjennom prøven på et tidspunkt, eller ved å la hele spekteret passere gjennom og deretter bryte eller spalte lyset slik at bare det ønskede bølgelengdeområdet måles av en detektor ved et gitt tidspunkt.

En begrensning ved denne metoden er at forskjeller i molekylstruktur, slik som antall ringer eller substitusjonstype, endrer det ultrafiolette absorpsjonsspekteret til forbindelsen og endrer ekstinksjonskoeffisienten. Som et eksempel på denne begrensning kan man betrakte de velkjente, sterkt varierende ekstinksjonskoeffisientene for noen aromatiske molekyler for ultrafiolett lys av en bølgelengde på 254 nm:

Forbindelse	α (M_{-2} cm_{-1} ved 254 nm
Benzen	20
Toluen	200
Bifenyl	14.000
Naftalen	3.000
Antracen	150.000
Fenantren	50.000
Pyren	16.500
Dibenzantracen	3.000

I en oppløsning som inneholder en blanding av aomatiske forbindelser, er det ikke mulig å velge en ekstinksjonskoeffisient som relaterer den ultrafiolette absorptansen til den totale molare konsentrasjon av aromater.

Det har blitt funnet at mens ekstinksjonskoeffisienten ved en enkelt bølgelengde er meget varierende for forskjellige aromatiske forbindelser, så gir integralet til absorptansen over fotonenergien i det ultrafiolette området i spekteret en mengde som er sterkt invariant med den molare konsentrasjonen av aromatisk karbon for de typer av aromater og heteroaromater som finnes i hydrokarbonoljer. Fotonenergien (ε) er relatert til bølgelengden ved:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda}$$

hvor h er Plank's konstant, c er lysets hastighet og λ er bølgelengden. En foretrukket måte å utføre oppfinnelsen på, er å måle integralet til absorptansen over fotonenergi istedenfor absorptansen ved en enkelt bølgelengde eller et lite antall bølgelengder.

Dette gir en mengde som betegnes den integrerte oscillatorstyrken (Q). Mengden Q er definert som:

$$Q = \int A(\epsilon)\, d\epsilon \qquad (1)$$

hvor: A = absorptans
ε = fotonenergi
og integralet er tatt over et energiområde tilsvarende et bølgelengdeområde fra 200 til 500 nm.

En foretrukket måte på hvilken Q kan bestemmes, vil nå bli beskrevet i tilfellet for en diodearray-detektor. Hver detektor produserer et utgangssignal som er proporsjonalt med intensiteten, I, til lyset som den detekterer. En datamaskin omdanner hver detektorutmatning til en mengde A(λ) - dvs. absorbans, hvor λ representerer bølgelengde - hvor $A = -\log_{10}(I/I_o)$, hvor I_o er intensiteten til UV-kilden uten prøven på plass. Båndbredden Δλ som mottas av hver individuelle detektor i nevnte detektorarray, er den samme (f.eks. 2 nm), men bølgelengden varierer (med et inkrement eller dekrement lik båndbredden) fra hver detektor til den neste. Derfor multipliserer datamaskinen mengden A(λ) med en vektfaktor

$$E(\lambda) = hc \left[\frac{1}{\lambda - 0{,}5\,(\Delta\lambda)} - \frac{1}{\lambda + 0{,}5\,(\Delta\lambda)} \right],$$

og summerer gjennom UV-spekteret for å utlede den integrerte oscillatorstyrken Q.

Gyldigheten og nøyaktigheten for denne metoden har blitt fastslått ved sammenligning med modellkomponenter.

De ultrafiolette spektra for en rekke kjente forbindelser ble målt fra 200 til 500 nm. Disse ble oppløst ved kjente konsentrasjoner i cykloheksan, et oppløsningsmiddel som er vesentlig transparent for lys i dette bølgelengdeområdet. Denne oppløsningen anbringes i en celle med en veilengde på 1 mm, og bestråles med lys som har en bølgelengde på 200-500

nm med et konvensjonelt UV-synliglys-spektrofotometer. Absorptansen måles som en funksjon av bølgelengde.

Absorptansen som en funksjon av bølgelengde ble omdannet til absorptansen som en funksjon av energi ved forholdet for ϵ til λ, og den resulterende funksjon ble integrert over det fulle bølgelengdeområdet fra 200 til 500 nm som beskrevet ovenfor. Resultatene er vist i tabell I.

Tabell I

Integrerte oscillartorstyrker for modellforbindelser

		eV/mV-cm (forbindelse-basis)	eV/mM-cm (pr aromatisk karbon)
A.	Enkel substitusjon for naftalener		(10 C_a)
1.	Naftalen	32,9	3,29
2.	Metylnaftalen	34,0	3,40
3.	Metylnaftalen	35,2	3,52
4.	2-etylnaftalen	40,8	4,08
5.	1,4-dimetylnaftalen	37,0	3,70
6.	n-butylnaftalen	39,0	3,90
7.	heksahydropuren (Aldrich)	35,4	3,54
8.	Heksahydropuren (Rutgers)	34,0	3,40
9.	Diamylnaftalen	39,7	3,97
10.	1α-pentadecylnaftalen	37,6	3,76
11.	Heksadecylnaftalen	36,4	3,64
12.	"C_{16} naftalen"	47,8	4,78
13.	1-α-oktadecylnaftalen	41,8	4,18
	Middel (±1σ)	37,8 (±4,06)	3,78(±0,4)

B. Aromater med 3 ringer			(14c_A)
1.	Fenantren	42,2	3,01
2.	1-metylfenantren	46,0	3,28
3.	2-metylfenantren	51,2	3,66
4.	3-metylfenantren	46,2	3,30
5.	Reten	58,1	4,15
6.	2,3-dihydro-1H-cyklo-penta(ℓ)fenantren	45,6	3,26
7.	Oktadecylfenantren	46,5	3,32
8.	Dibenzoetiofen	39,6	2,83
	Middel (±1σ)	46,9 (±5,64)	3,35 (±0,40)

Tabell I (forts.)
Integrerte oscillartorstyrker for modellforbindelse

		eV/mV-cm (forbindelse-basis)	eV/mM-cm (pr aromatisk karbon)
c. Peri-kondenserte aromater ved 4 ringer			(18C_a)
1.	Fluoranten	57,1	3,57
2.	Pyren	55,0	3,44
3.	1-metylpyren	51,6	3,22
4.	1,9-dimetylpyren	64,9	4,06
5.	n-butylpyren	56,9	3,55
	Middel (±1σ)	57,1 (± 4,89)	3,57 (± 0,35)
D. Cata-kondenserte aromater med 4 ringer			(22C_a)
1.	Trifenylen	57,6	3,20
2.	Krysen	44,3	2,46
3.	Benz(a)antracen	73,3	4,07
4.	Benzodifenylensulfid	57,4	3,19
5.	5,6-dihydro-4-H-dibenz-(a,kℓ)antracen	56,8	3,15
	Middel (±1σ)	57,9 ± (10,3)	3,22 (±0,57)

Det fremgår at den integrerte oscillatorstyrken, Q, pr. aromatisk karbon, er meget nær konstant. Dette gjør at det totale aromatiske kjerneinnhold kan måles selv i oppløsninger som inneholder blandinger av aromater med varierende struktur, ringstørrelse og substitusjon.

De forskjellige type av aromater for hvilke denne måling er anvendbar, innbefatter cata-kondenserte aromater, peri-kondenserte aromater, alkylsubstituerte aromater, naftenoaromater og heteroaromater slik som tiofenaromater, karbazoler, o.l.

Et annet formål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte ved anvendelse av ultrafiolett spektroskopi for å bestemme typene av aromatiske strukturer i oppløsninger inneholdende aromater. Dette er viktig for prosesskontroll fordi forskjellige aromatiske strukturer generelt oppfører seg forskjellige i separeringen eller reaksjonsprosessen som kontrolleres. Detekteringen av aromatiske kjerner er f.eks. viktig i mange raffineriprosesser. Ved fremstillingen av jetmotordrivstoffer regulerer aromater sotpunktet. I bensin gir de høy oktan, og i dieseldrivstoff lav cetan. I catkrakking er flerringaromater (PNA'er) og heteroaromater (polare stoffer) viktige fordi de begrenser spaltbarheten og forøker koksdannelse. I smøreoljeproduksjon gir flerring (2 og høyere)-aromater lav viskositetsindeks (VI).

Fordelingen for aromatisk ringstørrelse er et nyttig mål for aromatisk kjernestruktur. Den aromatiske ringstørrelsesfordelingen er den vektprosent av aromatisk kjerne som forekommer som 1 ring, 2 kondenserte ringer, 3 kondenserte ringer og 4 kondenserte ringer. Denne informasjon oppnås typisk fra massespektroskopi eller fra høyytelsevæskekromatografi. En fordel oppnås ved bestemmelse av denne informasjon fra ultrafiolett spektroskopi.

Siden ultrafiolett spektroskopi er en hurtig metode og relativt lett å automatisere, kan den benyttes som en "direktekoblet" analytisk måling.

Det ble funnet at den aromatiske ringfordelingen kunne bestemmes fra oscillatorstyrken, Q, målt over en rekke adskilte energiområder. Ved å følge de viktigste elementer som leder til ligning (1) ovenfor, defineres en ny variabel, Q (λ), som følger:

$$Q(\lambda) = A(\lambda) \cdot \left[\frac{1240}{(\lambda - 1)} - \frac{1240}{(\lambda + 1)} \right]$$

hvor:

A (λ) = optisk absorptans ved bølgelengde λ.

Således representerer Q (λ) en adskilt del av funksjonen Q hvor absorptansen er integrert over et energiområde tilsvarende bølgelengdeområdet fra (λ - 1) til (λ+ 1) nm.

For å utlede forbindelsene mellom Q (λ) og den aromatiske ringstørrelsesfordelingen ble 32 prøver av tunge petroleumoljer oppløst i heksan, og deres ultrafiolette spektra ble målt fra 200 til 400 nm. Spekterne ble omdannet til adskilte oscillatorstyrkeelementer (Q(λ) ved λ = 202, 204, 206, ... 398) og kombinert med sammensetningsdataene for hver prøve oppnådd via HPLC metode A beskrevet nedenfor for oppnåelse av en statistisk database. De tunge oljene som ble testet innbefatter ubehandlede ("virgin")-destillator, hydrogenbehandlede destillater, termisk behandlede destillater og et vakuumresidmateriale. Ved bruk av lineære regresjonsteknikker ble følgende ligninger utviklet for å forutsi de forskjellige komponentene idet de måles ved HPLC.

1 ring-
arometer = 174,6*Q(204) + 229,0*Q(206) - 151,5*Q(288)

2 ring-
aromer = 23,3*Q(216) + 32,8*Q(236) . 38,5*Q(334)

3 ring-
aromater = 173,1*Q(252) - 110,1*Q(262) - 185,58*Q(334)

4 ring-
aromater = 18,1*Q(234) + 64,3*Q(260) + 9966*Q(386)-
10629*Q(392)

Tabell II gir resultatene fra denne teknikken for 31 typiske tilførseler. Standardfeil er av størrelsesorden 1%, hvilket er innenfor feilen for HPLC-dataene. Denne tabellen viser også HPLC-dataene (AR1 ... AR4), forutsagte data (PAR1 ... PAR4), og forskjellen (EAR1 ... EAR4) mellom de forutsagte data kun fra UV og HPLC-dataene.

Tabell II

SAS

Variabel	N	Middel	Std. feil
EAR1	31	0.12292289	0.88852904
EAR2	31	0.07188635	1.13750991
EAR3	31	-0.56747095	0.65789982
EAR4	31	-0.01237452	0.52235894

SAMP_NUM	AR1	PAR1	EAR1	AR2	PAR2	EAR2	AR3	PAR3	EAR3	AR4	PAR4	EAR4
FS-4815	4.35	3.62	0.73	5.24	5.71	-0.47	3.06	3.22	-0.16	2.35	2.05	0.30
FS-4914	4.97	6.09	-1.11	6.23	7.30	-1.07	4.14	5.45	-1.31	2.38	2.71	-0.34
FS-4999	.	3.06	.	.	7.71	.	.	14.55	.	.	27.69	.
FS-5020	4.97	5.39	-0.43	6.36	6.38	-0.02	3.99	4.87	-0.88	3.01	2.95	0.06
FS-5074	2.25	2.53	-0.28	5.89	8.41	-2.42	10.40	12.74	-2.34	24.13	23.78	0.35
FS-5075	4.31	3.92	0.39	5.64	6.91	-1.28	3.48	4.27	-0.80	3.78	3.51	0.28
FS-5078	4.38	5.11	-0.73	6.39	6.92	-0.52	3.55	4.05	-0.50	1.44	0.80	0.63
FS-5108	5.01	4.32	0.69	6.21	7.13	-0.92	3.27	4.64	-1.37	2.99	2.55	0.45
FS-5168	5.55	4.14	1.40	11.30	8.53	2.78	7.35	8.85	-1.50	8.47	8.00	0.47
FS-5335	3.90	5.65	-1.75	7.51	10.16	-2.64	7.10	8.74	-1.64	7.91	7.75	0.16
FS-5525	3.69	2.87	0.82	5.15	4.63	0.51	3.04	3.84	-0.80	3.41	4.24	-0.83
FS-5550	5.78	5.42	0.36	3.02	3.62	-0.59	0.96	1.33	-0.37	0.66	0.26	0.40
FS-5579	4.64	5.47	-0.83	7.51	7.36	0.15	5.03	5.25	0.58	4.05	4.68	-0.64
FS-5581	6.26	7.09	-0.83	7.68	7.37	0.31	4.11	4.26	-0.15	2.48	2.72	-0.25
FS-5585	5.59	4.94	0.65	3.35	3.64	-0.29	1.03	1.22	-0.19	0.26	0.55	-0.29
FS-5588	5.48	4.22	1.26	4.74	5.31	-0.56	2.35	2.81	-0.26	1.22	1.62	-0.40
FS-5588	5.17	4.27	0.90	6.72	5.49	1.23	4.32	5.17	-0.85	3.28	3.74	-0.48
FS-5608	3.68	3.21	0.47	3.77	4.86	-1.10	2.22	3.91	-1.69	2.44	3.39	-0.95
NCPD0101	6.21	4.95	1.25	5.76	4.79	0.97	2.16	1.72	0.44	1.25	-0.35	1.60
NCPD0109	6.07	4.31	1.75	7.04	6.25	0.79	3.08	3.51	-0.45	1.53	2.16	-0.63
W-7503	6.05	5.90	0.15	7.29	7.28	0.01	4.05	4.17	-0.12	2.16	2.68	-0.52
W-7504	5.79	7.20	-1.41	8.49	7.30	1.19	6.19	6.01	0.17	4.28	4.27	0.00
W-7507	6.23	6.30	-0.07	7.91	6.94	0.98	4.73	5.07	-0.34	2.36	2.12	0.24
W-7508	5.58	5.23	0.35	4.75	4.15	0.61	2.41	2.11	0.30	0.79	0.69	0.11
1114	4.77	5.89	-1.13	6.66	6.76	-0.10	4.64	5.46	-0.82	4.44	3.96	0.49
1124	6.32	5.33	0.99	6.33	5.03	1.30	3.18	3.35	-0.17	1.72	1.37	0.34
1214	4.87	3.86	1.01	6.84	6.43	0.41	4.80	5.15	-0.35	4.49	4.49	0.01
1224	6.02	6.29	-0.27	6.83	6.59	0.24	3.30	3.80	-0.50	1.82	2.02	-0.20
1314	4.38	4.20	0.19	6.94	5.68	1.27	4.88	5.32	-0.46	4.38	4.52	-0.14
1324	5.61	6.01	-0.40	7.07	6.85	0.23	3.44	3.52	-0.08	1.98	1.89	0.09
1414	4.40	3.92	0.48	6.88	5.32	1.56	4.87	5.47	-0.60	4.35	4.33	0.02
1424	4.72	5.54	-0.81	7.16	7.48	-0.32	3.81	4.19	-0.38	2.30	3.03	-0.73

Fig. 1 på tegningene viser plottingene av de forutsagte mot aktuelle verdier for prøvene i datasettet.

Ifølge en utførelse av foreliggende fremgangsmåte foretas kromatografisk analyse av hydrokarbonolje ved følgende trinn:

(a) føring av en blanding av hydrokarbonoljen og en bærerfase i kontakt med en kromatografisk stasjonær fase over et første tidsintervall for derved å holde tilbake komponenter i hydrokarbonoljen på den stasjonære fasen;

(b) føring av en mobil fase i kontakt med den stasjonære fasen etter trinn (a) over et annet tidsintervall, for eluering av forskjellige tilbakeholdte komponenter i oljen fra den stasjonære fasen ved forskjellige tidsintervaller og utvinning av den mobile fasen som har vært i kontakt med den stasjonære fasen sammen med komponentene eluert fra den stasjonære fasen;

(c) bestråling av den utvunnede mobile fasen med UV-lys som har en bølgelengde hvorav minst en del er i området fra 200 nm til 500 nm over en tilstrekkelig tidsperiode til at de utvunnede komponentene i den utvunnede mobile fasen utsettes for nevnte bestråling, idet den mobile fasen er vesentlig transparent overfor UV-lys i nevnte bølgelengdeområde;

(d) overvåking av absorptansen av nevnte UV-lys av de bestrålte komponentene over nevnte bølgelengdeområde og utleding av integralet til absorptansen som en funksjon av fotonenergi over nevnte bølgelengdeområde; og

(e) måling av størrelsen til det utledede integralet i minst ett valgt tidsintervall tilsvarende elueringen av en eller flere komponenter.

Den mobile fasen og bærerfasen kan være væsker eller gasser eller superkritiske fluider. Vanligvis vil de være væsker.

Ifølge en foretrukken utførelse blir den utvunnede mobile fasen fra den stasjonære fasen bestrålt med UV-lys som har en bølgelengde i området 230-500 nm. En graderingsfaktor på 2 anvendes for derivasjon av integralet til absorptansen til at størrelsen på det utledede absorptansintegral dobles, og nevnte størrelse måles i trinn (e) i et tidsintervall tilsvarende polare komponenter i den mobile fasen utvunnet fra den stasjonære fasen.

I en foretrukken utførelse av oppfinnelsen blir absorptansen av UV-lyset av de bestrålte komponentene overvåket ved bruk av en diodearray-detektor.

Foreliggende oppfinnelse kan også anvendes for kalibrering for derved å bestemme de forskjellige ringantall i aromater som er til stede i hydrokarbonoljen. Kalibrering oppnås vesentlig ved testing av en prøve av hydrokarbonolje ifølge den heri beskrevne fremgangsmåte, hvilken prøve har kjente aromatiske ringer til stede, for derved å knytte de forskjellige tidene ved hvilke de forskjellige aromatene elueres fra den stasjonære fasen til ringantallene i disse forskjellige aromatene. Denne teknikken er beskrevet mer detaljert nedenfor.

En foretrukken måte for utførelse av foreliggende fremgangsmåte for kromatografisk analyse av en hydrokarbonolje, som eventuelt kan inneholde asfaltener, innbefatter følgende trinn:

(a) dannelse av en blanding av en prøve av oljen med et svakt oppløsningsmiddel som har en oppløselighetsparameter i området fra 7,6 til 8,8 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$;

(b) føring av blandingen i kontakt med en fast kromatografisk stasjonær fase valgt fra:

(i) en fast kromatografisk stasjonær fase som har overflatehydroksylgrupper av hvilke vesentlig alle har blitt vesentlig fullstendig funksjonalisert med i det minste en funksjonaliseringsgruppe valgt fra i det minste følgende funksjonaliseringsgrupper: $-NH_2$, $-CN$, $-NO_2$, et ladningsoverføringsadsorpsjonsmiddel, et ladningsoverføringsadsorpsjonsmiddel funksjonalisert med trinitroanilinopropan eller tetranitrofluorenon, en homolog av hvilken som helst av de foregående, og en kombinasjon av to eller flere av de foregående;

(ii) en fast kromatografisk stasjonær fase som har en koronen-kapasitetsfaktor, med en mobil fase omfattende cykloheksan og 0,03 vol-% isopropanol, ikke overskridende 5,0 (fortrinnsvis 2,5 eller mindre); og

(iii) en fast kromatografisk fase omfattende en kombinasjon av trekkene i (i) og (ii);

(c) føring i kontakt med den faste kromatografiske stasjonære fasen av et svakt oppløsningsmiddel (fortrinnsvis cykloheksan) som har en oppløselighetsparameter i området fra 7,6 til 8,8 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$ i en første tidsperiode i det minste i løpet av og etter trinn (b) og utvinning av det svake oppløsnings-

middelet som har vært i kontakt med den faste stasjonære fasen;

(d) overvåking av det svake oppløsningsmiddelet utvunnet i trinn (c) i en annen tidsperiode omfattende i det minste et tidsintervall etter den første tidsperioden for å detektere elueringsmiddel omfattende eventuelle aromatiske hydrokarboner;

(e) overvåking av det svake oppløsningsmiddelet utvunnet i trinn (c) for å detektere elueringsmiddel omfattende eventuelle mettede hydrokarboner samtidig med trinn (d) og etter trinn (d);

(f) føring i kontakt med den faste kromatografiske stasjonære fasen av et sterkt oppløsningsmiddel som har en oppløselighetsparameter i området fra 8,9 til 10,0 i en tredje tidsperiode som er i det minste etter den andre tidsperioden, og utvinning av sterkt oppløsningsmiddel som har vært i kontakt med den stasjonære fasen;

(g) overvåking av det sterke oppløsningsmiddelet utvunnet i trinn (f) for å detektere elueringsmiddel omfattende eventuelle heteroaromatiske forbindelser, polare forbindelser og asfalteniske materialer;

(h) føring i kontakt med den faste kromatografiske stasjonære fasen i en tredje tidsperiode som er i det minste etter den tredje tidsperioden av et sterkt oppløsningsmiddel som er modifisert med et hydrogenbindingsoppløsningsmiddel (slik som en alkohol) som er blandbar med det sterke oppløsningsmiddelet, og utvinning av sterkt modifisert oppløsningsmiddel som har vært i kontakt med den stasjonære fasen; og

(i) overvåking av det utvunnede sterke modifiserte oppløsningsmiddelet utvunnet i trinn (h) for å detektere eventuelt oppløsningsmiddel omfattende elementer valgt fra i det minste en av gruppen bestående av polare forbindelser og asfalteniske materialer.

Endringen fra svakt oppløsningsmiddel til sterkt oppløsningsmiddel blir fortrinnsvis bevirket over en begrenset tidsperiode, dvs. er en progressiv endring i oppløsningsmiddel istedenfor en trinnendring. Det er funnet at overlegen separering oppnås på denne måten.

Trinn (j) blir fortrinnsvis foretatt etter trinn (i) ved føring av et svakt oppløsningsmiddel i nevnte ene retning i kontakt med den stasjonære fasen i en femte tidsperiode som er i det minste etter den fjerde tidsperioden, hvor nevnte svake oppløsningsmiddel fortrinnsvis er det samme som, eller er fullstendig blandbart med, det svake oppløsningsmiddelet i trinn (c). Etter trinn (j) blir fortrinnsvis trinnene (a) til (j) gjentatt som beskrevet heri ved bruk av en annen oljeprøve i trinn (a).

Under henvisning til trinn (h) i den ovenfor angitte utførelsen av fremgangsmåten har det sterkt polare oppløsningsmiddelet og/eller hydrogenbindingsoppløsningsmiddelet fortrinnsvis følgende egenskaper:

(i) det må være i stand til å oppløse polare forbindelser og asfaltener av de typer som finnes eller forventes i prøven. Som en generell regel vil et oppløsningsmiddel eller kombinasjon av oppløsningsmidler som har en polaritet mellom dem for toluen og karbondisulfid tilfredsstille denne fordring, og diklormetan er et hensiktsmessig og foretrukket oppløsningsmiddel som oppfyller dette kriterium.

(ii) Det må være i stand til å fortrenge de mest polare tunge oljemolekylene fra det faste adsorberende materiale. Tilsetningen til oppløsningsmiddelet av en eller flere alkoholer som er blandbare dermed, tilveiebringer denne egenskap, og når oppløsningsmiddelet er basert på diklormetan, er en hensiktsmessig og foretrukket alkohol isopropanol i volumkonsentrasjoner i området fra 1 til 50%, f.eks. 10 vol-% eller deromkring.

(iii) Dersom ultrafiolett spektroskopisk analyse anvendes for massedeteksjon, som forklart heri, må oppløsningsmiddelet (eller kombinasjon av oppløsningsmidler) være transparent overfor UV-stråling i det benyttede bølgelengdeområde.

(iv) Dersom et massedetekteringstrinn benyttes (f.eks. gravimetrisk, flammeionisering, bl.a.) hvori fjerningen av oppløsningsmiddelet er nødvendig, så må oppløsningsmiddelet være relativt flyktig for lett separering av oppløsningsfritt elueringsmiddel, og oppløsningsmiddelet må ikke knytte seg for sterkt til polare molekyler i oppløsningsmiddelet.

Overvåkningen av elueringsmidler i foreliggende kromatografiske metode bevirkes ved hjelp av UV-absorpsjon under anvendelse av UV med valgt bølgelengde(r), og oppløsningsmidlene som benyttes for å tilveiebringe elueringsmidlene, er fortrinnsvis transparente overfor UV av den valgte bølgelengde(r). En meget signifikant nyttevirkning av anvendelsen av UV-absorpsjon for å overvåke elueringsmidlene, er at den kan benyttes for nøyaktig bestemmelse av massen av aromatisk karbon deri, som beskrevet i det nedenstående.

Det er også et formål med oppfinnelsen er å tilveiebringe en forbedret fremgangsmåte for å detektere det aromatiske kjerneinnholdet i separerte fraksjoner av aromatholdig

tilførsel, mellomprodukt- og prosesstrømmer. Slike separeringer kan foretas for å rense eller anrike en fraksjon med spesielt ønskede aromatiske strukturer. Slike separeringer innbefatter f.eks. destillasjon, ekstraksjon og kromatografi.

Ved utførelse av væskekromatografi er det vanskelig å benytte ultrafiolett spektroskopi for å kvantifisere nivået av aromatiske kjerner i hver eluerte fraskjon p.g.a. de sterkt varierende ekstinksjonskoeffisientene for forskjellige aromatiske strukturer slik som beskrevet i den ovenstående.

En vanlig praksis som bare delvis overkommer denne vanskelighet, er kromatografisk separering av blandingen av aromater i klasser av beslektede molekyler, slik som de som har det samme antall ringer, overvåking og integrering av absorptansen ved en eller annen bølgelengde eller et lite antall bølgelengder over tid etter hvert som hver klasse elueres, og relatering av den integrerte absorbans til massen eller konsentrasjonen av eluert aromatisk materiale med en "responsfaktor". Vanskeligheten er at ekstinksjonskoeffisienten kan være sterkt varierende selv innen en klasse, slik det fremgår f.eks. ved relatering av ekstinksjonskoeffisienten for naftalen med den tid bifenyl eller for fenantren med den til antracen. Som et resultat av dette har forskjellige typer av blandinger, slik som hydrokarbonoljer som kommer fra forskjellige kilder eller har blitt prosessert på forskjellig måte, forskjellige responsfaktorer. Det er nødvendig å oppfange og veie hver kromatografisk separerte klasse og relatere den til den målte integrerte absorbans for å oppnå responsfaktorene. Dette opphever fordelen med å ha en automatisk og hurtig kromatografisk bestenmmelse av blandingens sammensetning. Det begrenser også nøyaktigheten av analysen fordi små endringer i prosessering kan påvirke responsfaktorene på ukjente måter.

For å overvinne denne vanskeligheten ble den integrerte oscillatorstyrken Q, som beskrevet i ligning 1 ovenfor, målt

på kromatografisk separerte fraksjoner av en serie av kjente modellforbindelser. Kromatografien var høyytelse-væske-kromatografi. Elueringsmiddelstrømmen ble rettet gjennom en strømningscelle, og det fulle ultrafiolette spektrum ble målt hvert 3. sekund ved bruk av et kommersielt tilgjengelig diodearray-spektrofotometer (HP 8451A). Absorptansen ble målt som en funksjon av bølgelengde over området 200-400 nm og omdannet til absorptans som en funksjon av energi. De individuelle Q (λ) resultatene målt ved hver 2 nm fra 200 til 400 nm, ble summert for tilveiebringelse av den integrerte oscillatorstyrken Q fra 200 til 400 nm.

Den integrerte oscillatorstyrken ble videre integrert over tid etter hvert som kromatogrammet utviklet seg. Dette resultatet multipliseres med en passende konstant for å ta hensyn til lysveilengde, integreringstid, osv. Tids-integralet for Q over perioden tilsvarende elueringen av en forbindelse ble nøye relatert til antall mol aromatiske karbonatomer som eluerer uansett antall ringer eller substi-tusjon med alkylgrupper, tioringer eller polare funksjonelle grupper. Dette er vist i tabell III.

Tabell III

Eksperimentelle oscillatorstyrker for modellforbindelser som elueres i HPLC

Forbindelse	Eksperimentell oscillator-styrke/mol ($x10^{-8}$)	Eksperimentell oscillator-styrke/ Mol aromatisk karbon ($x10^{-8}$)
1-ring-aromater		
Toluen	0,91	0,151 ± 0,26
Indan	1,50	0,25
Furan	0,62	0,15
Tiofen	0,48	0,12
Tetralin	2,08	0,35
Oktahydroantracen	4,04	0,67
Dodekahydrotrifenylen	6,20	1,03
Styren	4,46	0,56
Inden	4,31	0,54
2-ring-aromater		
Naftalen	8,53	0,85 ± 0,125
2-etylnaftalen	10,41	1,04
Benzotiofen	6,03	0,75
9,10-dihydroantracen	4,11	0,41
9,10-dihydrofenantren	8,61	0,72
3-ring-aromater		
Antracen	12,61	0,901 ± 0,080
Fenantren	11,34	0,81
1-metylfenantren	12,86	0,92
Dibenzotrifen	10,60	0,88
4+-ring-aromater		
1,2-benzantracen	17,51	0,973 ± 0,071
1,2-benzodifenylensulfid	15,68	0,98
Pyren	13,23	0,83
Trifenylen	14,24	0,79
Benz(α)pyren	21,68	1,08
Benz(e)pyren	22,13	1,11
Fluorantren	15,53	0,97
Polare stoffer - inkludert Noen 5+ ring-aromater*		
Karbazol	4,72	0,39
1,2,5,6-dibenzantracen	12,00	0,54
Fenantridin	6,31	0,49

* Eksperimentell oscillatorstyrke målt kun fra 234 til 400 nm.

Som et resultat av den lille variansen i integralet av Q over den kromatografiske toppen med typen av aromatisk forbindelse, finnes det at en enkelt responsfaktor eller Z av responsfaktorer gjelder for alle typer av hydrokarbonoljer uansett deres kilde eller type av prosessering.

Den målte integrerte oscillatorstyrken (Q) på polare forbindelser multipliseres med en faktor på ca. 2,0 (eller den integrerte oscillatorstyrken multipliseres med en faktor på ca. 2,0 før den måles) for å utlede det aromatiske karbonet fordi en del av spektralområdet ikke kan måles p.g.a. oppløsningsmiddel (f.eks. diklormetan)-absorptans.

Som ytterligere demonstrasjon på at den beskrevne fremgangsmåten tilveiebringer en nøyaktig måling av aromatisk kjerne, ble en rekke petroleumråmaterialer analysert ved hjelp av HPLC med oscillatorstyrkedeteksjon. Summen av vektposenten av aromatisk kjerne i hver kromatografiske fraksjon representerer aromatisiteten til oljen som målt ved ^{13}C-NMR (kjernemagnetiske resonans).

Resultatene er vist på fig. 2 som er en grafisk fremstilling av prosent karbon som aromatisk karbon ved NMR (abscisse) mot prosent aromatisk kjerne som forutsagt ved HPLC (ordinat). HPLC-aromatisiteten i dette tilfelle ble forutsagt som summen av aromatiske kjerner av molekyler som eluerte som aromater og 2,0 ganger summen av aromatiske kjerner av molekyler som eluerte som polare stoffer.

Den rettlinjede grafiske fremstilling illustrerer den lineære korrelasjon for NMR-verdiene, og verdiene for den integrerte oscillatorstyrken representerer paritet. Dataene passer paritetslinjen selv for oljer med meget forskjellig grad av mettet substitusjon, slik som vakumgassoljer og koksgassoljer, og oljer med meget forskjellig innhold av polare stoffer, slik som hydrogenbehandlede gassoljer og vakuum-

rester. Den teoretiske basis for uavhengigheten av denne mengde til aromatisk type er ikke helt forstått.

Den totale massen av komponenter som elueres fra kolonnen, kan bestemmes ved f.eks. differensialrefraktometri, oppløsningsmiddelfordampning fulgt av flammeionisering av oljen, eller oppløsningsmiddelfordampning fulgt av lys som spredes av fra de resterende oljedråpene. Det finnes kommersielt tilgjengelige detektorer for hver av disse metodene. Differensialrefraktometri har den ulempe at brytningsindeksen til en komponent varierer med den aromatisitet og med den grad det mettede karbon er paraffinisk eller naftenisk. Disse ulempene leder til behovet for bruk av råmaterialtype-avhengige responsfaktorer for å relatere den målte brytningsindeks til massen av komponent som elueres. Ifølge en foretrukken metode for utførelse av oppfinnelsen blir oppløsningsmiddelfordampning fulgt av enten flammeionisering eller lysspredning benyttet for å måle den totale masse av oljekomponenter uavhengig av råmaterialsammensetningen eller råmaterialtypen. I tilfelle for flammeionisering har det spesielle instrument som benyttes (flammeioniseringsutstyr beskrevet av J. B. Dixon i Tracor Instruments i artikkel nr. 43 ved The 1983 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry) blitt funnet å bevirke en viss flyktiggjøring av laverekokende oljer sammen med oppløsningsmiddelfordampningen, så det var særlig nyttig med vakumdestillasjonsrester. I tilfelle for lysspredning, så har man erkjent at lysspredningsresponsen er en komplisert funksjon av massen av oppløst materiale som elueres, og en hensiktsmessig kalibreringsfunksjon må utledes. En nylig publikasjon (T. H. Mourey og L. E. Oppenheimer, Analytical Chemistry, 56: 2427-2434 (1984)) omhandler bruken av en lysspredningsdetektor for HPLC av polymerer. For oljesystemer kan denne detektoren benyttes for å måle totale komponentmasser uavhengig av råmaterialtype. Kalibreringsfunksjonene er:

$$\text{Masse} = K_1 * (\text{respons})^x \quad (2)$$

hvor $x \leq 1$ ved lave responsintensiteter; og

$$\text{Masse} = K_2 * (\text{respons})_y \quad (3)$$

hvor $y \leq 1$ ved høye responsintensiteter.

K_1 og K_2 er konstanter.

Kombinasjonen av bruk av en detektor for å måle aromatisk kjernemasse og en annen for å måle total masse gjør at den mettede karbonsubstitusjonen kan måles ved forskjell (eller forhold). Dette er et totalt nytt konsept i HPLC. Dets gyldighet har blitt fastslått ved sammenligninger av HPLC med massespektroskopiske analyser og ved å vise at aromatisiteten til individuelle aromatiske og polare komponenter øker som forventet under termisk behandling.

Under henvisning til fig. 3 omfatter apparatet 10 en kromatografisk kolonne 11 som har en indre diameter på 4,6 mm og en total lengde på 25 cm. Kolonnen 11 er pakket av den velkjente oppslemmingsmetoden med en kommersielt tilgjengelig stasjonær fase bestående vesentlig fullstendig av NH_2-funksjonalisert silisiumdioksyd i findelt form, med en midlere partikkelstørrelse i området egnet for høyytelsevæskekromatografi (HPLC), f.eks. 5-10 μm.

Et rør 12 forløper fra oppstrømsenden av kolonnen til en prøveinjeksjonsventil 13, og prøver injiseres i ventilen 13 og røret 12 fra en prøveinjeksjonsledning 14.

Et oppløsningsmiddelrør 15 forløper fra oppstrømsenden av ventilen 13 til nedstrømsenden av et oppløsningsmiddelblandekammer 16 som er forbundet med de to oppløsningsmiddelrørene 17, 18 for mottagelse av forskjellige oppløsningsmidler fra respektive egnede pumper 19, 20. Operasjonene av pumpene 19, 20 styres av mikroprosessorer (ikke vist). Hver pumpe 19, 20 er forbundet for mottagelse av et respektivt oppløsningsmiddel fra en kilde derav (ikke vist). En tredje pumpe kan

eventuelt tilføyes, eller en enkelt pumpe med proporsjonerende innløpsventiler forbundet med forskjellige oppløsningsmiddelreservoarer kan benyttes.

Ved nedstrømsenden av kolonnen 11 leder en ledning 21 oppløsningsmiddel(er) og elueringsmidler fra kolonnen til en ultrafiolett detektor 22 med variabel bølgelengde og deretter til en masseføIsom eller massereagerende detektor 23, og deretter til et prøveuttagningspunkt og/eller utvinnings- og/eller separeringsenhet (ikke vist). Den masseføIsomme eller massereagerende detektor 23 kan være en detektor som overvåker eller produserer et signal som reaksjon på brytningsindeks, flammeionisering eller lysspredning (etter fordampning av oppløsningsmiddel fra prøven).

I løpet av analysen regulerer mikroprosessor-styringsanordningene operasjon av de to pumpene 19, 20 for opprettholdelse av en vesentlig konstant strømningshastighet gjennom kolonnen 11 på fra 0,5 til 2,0 ml pr. min. Innledningsvis blir et svakt oppløsningsmiddel benyttet som er vesentlig transparent overfor UV-stråling, og har en tilstrekkelig oppløselighetsparameter til å oppløse alle komponenter i prøven som skal innføres i kolonnen, men hvilken oppløselighetsparameter ikke er så høy at den relativt skarpe distinksjon mellom forskjellige kjemiske typer i prøven ved hjelp av HPLC ikke vil være mulig. Oppløselighetsparameteren, delta, er kvadratroten av kvotienten til fordampningsenergien dividert med dens molekylvolum (se C. A. Hansen et al., Encyclopedia of Chemical Technology av Kirk og Othmer, 2. utgave, supplement, sidene 889-910); dvs. delta = $E_v/V_m^{0,5}$. Oppløselighetsparameteren for det svake oppløsningsmiddelet bør være i området fra 7,6 til 8,8 $cal^{0,5}cm^{-1,5}$ og et foretrukket svakt oppløsningsmiddel er cykloheksan som oppløser alle hydrokarbonkomponentene i hydrokarbonoljeprøver uten å forårsake utfelling av asfaltener. Andre svake oppløsningsmidler som kan benyttes istedenfor cykloheksan, er nona, dekan, dodekan, heksadekan,

eicosan og metylcykloheksan, og kombinasjoner av minst to av disse. Oppløsningsmiddelet som benyttes, er fortrinnsvis cykloheksan inneholdende en sporandel av et polart oppløsningsmiddel for å opprettholde adsorpsjonsegenskapene til den stasjonære fasen ved en konstant verdi ved deaktivering av eventuelle resterende silanolgrupper på den stasjonære fasen. Det foretrukne polare oppløsningsmiddelet for dette formål er en alkohol, spesielt 2-propanol, og fortrinnsvis en blanding av 99,99 volumdeler cykloheksan og 0,01 volumdel 2-propanol pumpes av pumpe 19 til kolonnen 11 i løpet av operasjonens første tidsperiode.

I løpet av operasjonens første tidsperiode blir en prøve av hydrokarbonet som skal analyseres, ført via ledningen 14 inn i injeksjonsventilen 13 ved en nulltid hvor den sammenblandes med det svake oppløsningsmiddelet fra pumpen 19 til dannelse av en vesentlig ensartet oppløsning som er fri for utfelt materiale slik som asfaltener. Prøvens størrelse er ikke kritisk innen de grenser som er konvensjonelle for høyytelse-væskekromatografi, og en prøve på 0,4 mg er vanligvis tilfredsstillende. Den resulterende oppløsning passerer inn i oppstrømsenden av kolonnen 11. I en alternativ utførelse blir en prøve omfattende en oppløsning av hydrokarbonet hvori oppløsningsmiddelet er et svakt oppløsningsmiddel (hensiktsmessig, men ikke nødvendigvis det samme oppløsningsmiddelet som leveres av pumpen 19), innført gjennom injeksjonsventilen 13 som en "propp" som drives gjennom kolonnen av ytterligere svakt oppløsningsmiddel fra pumpen 19.

Væsken som kommer ut fra nedstrømsenden av kolonnen 11, blir konstant overvåket i UV-detektoren 22 og den masseføl somme detektoren 23. UV-overvåkningsdetektoren 22 og den masseføl somme detektor 23 opererer ved hjelp av de prinsipper som er beskrevet heri. Responsen fra disse detektorene kan digitaliseres og automatisk omdannes til nivåer av mengdeforhold av de forskjellige komponentene i oljeprøven.

Responsen i den masseføIsomme detektoren vil typisk starte før absorpsjonen av UV er detektert p.g.a. den lavere retensjon av mettede hydrokarboner enn aromater av det stasjonære pakningsmateriale i kolonnen 11, og vil med tiden være tilbøyelig til å overlappe UV-absorpsjonsperioden siden noen aromatiske hydrokarbonmolekyler passerer gjennom UV-detektoren, samtidig som flere diffunderende aromatiske molekyler passerer gjennom den masseføIsomme detektoren.

Diffunderbarheten eller elueringshastigheten for molekyler inneholdende aromatiske ringer som manifistert gjennom deres passasjehastighet gjennom kolonnen 11, avhenger i større grad av antallet av aromatiske ringer i molekylene. Molekyler som har en enkelt aromatisk ring, elueres relativt hurtig, mens molekyler som inneholder to eller flere aromatiske ringer elueres langsommere. Således, ved å kalibrere kolonnen 11 med molekyler inneholdende forskjellige antall av aromatiske ringer, er det mulig å karakterisere eluerte molekyler i overensstemmelse med den tid de har brukt til å passere gjennom kolonnen 11. Kalibrering blir hensiktsmessig bevirket med f.eks. toluen (1 aromatisk ring), antracen (3 kondenserte aromatiske ringer) og koronen (6 kondenserte aromatiske ringer). Kalibreringen kan forårsakes med tilsetning av flerringforbindelser og/eller forskjellige flerringforbindelser.

Ved utførelse av den heri beskrevne femgangsmåte vil vesentlig alle enkelt-aromatiske molekyler eluere innen et tidsforløp som er sammenlignbart med det for toluen, 3-ring-molekyler vil eluere i løpet av et tidsrom som er sammenlignbart med det for antracen etter tidsforløpet for de enkelt-aromatiske molekylene, og 6-aromatiske ringforbindelser vil eluere etter tidsforløpet for antracen i løpet av en tidsperiode som er sammenlignbart med den for koronen. Molekyler som har antall av aromatiske ringer mellom dem for toluen og antracen og mellom antracen og koronen, vil eluere etter

tidsperioder mellom de respektive par av molekyler som benyttes for kalibreringen.

Når vesentlig alle mettede og aromatiske hydrokarbonmolekyler har blitt eluert fra kolonnen 11 av det svake oppløsningsmiddelet, hvilket fremgår fra et fall i UV-absorpsjonen og i brytningsindeksen til praktisk talt deres basisverdier med kun oppløsningsmiddelet, så føres et sterkt oppløsningsmiddel (dvs. et oppløsningsmiddel som har relativt høy polaritet) inn i kolonnen ved hjelp av pumpen 20 ved en progressivt økende hastighet mens det svake oppløsningsmiddelet pumpes av pumpen 19 ved en tilsvarende progressivt reduserende hastighet slik at den totale volumhastighet for oppløsningsmiddel er vesentlig uendret. Etter en valgt tredje tidsperiode er det svake oppløsningsmiddelet helt fraværende, og det eneste oppløsningsmiddelet som passerer til oppstrømsenden av kolonnen 11, er det sterke oppløsningsmiddelet. Det sterke oppløsningsmiddelet har en oppløselighetsparameter i området fra 8,9 til 10,0 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$ og er transparent overfor UV. Et egnet sterkt oppløsningsmiddel må være transparent overfor UV-stråling ved en så lav bølgelengde som mulig for å lette beregning av oscillatorstyrken. Det sterke oppløsningsmiddelet må ha en polaritet mellom vediene for toluen og karbondisulfid, og er hensiktsmessig diklormetan. Diklormetanen kan inneholde en alkohol for å fremme dens evne til å eluere polare molekyler av høyere molekylvekt. Hensiktsmessig er alkoholen 2-propanol, og det sterke oppløsningsmiddelet kan bestå av 90 vol-% diklormetan og 10 vol-% 2-propanol. I en modifikasjon av apparatet på fig. 3 slik det hittil er beskrevet, kan pumpene 19 og 20 benyttes henholdsvis for føring av nevnte svake og sterke oppløsningsmidler, f.eks. cykloheksan og diklormetan (via respektive rør 17 og 18 inn i blandekammeret 16, og det kan være et ytterligere rør 18A for føring av alkoholen eller annet elueringsmateriale av høy polaritet fra en respektiv tredje pumpe (ikke vist) til blandekammeret 16. Den tredje pumpen er fortrinnsvis mikroprosessorstyrt i forhold til pumpene 19 og

20 i overensstemmelse med en forutbestemt sekvens eller program på en måte som er kjent innen teknikken.

Dersom alkoholen eller annet sterkt polart oppløsningsmiddelmodifiserende materiale ikke har blitt innført med det sterke oppløsningsmiddelet i den tredje tidsperioden, så innføres det i løpet av en fjerde tidsperiode (f.eks. på 5 min. eller deromkring). I hvert tilfelle blir alkoholen eller annet sterkt polart oppløsningsmiddelmodifiserende materiale innført i en stadig økende hastighet med en tilsvarende reduserende hastighet for det sterke oppløsningsmiddelet.

Det modifiserte sterke oppløsningsmiddelet blir bare ført inn i kolonnen 11 i en femte tidsperiode for å eluere sterkt polare molekyler fra kolonnen. Elueringen av polare molekyler detekteres av begge detektorer. De polare molekylene i en typisk hydrokarbonprøve som inneholder asfaltener, blir praktisk talt fullstendig eluert i løpet av en femte tidsperiode på ca. 10 min., i overensstemmelse med de relativt hurtige fall i UV-absorpsjon etter 3-10 min. fra den tid da kun sterkt modifisert oppløsningsmiddel pumpes inn i kolonnen.

Når elueringen av polare molekyler er helt fullført, blir det sterke oppløsningsmiddelet progressivt erstattet av det svake oppløsningsmiddelet (dvs. 99,99 vol-% cykloheksan med 0,01 vol-% 2-propanol) i løpet av en sjette tidsperiode. Hensiktsmessig kan den sjette tidsperioden være i området 1-10 min.

Det svake oppløsningsmiddelet kan erstattes ved først å avbryte tilsetningen av alkoholmodifiseringsmiddelet til det sterke oppløsningsmiddelet, og deretter ved progressivt å erstatte det sterke oppløsningsmiddelet med det svake oppløsningsmiddelet. Den neste hydrokarbonprøven kan deretter føres inn i kolonnen fra injiseringsventilen 13 med svakt oppløsningsmiddel.

Det skal nå vises til fig. 4 hvor den øverste kurven 30 viser variasjonen med tid av responsen til materialet som passerer gjennom den masseføIsomme, lysspredende fordampningsdetektoren 23; og den nederste kurven 31 viser variasjonen med tid for UV-oscillatorstyrken til materialet som passerer gjennom UV-detektoren 22.

På abscissen er tiden gitt i 3-sekunders intervaller eller inkrementer (i det følgende betegnet "kanaler" fra tid til tid) fra en nulltid "0" som er 40 kanaler etter at prøven injiseres.

Prøven var 0,4 mg tung arabisk vakuumrest. Oppløsningsmidler ble pumpet av pumpene 19, 20 enten sammen i progressivt forandelige mengdeforhold eller individuelt for å tilveiebringe en konstant oppløsningsmiddelstrømningshastighet gjennom kolonnen 11 på 1,0 ml pr. min.

I det innledende tidsintervallet forut for nulltiden ble kun svakt oppløsningsmiddel passert fra pumpen 19 ved den ovennevnte hastighet på 1,0 ml/min, og lysspredningssignalet og UV-oscillatorstyrken var ved konstante nivåer under dette tidsintervallet. Det svake oppløsningsmiddelet alene ble levert av pumpen 19 gjennom injeksjonsventilen 13 i 7 min., fra tidspunktet for injeksjon av hydrokarbonoljeprøven. Umiddelbart deretter ble det sterke oppløsningsmiddelet progressivt satt inn istedenfor det svake oppløsningsmiddelet ved en jevn hastighet (dvs. lineært over en periode på 2 min.). Det sterke oppløsningsmiddelet alene ble deretter levert av pumpe 19 gjennom injiseringsventilen 20 i en periode på 4,0 min., ved hvilken tid det progressivt ble erstattet over en periode på 0,1 min. med det modifiserte, sterke oppløsningsmiddelet hvis strøm deretter ble opprettholdt i en periode på 12,9 min. I hvert tilfelle oppstår en tidsforsinkelse, fra tidspunktet for passasje gjennom injeksjonsventilen 13, for prøven eller hvert oppløsningsmiddel til å nå kolonnen og passere gjennom den.

Ved nulltidspunktet, 40 kanaler, ble nevnte 0,4 mg prøve av vakuumrest injisert fra prøveinjeksjonsledningen 14 inn i injeksjonsventilen 13. For de første 40 kanalene deretter viste ingen detektor, p.g.a. tidsforsinkelsen, noe avvik fra den stabile basislinjen før prøveinjeksjon. 11 kanaler senere viste lysspredningssignalet som detektert av detektor 23 endringer som omfattet en skarp økning i respons fra basislinjen 32 til et maksimumpunkt (punkt 33) fulgt av en progressiv minsking mot verdien for oppløsningsmiddel alene, avbrutt ved intervaller av en eller flere økninger i respons. Lysspredningssignalet reagerte på elueringen av 40 mikrogram benz(α)antracen som ble inkludert som en indre standard, og indikert ved toppen 34. Elueringen av polare heteroaromatiske forbindelser ble p.g.a. en oppløsningsmiddelendring til diklormetan indikert ved toppen 35, og elueringen av sterkt polare heteroaromatiske forbindelser ble p.g.a. av en endring i oppløsningsmiddel til 90% diklormetan, 10% isopropanol, indikert ved topp 36.

Under henvisning til UV-oscillatorstyrkekurven 31 vil det observeres at en økning av absorptans fra basislinjen begynte ved ca. 15 kanaler, og nådde en topp (punkt 37) ved ca. 24 kanaler. Toppverdien for absorptansen holdt seg i et kort tidsrom, og holdt seg deretter i en høyde over basislinjen, hvilket indikerer at aromatene elueres ved hvert spesielle tidspunkt. Ved punkt 38 er responsen for den indre standard tydelig. Ved 219 kanaler, tilsvarende omtrent tidspunktet for fullstendig erstatning av svakt oppløsningsmiddel med sterkt oppløsningsmiddel i kolonnen, var det en bratt stigning i UV-absorptans som steg til en topp (punkt 39) p.g.a. polare forbindelser, og viste deretter en relativt hurtig nedgang. Den lille ytterligere toppen 40 representerer eluering av sterkt polare forbindelser i det sterke oppløsningsmiddelet.

Da det sterke oppløsningsmiddelet, diklormetan, ble modifisert i kolonnen med nevnte ytterligere 10 vol-% isopropanol, ble den ytterligere toppen observert og registrert. Til slutt returnerte detektorresponsen til en verdi meget nær dens innledende basislinje ved punkt 42, ved hvilken tid dataoppsamling stoppet.

Slektskapsforholdet for variasjonene i lysspredningsrespons og UV-oscillatorstyrke med oppløsningstype, er som følger: Den innledende forandring i lysspredning tilsvarer elueringen av mettede hydrokarboner og en liten andel av aromatiske hydrokarboner. De mettede hydrokarbonene forårsaker toppen ved punkt 33, og nedgangen i lysspredning deretter antyder den relativt fullstendige eluering av mettede stoffer og et tilhørende bidrag fra eluerte aromater. Den relativt plutselige stigning i UV-absorbans som leder til punkt 37, skyldes elueringen av aromatiske hydrokarboner i det svake oppløsningsmiddelet. Aromatiske forbindelser som har progressivt økende antall ringer, som vist delvis av den indre standard, fortsetter å eluere fra kolonnen med svakt oppløsningsmiddel. Den bratte stigning i UV-absorpsjon som begynner kort etter starten på den progressive endring fra svakt til sterkt oppløsningsmiddel, og som kulminerer i toppabsorptansen (punkt 39) etter at sammensetningen av den bevegende fasen har endret seg til bare å være sterkt oppløsningsmiddel, skyldes elueringen av polare forbindelser. Polare forbindelser elueres relativt hurtig og effektivt (i betraktning av deres relativt høye molekylvekter og fysisk-kjemiske egenskaper) av det sterke oppløsningsmiddelet inntil de er vesentlig fullstendig fjernet fra kolonnen.

Elueringen av sterkt polare stoffer, hvilket vises av toppene 40 og 41, leder til fullstendig gjenvinning av oljen som ble injisert i kolonnen.

I løpet av de etterfølgende 34 minutter mens den stasjonære fasen i kolonnen utsettes for ekvilibrering med svakt opp-

løsningsmiddel (dvs. fra 22 min. til 60 min. fra øyeblikket for prøveinnføring), blir de innledende egenskapene til den stasjonære fasen regenerert, og en annen analysecykel kan gjennomføres ved injisering av den neste prøven. Således er den totale cykeltid 60 min. Den totale cykeltiden kan reduseres ved å øke oppløsningsmidlenes strømningshastighet gjennom kolonnen og/eller ved å starte innføringen av nevnte sterke og modifiserte sterke oppløsningsmidler på tidligere tidspunkt.

Mengdeforholdene av hver hydrokarbontype eller komponent i en prøve oppnås ved å omdanne lysspredningsresponsen til en lineær funksjon av total masse, og UV-oscillatorstyrken til en funksjon av massen av aromatisk karbon, som beskrevet heri, og ved å integrere hver over et retensjonstidsintervall. Komponenter defineres ved retensjonstidsintervaller. Således kan mettede stoffer defineres, bestemmes eller anses som de forbindelser som elueres i området mellom 9 og 16 kanaler, enkelt-ringaromater som de forbindelser som eluerer i området fra 16 til 24 kanaler, 2-ringaromater som de som eluerer ved fra 24 til 40 kanaler, 3-ringaromater som de som eluerer ved fra 40 til 75 kanaler, 4-ringaromater som de som eluerer ved fra 75 til 200 kanaler, svake polare komponenter som de som eluerer ved fra 200 til 300 kanaler, og sterke polare komponenter som de som eluerer ved fra 300 til 400 kanaler. Bruken av modellforbindelsene til å definere komponentene er beskrevet heri.

Kvaliteten på en kolonne måles ved kromatografering av en "cocktail" inneholdende toluen, antracen og koronen i cykloheksan. Kolonnen kjøres isokratisk med cykloheksan og 0,01% 2-propanol. Kapasitetsfaktorene er 0,1, 0,5 og 2,0 for toluen, antracen og koronen, respektivt, hvor kapasitetsfaktoren er mengderetensjonsvolumet minus hulromvolum dividert med hulromvolumet til den stasjonære pakningsfasen i kolonnen 11. Man finner at kromatografi av denne blandingen gir en god indikasjon på kolonnens kvalitet. Dersom en

kolonne er forurenset med tilbakeholdte, polare stoffer, eller for sterkt eldet, øker kapasitetsfaktorene. Det finnes også at kolonner fra forskjellige produsenter viser sterkt forskjellige ytelsesevner når det gjelder kapasitetsfaktor og separering, selv om de nominelt alle er NH_2-bundet silisiumdioksyd. En oppsummering av kapasitetsfaktordata for forskjellige kilder av adsorpsjonsmiddel er gitt i tabell IV. Kolonner med kapasitetsfaktorer for koronen større enn 5 ga dårlige separeringer p.g.a. lave utbytter av aromater og polare komponenter.

Tabell IV

Kapasitetsfaktorer R(1) for NH_2-funksjonaliserte silisiumdioksyder

Absorpsjonsmiddel	Toluen	Antracen	Koronen
Merck "Lichrosorb NH_2"	0,1	0,5	2,0
Merck "Lichrosorb NH_2" (eldet)(2)	0,1	0,6	4,3
Merck "Lichroprep NH_2"	0,1	0,7	2,7
DuPont "Zorbax NH_2"(3)	0,35	2,9	> 11
Waters "energianalysekolonne"	0,2	0,9	5,4

Merknader:

(1) R lik $\frac{\text{Retensjonsvolum - hulromvolum}}{\text{Hulromvolum}}$

(2) Eldet kolonne ble kjørt med 50 cykler ved semipreparativ målestokkbelastning (4 mg).

(3) Koroneneluering krevet oppløsningsmiddel av 40% styrke.

Separeringen oppnådd med cyklisk semipreparativ målestokk ved bruk av denne fremgangsmåten viser god selektivitet for mikro-Conradson-karbonrest (MCR), som er et mål for koksdannelsestendensen, og utmerket selektivitet for metalloporfyriner.

I en praktisk test av fremgangsmåten som heri beskrevet, ble Cold Lake-bitumen separert i 65% ikke-polare stoffer (mettede stoffer og aromater) med en MCR-verdi på 2,7 og 37% polare stoffer med en MCR på 34 vekt-%. Hele bitumenmaterialet hadde en MCR på 14,3 vekt-%. Tung arabisk vakumresid ble separert i en ikke-polar fraksjon på 53-58% med en MCR på 9 og en polar fraksjon med utbytte på 43-47% og en MCR på 45-47%. Hele residmaterialet hadde en MCR på 23 vekt-%. Det var ingen metalloporfyriner som kunne detekteres ved synlig spektroskopi (≤ 1 ppm) i de ikke-polare fraksjonene. Disse data viser at de motstandsdyktige komponentene (dvs. materialer som anses for å være skadelige for kvaliteten til en hydrokarbonprøve og/eller som på skadelig måte påvirker dens etterfølgende bruk) blir konsentrert i fraksjonen av polare stoffer, og at et høyt utbytte, selektiv separering av ikke-polare stoffer, og polare stoffer, har blitt oppnådd. Fremgangsmåten tilbakeholder aromater som en funksjon av deres grad av konjugering. I alle analyser som benytter foreliggende fremgangsmåter og apparatur, blir 99+% av de mettede stoffene, aromatene, de polare molekylene og asfaltenfraksjonene gjenvunnet av en relativt kort analysecykel (f.eks. 30 min.). Dette står i motsetning til åpen kolonne slik som de som benyttes ifølge tidligere ASTM D-4003 metoder hvorved prøvegjenvinning er ufullstendig, typisk ca. 95% og hvorved analysen krever relativt store prøver (f.eks. av størrelsesorden på 3 g) og en relativt lang prøvetagningstid (f.eks. ca. 8 timer).

Regenererbarheten av den stasjonære fasen har blitt omfattende demonstrert i praktiske tester. Individuelle kolonner (11) fig 2 har hver blitt benyttet for godt over 100 analytiske cykler med 4 mg ladninger før noe signifikant tap av ytelsesevne har blitt observert. Den heri beskrevne kromatografiske metode og apparatur kan lett tilpasses for å operere automatisk. Den fullstendige analytiske sekvens som beskrevet ved hjelp av ikke-begrensende eksempel under henvisning til fig. 2 og 3 tar 30 min., skjønt den åpenbart kan

ta en forskjellig tid, og innen den totale tid for hver cykel kan operasjonen av pumpene for svakt og sterkt oppløsningsmiddel, timingen av injeksjonen av oljeprøven og registreringen av UV-absorpsjonsdata (og massedetektordata, om nødvendig) alle styres ved automatisk sekvenseringsutstyr. Siden slik automatisk sekvenseringsutstyr er velkjent innen teknikken og lett tilgjengelig fra kommersielle produsenter, og siden det dessuten ikke danner en direkte del av oppfinnelsen, men bare en konvensjonell utstyrsanordning, vil det ikke gis noen beskrivelse heri i denne forbindelse.

Den heri beskrevne kromatografiske metode og apparatur kan anvendes for bedømmelse av en hydrokarbonblanding eller i styringen eller optimaliseringen av prosesser for raffinering eller kvalitetsforbedring av en hydrokarbontilførsel, f.eks. i fraksjonert destillasjon av hydrokarbontilførsler, i fremstillingen av tilførsler for katalytisk krakking, hvor minst en del av tilførselen underkastes katalytisk hydrogenering for å redusere dens motstandsdyktige natur, og i oppløsningsmiddelraffinering (f.eks. deasfaltering) av hydrokarbonblandinger, bl.a.

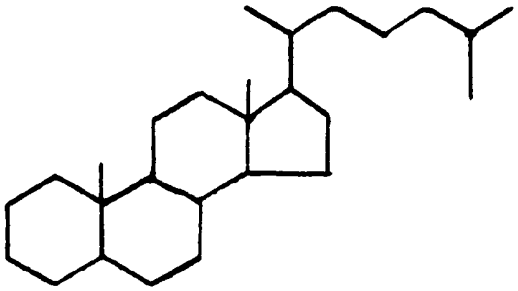
Responsen i den masseføIsomme detektoren vil typisk starte før absorpsjonen av UV detekteres, fordi de ikke-UV-absorberende mettede stoffene blir holdt mindre tilbake av de stasjonære fasene i systemet enn de aromatiske og polare funksjonalitetene. Massedetektorresponsen vil ha tilbøyelighet til å overlappe tidsintervallet for UV-absorpsjonen ettersom noen aromatiske hydrokarbonmolekyler passerer gjennom UV-detektoren samtidig som forskjellige molekyler passerer gjennom den masseføIsomme detektoren.

Elueringshastigheten for molekyler inneholdende aromatiske ringer gjennom en stasjonær fase er avhengig av typen av overflatefunksjonaliteten, antallet av kondenserte aromatiske ringer, og oppløsningsmiddelstyrken.

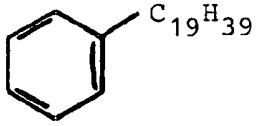
Under operasjonen av den heri beskrevne fremgangsmåte benyttes modellforbindelser (kfr tabell V) for å identifisere fraksjoneringstemperaturene mellom fraksjoner. Vesentlig alle de mettede stoffene elueres i løpet av et tidsforløp som starter ved en tid tilsvarende retensjonen av kolestan inntil den for nonadecylbenzen som signalerer begynnelsen av monoaromatene. Delingen mellom 1- og 2-ringaromater oppstår ved retensjonen tilsvarende retensjonen av dodekahydrotrifenylen, mens den for 2/3-ringdelingen forekommer ved punktet for azenaftylen. Vesentlig alle 3-ringaromatene finnes i tidsintervallet mellom acenaftylen og punktet der fenantren fjernes fra kolonnen, men fluoranten forblir i kolonnen. 4-ringforbindelsene eluerer deretter inntil chrysen har kommet ut av kolonnen. Materialer som holdes tilbake etter chrysen, startende med 5-ringaromater slik som perylen, er klassifisert som polare stoffer.

I det følgende refererer "pumpe" til enten en kombinasjon tre individuelle pumper eller en enkelt pumpe utstyrt med tre proporsjoneringsventiler slik at oppløsningsmiddelprogrammering kan oppnås.

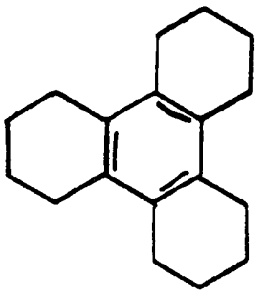
Tabell V



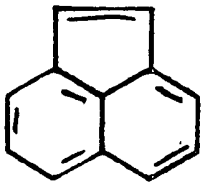
Cholestan



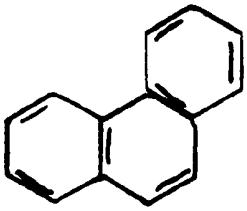
Nonadecylbenzen



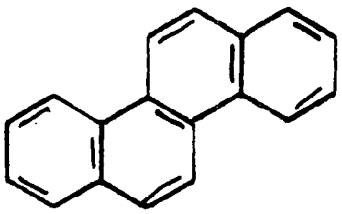
Dodecanhydrodifenylen



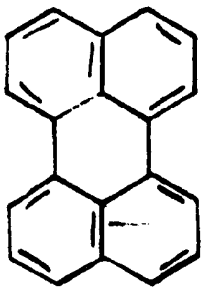
Acenaftylen



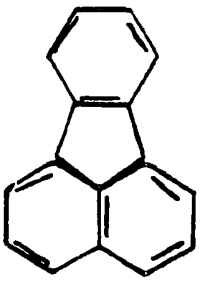
Fenantren



Chrysen



Perylen



Fluoranten

Sammenligningseksempel

I artikkelen i J. Chromatography (1981) 206, 289-300, beskriver C. Bollett et al. en høyytelse-væskekromatografiteknikk som angis å være i stand til å analysere en vakuumrest (kokeområde over 535°C) for mettede stoffer, aromater og polare forbindelser. Teknikken anvender to metoder. I den første metoden blir mettede stoffer separert fra aromater og polare forbindelser ved bruk av en stasjonær fase av 10 mikrometer silisiumdioksydbundet alkylamin i en kolonne av en lengde på 20 cm og en indre diameter på 4,8 mm. Den mobile fasen som ble benyttet, var n-heksan, og det angis at for asfaltenholdige prøver så burde cykloheksan benyttes som den mobile fasen for å unngå utfelling av asfaltener. Artikkelen angir ikke at det er fullstendig gjenvinning av prøven i elueringsmiddelet, men artikkelen kan tolkes til å innebære at det faktisk er 100% prøvegjenvinning.

Ifølge den andre metoden til Bollett et al. hvori separering av mettede forbindelser sammen med aromatiske forbindelser fra polare forbindelser utføres under anvendelse av et mer polart oppløsningsmiddel, ble en kromatografisk kolonne pakket med Merck Lichrosorb-NH_2 funksjonalisert silisiumdioksyd likevektsinnstilt med et oppløsningsmiddel omfattende 85% cykloheksan og 15% kloroform ved en strømningshastighet på 2,0 ml/min. 120 mikrogram av en arabisk tung vakuumdestillasjonsrest (510°C+) ble injisert i kolonnen i 20 mikroliter cykloheksanoppløsning. Deteksjon ble foretatt ved overvåking av UV-absorptans ved 254, 280 og 330 nm. Det kromatrogram som ble utviklet (ved 280 nm) er vist på fig. 4a og indikerer fortynningen av mettede stoffer og aromater. Strømmen ble deretter reversert (tilbakestrøm). Polare forbindelser ble eluert i løpet av de neste 10 min. ved hvilken tid det ble oppnådd en stabil basislinje. Dette er vist på fig. 4B (UV-absorptans overvåket ved 280 nm). En skarp topp som rapportert av Bollett et al. ble ikke funnet. Dette avsluttet Bollett et al.-analysen.

Metoden som beskrives av Bollett et al. ble sammenlignet med den heri beskrevne fremgangsmåte og, som det vil fremgå fra de følgende resultater, etterlater Bollett et al.-metoden en betydelig mengde av prøvemateriale, hovedsakelig polare forbindelser, i kolonnen, mens 100% utvinning (eller vesentlig 100% utvinning) oppnås ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte.

For å vise at gjenvinning av polare stoffer var ufullstendig, og som et eksempel på en måte å utføre foreliggende fremgangsmåte på, ble strømmen reversert til dens normale (fremoverrettede) retning og et oppløsningsmiddel av 90% diklormetan og 10% isopropanol ble innført i en oppløsningsmiddelgradient i løpet av 10 min. Absorptansen ble målt i 20 min., og i løpet av denne tiden viste det seg en ytterligere topp p.g.a. sterkt tilbakeholdte polare stoffer ved ca. 8 min. (fig. 4) som viser absorptansen ved 280 nm.

Bollett et al.-metoden etterlater således noe av det polare materialet i kolonnen. Absorptansen i hver av figurene 5A til 5C ble integrert over tid for å oppnå et mål på hvor mye materiale som ble fjernet fra kolonnen i hvert trinn. Resultatene er:

	Normalisert areal (%)
- Fremoverrettet strm cykloheksan: kloroform (85:15)	
- Elueringsmiddel: Mettede forbindelser og aromater	79,5
- Tilbakestrøm cykloheksan: kloroform (85:15)	
- Elueringsmiddel: Polare forbindelser	8,4
- Fremoverrettet strøm diklormetan: Isopropanol)90:10)	
- Elueringsmiddel: Ytterligere polare forbindelsert	12,1

Mengden av materiale som Bollett et al.-metoden etterlater på kolonnen, er ca. 12% av vakuumrestprøven. Dette skaper flere problemer som unngås eller overvinnes ved den heri beskrevne fremgangsmåte, nemlig:

- Matrialet som etterlates på kolonnen, blir ikke fullstendig gjort regnskap for i sammensetningsanalysen.

- Materialet som etterlates på kolonnen, skaper adsorberende steder for etterfølgende analyse, hvilket gir ureproduserbare resultater.

- Materialet som etterlates på kolonnen, kan til slutt blokkere strømmen og forårsake høyt motttrykk og driftsstans.

For å oppnå god utvinning fra resterende oljer fra en HPLC-kolonne, så må det faste adsorberende materiale funksjonaliseres for å skjerme de uorganiske oksydene og hydroksylene. Det sluttlige eluerende oppløsningsmiddel må utvise oppløselighet for asfaltener og ha en hydrogenbindingsfunksjonalitet og/eller annen sterkt polar funksjonalitet for å nøytralisere adsorpsjonsmiddelets overflatepolaritet. Den foretrukne kombinasjon er å benytte primæramin-funksjonalisert silisiumdioksyd som adsorpsjonsmiddel og en blanding av diklormetan og isopropanol, hvor isopropanolen er til stede ved volumkonsentrasjoner i området 1-50%, mest foretrukket 10%, som det sluttlige oppløsningsmiddelet i elueringen av oljen. Dette oppløsningsmiddelet kan innføres enten i fremoverrettet strøm eller tilbakestrøm. Det er oppløselighet- og polaritetsaspektene ved oppløsningsmiddelet som er viktige, ikke strømningsretningen.

I en modifikasjon av separeringen benyttes et system av tre pumper. Den første pumpen leverer cykloheksan, den andre

diklormetan, og den tredje isopropanol. Leveringshastighetene varieres i tid. Cykloheksan anvendes for å eluere mettede forbindelser fulgt av aromater, svakt polare forbindelser og elueres deretter med diklormetan, og til slutt blir sterkt polare molekyler eluert med 10% isopropanol i diklormetan. Det nøyaktige program for oppløsningsmiddelsammensetning er ikke kritisk for oppnåelse av informasjon fordi komponentoppgaver kan varieres. Det er viktig å øke oppløselighetsparameteren til oppløsningsmiddelet etter hvert som kromatografien forløper slik at oljekomponenter av suksessivt økende oppløselighetsparameter kan desorberes og måles. Oppløselighetsparameteren til oppløsningsmiddelet blir fortrinnsvis øket progressivt istedenfor som en trinnendring. En trinnendring kan imidlertid benyttes, og omfattes av foreliggende oppfinnelses.

Det særpreg å være i stand til på nøyaktig måte å analysere rester, er blant de mer viktige fordeler som den heri beskrevne fremgangsmåte gir i forhold til den tidligere teknikk. Det er imidlertid flere andre fordeler ved foreliggende fremgangsmåte i forhold til teknikken i Bollet et al., nemlig:

- Bare en ett-trinns metode benyttes istedefor to metoder, hvilket gjør foreliggende fremgangsmåte enklere.

- Aromatene separeres ifølge deres antall av kondenserte aromatiske ringer og gir således ytterligere komposisjonell informasjon.

- Nye deteksjonsprogram som beskrevet heri tillater kvantifisering av oljekomponenter uten behov for oppnåelse av responsfaktorer for hver forbindelsestype.

Ifølge et annet aspekt ved oppfinnelsen tilveiebringes en fremgangsmåte for raffinering eller kvalitetsforbedring av en

petroleumhydrokarbontilførsel og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at prøver av hydrokarbonolje som er fremstilt i prosessen, hver analyseres kromatografisk ved en fremgangsmåte som definert i medfølgende krav 1 og omtalt ovenfor for å bestemme det tilstedeværende nivå av minst en komponent i oljen, og ved at operasjonen av prosessen styres i avhengighet av det bestemte tilstedeværende nivå av nevnte minst ene komponent.

Vanligvis, men ikke nødvendigvis, er reguleringen av operasjonen av prosessen slik at den motsetter seg noen stigning i verdi av tilstedeværende nivå av nevnte minst ene komponent over en forutbestemt verdi.

Ifølge en foretrukken anvendelse bedømmes kvaliteten av en hydrokarbonblanding ved analyse av minst en prøve av hydrokarbonblandingen ved hjelp av foreliggende kromatografiske metode og derved bestemmelse av mengdeforholdene av forbindelser valgt fra minst en av følgende grupper: Mettede forbindelser, aromater, polynukleære aromater, polare forbindelser, asfaltener og en blanding omfattende minst to av de nevnte. Hydrokarbonblandingen kan være et råmateriale for en raffineringsprosess eller en intermediær behandlet olje mellom to raffineringstrinn. Bedømmelsen som foretas på denne måten gjør det mulig at raffineringsprosessen eller -prosessene kan justeres etter behov (innen deres tillatelige operasjonsgrenser) for dannelse av et produkt og/eller intermediært produkt som har en sammensetning som passer eller er en nær tilnærming til den optimale spesifikasjon for produktet og/eller det intermediære produkt.

I en anvendelse kan raffinering eller kvalitetsforbedring av en petroleumhydrokarbontilførsel inneholdende asfalteniske materialer foretas ved at tilførselen føres til en fraksjoneringsenhet som har en temperatur- og trykkgradient derover for separering i komponenter i overensstemmelse med dens kokeområder, hvor komponentene blir utvunnet fra respektive

områder av fraksjoneringsenheten og inkluderer en gassoljekomponent som koker i et gassoljekokeområde, hvilken komponent utvinnes fra et gassoljeutvinningsområde i enheten, hvorved adskilte prøver av gassoljefraksjon tas fra den utvunnede gassoljefraksjonen ved intervaller, og hver analyseres ved den heri beskrevne fremgangsmåte, og hvorved et signal som er representativt for mengden av asfaltenisk materiale som er til stede i hver prøve, utvikles og anvendes for å modulere operasjonen av fraksjoneringsenheten slik at mengden av polar komponent i gassoljekomponenten holdes under en forutbestemt mengde.

I en annen anvendelse kan raffinering eller kvalitetsforbedring av en petroleumhydrokarbontilførsel (f.eks. som koker i gassoljekokeområdet) foretas ved at tilførselen føres til en katalytisk krakkingsenhet og omdannes til krakkede produkter inkludert kvalitetsforbedrede hydrokarbonmaterialer, hvorved adskilte prøver av tilførselen som passerer til den katalytiske krakkingsenheten, tas ved intervaller, og hver analyseres ved den heri beskrevne fremgangsmåte, og et signal som er representativt for mengden av polare komponenter og aromatiske komponenter som har minst tre ringer ("3+-ringaromater") utvikles, og tilførselen blir enten blandet med en tilførsel av høyere kvalitet eller utsatt for en katalytisk hydrogeneringsbehandling, eller begge blir blandet og katalytisk hydrogenert dersom og/eller når nevnte signal tilsvarer mengder av 3+-ringaromatiske komponenter og polare komponenter i overskudd av forutbestemte mengder, idet blandingsmengden og/eller intensiteten av nevnte katalytiske hydrogeneringsbehandling økes og minskes med respektive økninger og minskninger i størrelsen av nevnte signal.

I ytterligere en anvendelse kan raffinering og kvalitetsforbedring av en petroleumhydrokarbontilførsel inneholdende uønskede forurensende komponenter valgt fra asfalteniske materialer, aromatiske komponenter inneholdende minst tre konjugerte aromatiske ringer ("3+-aromater"), polare

komponenter og blandinger av minst to av nevnte forurensende komponenter, foretas ved blanding av en strøm av hydrokarbontilførselen med en strøm av et selektivt raffineringsmiddel ved valgte raffineringsbetingelser og separat utvinning fra den resulterende blanding av (i) en hydrokarbonraffinatstrøm som har et redusert innhold av polare komponenter og aromatiske komponenter; og (ii) en strøm av en blanding inneholdende oppløsningsmiddel og minst en av nevnte forurensende komponenter, hvor adskilte prøver av raffinatstrømmen tas ved intervaller, og hver analyseres ved hjelp av den heri beskrevne fremgangsmåte, og hvor et signal som er representativt for mengden av forurensende komponent utledes, idet signalet anvendes direkte eller indirekte for å variere eller regulere nevnte raffineringsbetingelser for derved å holde mengden av forurensende komponent i raffinatet under en valgt mengde.

I hver av raffinerings- eller kvalitetsforbedringsprosessene som nevnt ovenfor (dvs. destillasjon, oppløsningsmiddelraffinering og katalytisk krakking eller forkoksing), kan foreliggende kromatografiske metode og -apparatur anvendes for å detektere uakseptable nivåer av en spesiell type hydrokarbon ellr annet materiale, og ved slik detektering blir et signal utledet eller produsert, og fra dette kan prosessoperasjonen og/eller et trinn som er forbundet med prosessen, moduleres for å redusere nivået av uønsket hydrokarbon eller annet materiale til under det uakseptable nivå. Således, under henvisning til hver av de ovennevnte prosesser i rekkefølge, så er følgende hovedmål og den måte på hvilken de oppnås ifølge oppfinnelsen.

1. Destillasjon

I destillassjonen av hydrokarbontilførsler inneholdende asfaltenisk materiale (i det følgende betegnet "asfaltener" for korthets skyld), kan en rekke faktorer lede til en for

stor mengde av medfølging eller overføring av asfaltener inn i destillatfraksjonene, spesielt gassoljefraksjonene. Slike faktorer innbefatter, men er ikke begrenset til, for høye splittedamphastigheter; for høy varmeinngang til bunn-resirkuleringsstrømmene; for høy tilførselshastighet.

Siden tilstedeværelsen av for mye asfaltener i et destillat vanligvis er skadelig for kvaliteten av destillatet og/eller dets etterfølgende bruk, representerer anvendelsen av foreliggende apparatur og fremgangsmåte for å detektere for store mengder asfaltener et viktig fremskritt når det gjelder optimalisering av operasjonen av en destillasjonskolonne.

Ifølge dette aspektet injiseres 0,4 mg prøver av gassolje fra destillasjonskolonnen ved en egnet standardisert temperatur (f.eks. 25°C) via ventilen 13 inn i apparaturen på fig. 3 og underkastes den kromatografiske analysen som er beskrevet under henvisning til figurene 3 og 4. Asfaltenene er sterkt polare, og deres konsentrasjon i gassoljeprøven kan lett bestemmes fra arealet under kurven for UV-oscillatorstyrke under eluering med det sterke oppløsningsmiddelet (f.eks. mellom punktene 38 og 42 på fig. 4). Arealet under kurven for UV-oscillatorstyrke bestemmes ifølge hvilke som helst av de velkjente konvensjonelle teknikkene for å gjøre dette, og når arealet er større enn et akseptabelt areal, kan et hvilket som helst ene eller flere av de kjente hjelpemidler for å redusere asfaltenmedrivningen i destillasjonstårnet, benyttes. Siden det vanligvis ikke er ønskelig å redusere tilførselshastigheten til tårnet, er den metode som kan benyttes, først å redusere hastigheten på splittedampen. Reduksjonen i varmeinntak til tårnet kan kompenseres for ved å øke destillasjonsrest-tilbakeløpstemperaturen istedenfor tilførselstemperaturen for å regulere asfaltenoverføring, slik fagfolk på området er kjent med. Regulering av driften av destillasjonstårnet i overensstemmelse med asfaltenene som bestemt ved den heri beskrevne kromatografiske metode kan bevirkes ved manuell justering, ved operative metoder basert

på kromatografens ytelse, eller automatisk, også basert på kromatografytelsen.

2. Oppløsningsmiddelraffinering

Ved oppløsningsmiddelraffinering blir et råmateriale bragt i intim kontakt med et oppløsningsmiddel som har en selektiv oppløsningsevne eller affinitet for en spesiell type materiale i tilførselen, og den resulterende oppløsning separeres fra det gjenværende raffinat. Ved oppløsningsmiddelavasfaltering blir en tilførsel inneholdende asfalteniske materialer, i det følgende betegnet asfaltener for korthets skyld, blandet med et kortkjedet n-paraffin, slik som n-propan, som er fullstendig blandbart med ikke-asfaltener, men ublandbart med asfaltener, hvorved sistnevnte danner en annen, tyngre fase, og kan fjernes ved egnede separeringsteknikker, f.eks. dekantering. Dersom avasfalteringsoperasjonen foretas ved en altfor høy hastighet for at separeringen av asfaltenen fra oppløsningsmiddeloljeoppløsningen skal inntreffe i den tilgjengelige apparaturen, vil asfalten medrives inn i den ellers avasfalterte oppløsning.

For å overvåke asfalteninnholdet i den avasfalterte oppløsning blir en prøve av sistnevnte ført ved en egnet standard temperatur inn i kromatografisk utstyr av den type som er beskrevet under henvisning til fig. 3 og arealet under UV-oscillatorstyrkekurven under eluering med sterkt oppløsningsmidddel (tilsvarende arealet under kurve 31 fra punktene 38 til 40 på fig. 4) bestemmes ved hjelp av hvilke som helst av de kjente teknikkene. Dersom arealet er større enn arealet som er representativt for en akseptabel mengde av medrevne asfaltener, blir tilførselshastigheten redusert enten ved manuell inngripen eller automatisk inntil et akseptabelt asfalten-medrivningsnivå er oppnådd.

3. Fremstilling av katalytiske krakkertilførsler (og/eller kvalitetsforbedring av gassolje)

Katalytiske krakkerråmaterialer spesielt, og gassoljer generelt, har tilbøyelighet til å inneholde andeler av molekyler som inneholder en eller flere aromatiske ringer og også polare molekyler. De fleraromatiske molekylene har tilbøyelighet til å motsette seg krakking under deres passasje gjennom en katalytisk krakkingsenhet, og har derfor tendens til å bli konsentrert i de krakkede produktene, mens polare molekyler har tendens til å dekomponere under krakking til dannelse av relativt store karbonholdige avsetninger på katalysatoren, og derved forrige sistnevntes katalytiske aktivitet. Dessuten har gassolje og andre fraksjoner inneholdende flerring-aromatiske strukturer, tendens til å produsere røk ved forbrenning og, i det minste i forbindelse med sistnevnte betraktning, er det ønskelig å være i stand til å regulere nivåene av fleraromatiske molekyler og polare molekyler i gassoljer og andre hydrokarbonfraksjoner.

En metode ved hvilken konsentrasjonen av asfaltener, harpikser og fleraromatiske ringmolekyler i en destillatfraksjon slik som gassolje kan reguleres for å styre fraksjoneringstemperaturen til fraksjonen under destillasjon og fremgangsmåten for å gjøre dette, har allerede vært beskrevet heri i forbindelse med destillasjon. Når konsentrasjonen av asfaltener og fleraromatisk ringmolekyler i en destillatfraksjon fra en destillasjonsenhet finnes å være i overskudd av en ønsket maksimum konsentrasjon ved bruk av den kromatografiske apparaturen og fremgangsmåten som beskrevet heri, blir signaler som er representative for UV-absorpsjonsegenskapene til asfaltenene og de fleraromatiske ringmolekylene og som er betegnende for overskuddskonsentrasjonene derav, utledet og benyttet for å styre operasjonen av destillasjonsenheten inntil konsentrasjonen av slike molekyler er redusert til et akseptabelt nivå i destillatfraksjonen.

I sammenheng med katalytisk krakking er en metode for å redusere tilbøyeligheten til aromatiske molekyler (inkludert fleraromatiske molekyler) til å bli konsentrert i de krakkede produktene og hydrogenere dem fordi de resulterende naftene-iske strukturene (dvs. cykloparaffiniske strukturer) krakker relativt lett. Hydrogenering har også tilbøyelighet til å redusere konsentrasjonen av polare forbindelser. Hydrogeneringen fremmes ved hjelp av en egnet hydrogeneringskatalysator, f.eks. en kombinasjon av metaller fra grupper VI og VII i det periodiske system (f.eks. Mo og Co) på en lite sur bærer slik som aluminiumoksyd.

I relativ forstand er hydrogen en relativt kostbar vare, og det er derfor meget ønskelig ut fra et økonomisk sysnspunkt å hydrogenere bare den valgte andel av hydrokarbonmateriale hvis hydrogenering vil resultere i produksjon av krakkede produkter av en akseptabel kvalitet. Den andel som hydrogeneres, kan velges ved å omdirigere den ønskede andel til en hydrogeneringsenhet eller føre hele tilførselen gjennom hydrogeneringsenheten og variere hydrogeneringsbetingelsene til å bevirke det ønskede hydrogeneringsomfang, eller ved en kombinasjon av begge de nevnte metoder i passende grad. Generelt resulterer den katalytiske hydrogenbehandling av fleraromatiske molekyler i hydrogeneringen av kun en av de aromatiske ringene i molekylene pr. hydrogenbehandling av gangen. Den hydrogenerte ringen blir krakket ved passasje gjennom den katalytiske krakkeren og det resulterende molekylet med en aromatisk ring mindre, kan ytterligere hydrogeneres for å lette krakkingen av en ytterligere mettet aromatisk ring ved hver etterfølgende passasje gjennom den katalytiske krakkeren inntil innholdet av motstandsdyktige aromatiske molekyler i de krakkede produktene er redusert til et akseptabelt nivå.

Katalytisk hydrogenering av polare molekyler blir også utført i den grad som er nødvendig for å forbedre kvaliteten på

hydrokarbonfraksjonen til et nivå som er egnet for dens etterfølgende bruk, f.eks. i katalytisk krakking.

Ved bruk av eksempel skal det nå vises til fig. 6 som i et kjemiteknisk flytdiagram viser hovedtrekkene til en katalytisk hydrogenbehandlingsenhet 50 for prosesskontroll. I dette eksempelet gjelder enheten for forbedring av kvaliteten på et katalytisk krakkerråmateriale, men det vil forstås av fagfolk på området at den kan benyttes for å forbedre kvaliteten på råmaterialer for andre formål.

Den ubehandlede tilførselen (f.eks. en gassoljefraksjon fra et vakuumdestillasjonstårn) føres via ledningen 51 til et prøvetagningspunkt 52 ved hvilket hovedstrømmen passerer via ledningen 53 til et katalytisk hydrogeneringsanlegg, i det følgende betegnet hydrogenbehandler 54. Alternativt kan produkt som forlater hydrogenbehandleren 54 via ledningen 59, som leder til en katalytisk krakkingsenhet (ikke vist) via ledningen 60, utsettes for prøvetagning via ledningen 57 og ventilen 56.

En automatisk høyytelse-væskekromatografisk analyse- og styringsenhet 61, som omfatter apparatur av den heri beskrevne type med spesiell henvisning til fig. 3, analyserer prøvene av ubehandlet tilførsel fra ledningen 55 eller behandlet tilførsel fra ledningen 57, og regulerer operasjonen av hydrogenbehandlingsenheten 50 slik at tilførselen i ledningen 60 har en akseptabel kvalitet. Benyttede prøver fjernes via ledningen 62.

HPLC-enheten 61 har en regulerende innvirkning på i det minste følgende (bl.a.):

(a) Strømningshastigheten for tilførselen gjennom hydrogenbehandleren og derved oppholdstiden eller romhastigheten;

(b) forholdet for hydrogen til tilførsel i hydrogenbehandleren 54 som bestemt ved hjelp av en hydrogenreguleringsenhet 63. Som allerede angitt tidligere er hydrogen relativt dyrt, og en økonomisk balanse blir fortrinnsvis funnet ved å sammenligne prisen på hydrogenanvendelse med den forøkede verdien av hydrogenert råmateriale. Hydrogenstyringsenheten 63 spiller en rolle i oppnåelsen av denne økonomiske balanse;

(c) operasjonstemperaturene for hydrogenbehandleren 54 som bestemt av en temperaturstyringsenhet 64. Høyere operasjonstemperaturer øker fjerningen av heteroatomer (slik som nitrogen) i polare molekyler som har tendens til å redusere aktiviteten til den katalytiske krakkingsenheten mens lavere operasjonstemperaturer øker metningen av aromatiske ringer i molekyler som inneholder disse. En økonomisk balanse må finnes mellom verdien av et behandlet råmateriale med redusert innhold av polare molekyler og verdien av det behandlede råmateriale med et lavere innhold av mettede aromatiske ringer. Temperaturstyringsenheten 64 spiller en rolle når det gjelder oppnåelsen av denne totale balanse.

Innstillingene for hver av tilførselshastighetene, hydrogenstyringsenheten 63 og temperaturstyringsenheten 64 kan hver justeres ved manuell operasjon eller ved automatisk operasjon eller ved en kombinasjon av manuell og automatisk operasjon. Når den automatiske reguleringen av en eller flere innstillinger benyttes, kan reguleringen foretas ved hjelp av en datamaskin (ikke vist) av konvensjonell type. Egnede programmer for en datastyringsenhet for å styre en del av eller alle operasjonene til enheten 50 kan utledes ved hjelp av en hvilken som helst kompetent programmerer. Hverken datastyringsenheten eller software vil derfor bli beskrevet

fordi begge deler faller innenfor teknikkens stand, og ingen av dem er direkte relevant for foreliggende oppfinnelse som heri definert.

Operasjonen av den katalytiske hydrogenbehandlingsenheten 50 skal nå beskrives under spesiell henvisning til fremstilling av et kvalitetsforbedret katalytisk krakkingsråmateriale fra en tilførsel oppnådd fra et vakuumdestillasjonstårn (ikke vist).

Råtilførselen i ledning 51 blir innledningsvis ført, i det minste i en større andel, via ledningen 53 til hydrogenbehandleren, og deretter via ledningen 59 til den katalytiske krakker-tilførselsledningen 60. Prøver av tilførselen i ledningen 55 og produktet i ledningen 57 føres periodisk (f.eks. en gang hvert 60. minutt) og vekselvis til HPLC-enheten 61 og analyseres der for mettede forbindelser, mono- og fleraromatiske ringmolekyler og polare molekyler (hvor de sistnevnte vil inneholde heteroatomer slik som nitrogen og oksygen). Analysen ved hjelp av HPLC-enheten 61 bevirkes på den heri beskrevne måte generelt, og også spesielt under henvisning til figurene 3 og 4. Fra analysen i enheten 61 utledes signaler i signalledninger 67 og 68, som er representative for sammensetningen av råtilførselen.

Informasjon om tilførselen kan benyttes i en "fremoverrettet tilførsel"-styringsforstand til å opprette de best anslåtte betingelser for strømningshastighet, temperatur og hydrogentrykk i hydrogenbehandleren.

Dersom produktet i ledningen 59 har et uakseptabelt høyt innhold av aromatiske flerringmolekyler og polare molekyler, så opererer hydrogenstyringsenheten 43 til å øke partialtrykket for hydrogen og forholdet for hydrogen til råtilførsel i hydrogenbehandleren 54 som utsettes for programmerte kostnadsbegrensende signaler til enheten 63 tilveiebragt fra datastyringsenheten via signalledningen 69.

Den normale innstilling av temperaturstyringsenheten 64 er den som passer for metningen av aromatiske kjerner, dvs. en relativt lav hydrogenbehandlingstemperatur i området fra ca. 300 til 510°C. Den normale innstilling er imidlertid underkastet modulasjon av signaler fra datastyringsenheten som når temperaturstyringsenheten 64 via signalledningen 70 for derved å øke hydrogenbehandlingstemperaturen for å redusere heteroatominnholdet (dvs. innholdet av polare molekyler) i råtilførselen til et akseptabelt nivå som står i et rimelig forhold til et akseptabelt metningsnivå av aromatiske ringer i råtilførselen.

Innstillingen av ventilen 56 kan varieres ved inngripen av mennesker eller ved et signal fra datastyringsenheten (signalledning 71) til strømmen og frekvensen ved hvilken den analyseres.

Noen ytterligere illustrasjoner av foreliggende fremgangsmåte gis i de nedenstående eksempler.

Eksempel 1

Fremstilling av smøreoljeråmateriale

Formålet ved fremstilling av smøreoljeråmateriale er å separere molekyler fra et råmateriale som har gode smørende egenskaper, hovedsakelig innbefattende en høy viskositetsindeks. Mettede hydrokarboner og aromater som ikke har mer enn en ring, er mest ønsket. To av de viktige trinnene i fremstillingen av et tungt smøreoljeråmateriale av kjent type slik som lys smøreolje er: avasfaltering av en vakuumresid med propan for fremstilling av en avasfaltert olje, og ekstraksjon av aromatene som har kondenserte ringer og harpikser fra den avasfalterte oljen med et polart oppløsnings-

middel slik som fenol for fremstilling av et raffinat. Asfalten som fremstilles i det første trinnet og det aromatrike ekstraktet fremstilt i det andre, er biprodukter som har andre anvendelser. HPLC-teknikker som heri beskrevet, anvendes for å overvåke molekylsammensetningen til hver strøm og for å regulere prosessbetingelsene for oppnåelse av det høyeste utbytte av raffinat innenfor kvalitetsspesifikasjoner som er basert på molekylsammensetning.

Prøver av hver prosesstrøm ble oppnådd og analysert ifølge beskrivelsen av figurene 3 og 4. Den lysspredende fordampningsdetektoren ble benyttet. Det ble linearisert i overensstemmelse med ligninger (2) og (3) ovenfor ved måling av dens topprespons til kjente konsentrasjoner av en vakuumgassolje. Det integrerte nivået for hver komponent, hvis retensjonstidsgrenser er definert ved hjelp av modellkomponenter, er gitt uttrykt som vekt-% av total prøve i tabell VI.

Observasjoner av nevnte data foreslår prosessmodifikasjoner som vil være åpenbare for fagfolk på området for fremstilling av smøreoljeråmateriale. Den kasserte asfaltstrømmen fra avasfalteringstrinnet inneholder 15,7% mettede forbindelser. Noen av eller alle disse kan innbefattes i den avasfalterte oljen ved å senke temperaturen eller øke behandlingsforholdet (dvs. forholdet for oppløsningsmiddel til tilførselsmateriale) i avasfalteringsanordningen. Den avasfalterte oljen inneholder mengder av 3- og 4-ringaromater som er under deteksjonsgrensen, men som er konsentrert i ekstraktet. Ekstraksjonstrinnet var effektivt for fjerning av 2-, 3- og 4-ringaromatene fra raffinatet, men det var en spormengde av harpikser (polare forbindelser) som gjensto, og noen mettede forbindelser ble også fjernet. Selektiviteten for denne separeringen kunne forbedres ved f.eks. å øke behandlingsforholdet. Det antas at prosessendringer foretas ved balansering av omkostningene for å foreta endringen mot nyttevirkningene i forbedret produktkvalitet eller kvantitet.

Tabell VI

Molekylsammensetning for smøreoljematerialer (%)

	Resid	Asfalt	Avasfaltert olje	Ekstrakt	Raffinat
Mettede forbindelser	30,0	15,7	60,5	19,1	75,2
Aromater 1	19,4	14,6	28,8	34,5	22,6
Aromater 2	7,8	7,7	5,8	17,4	0,0
Aromater 3	2,9	5,7	0,0	10,1	0,0
Aromater 4	2,2	4,9	0,0	8,1	0,0
Polare forbindelser	37,8	51,4	2,7	8,9	0,5

Eksempel 2

Fremstilling av katalysatorkrakkingsråmaterialer

En tung vakuumgassolje og en tung koksgassolje fremstilles ved vakuumdestillasjon og en fluidforkoksningsprosess, respektivt. Disse strømmene finnes å ha for høyt innhold av svovel, nitrogen, 3+-ringaromater og polare forbindelser for effektiv katalysatorkrakking. De blir derfor blandet og underkastet en hydrogenbehandlingsprosess hvorved de føres gjennom to reaktorer i serie. Begge reaktorer er ladet med en kommersiell hydrogenbehandlingskatalysator av Co-Mo på aluminiumoksyd. Tilførselen sammenblandes med hydrogengass ved et partialtrykk på 8278 KPa og den gjennomsnittlige sjikttemperaturen er 373,9°C. Oppholdstiden er ca. 22 min. i hver reaktor.

Tilførselens molekylsammensetning sammenlignes med produktet fra den første reaktoren og den andre reaktoren i serien ved hjelp av HPLC-metoden ifølge oppfinnelsen. Separeringen bevirkes ved hjelp av fremgangsmåten som er beskrevet under

henvisning til figurene 3 og 4. Detektoren er et UV-diodearray-spektrofotometer. Den integrerte oscillatorstyrken beregnes som i ligning (1) ovenfor og omdannes til vektprosent av aromatisk karbon ved korrelasjon ved hjelp av fig. 1. Sammensetningen til hver strøm er gitt i tabell 4. Det er tydelig at tilførselsmaterialet kvalitetsforbedres over hver reaktor. Netto kvalitetsforbedring resulterer i et innhold av 3+-aromater og polare forbindelser som bare er halvparten av utgangsnivået. Både 1- og 2-ringaromater fremstilles ved hydrogenering av de polynukleære aromatene.

Informasjonen som er tilgjengelig i tabell VII, kan benyttes for å regulere prosessen. Dersom produktnivået av 3+-ringaromater + polare forbindelser er under et satt punkt som er bestemt for å tilveiebringe godt karalysatorkrakker-tilførselsmateriale, kan anleggsoperatoren avgjøre enten å nedsette oppholdstiden gjennom begge reaktorer eller å gå helt utenom den andre reaktoren, f.eks. En annen vanlig metode for regulering ville være å variere hydrogenpartialtrykk eller temperatur eller begge deler.

Tabell VII

Molekylsammensetninger som påvirket av kvalitetsforbedring ved hydrogenbehandling (enheter er vekt-% aromatisk karbon)

Komponent	Tilførsel	Første reaktor-produkt	Andre reaktor-produkt
1-ringaromatisk kjerne	3,7	5,6	6,7
2-ringaromatisk kjerne	5,0	6,4	6,7
3-ringaromatisk kjerne	5,5	6,0	4,7
4-ringaromatisk kjerne	8,9	5,2	3,7
Polar kjerne	10,0	6,2	5,0

Den her beskrevne UV-detekteringsteknikk som utleder den integrerte oscillatorstyrken, kan anvendes alene, i HPLC for bestemmelse av nivået av tilstedeværende aromatisk karbon, eller i HPLC i kombinasjon med den massefølsomme måleteknikken (ved bruk av i det minste svake og sterke eluerende oppløsningsmidler (for måling av nivået av mettede forbindelser, aromater og polare forbindelser i oljeprøven.

Patentkrav

1.
Fremgangsmåte for kromatografisk analyse av en hydrokarbonolje, karakterisert ved:

(a) føring av en blanding av hydrokarbonoljen og en bærerfase i kontakt med en første og en annen kromatografisk stasjonær fase over et tidsintervall for derved å tilbakeholde komponentene i hydrokarbonoljen på de stasjonære fasene;

(b) føring i kontakt med nevnte første og andre stasjonære faser av en mobil fase av et svakt oppløsningsmiddel som har en oppløselighetsparameter på 7,0-7,8 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$ et annet tidsintervall som er tilstrekkelig til å eluere mettede stoffer og monoaromater fra den første stasjonære fasen;

(c) fortsettelse av å føre det svake oppløsningsmiddelet til den andre stasjonære fasen i et tredje tidsintervall som er tilstrekkelig til vesentlig å fullføre elueringen av monoaromater;

(d) gjenvinning av oppløsningsmiddel ført til nevnte første og andre stasjonære faser;

(e) overvåking av oppløsningsmidler gjenvunnet i trinn (d) og detektering av i det minste mettede stoffer, monoaromater og aromater med 2 eller flere ringer, ved bestråling av oppløsningsmidlene med UV-lys som har en bølgelengde hvorav i det minste en del ligger i området 200-500 nm.

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at hydrokarbonoljen inneholder n+2 ringaromater, og

at oppløsningsmiddelstyrken økes n+2 ganger, føres til den første stasjonære fasen i n+2 intervaller, og aromater som har n+2 ringer, elueres hvor n er fra 0 til 2.

3.
Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppløsningsmiddelstyrken økes ved å erstatte i det minste en del av det svake oppløsningsmiddelet med et sterkt oppløsningsmiddel som har en oppløselighetsparameter på 8,9-10,0 $cal^{0,5}/cm^{1,5}$.

4.
Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrokarbonoljen inneholder polare forbindelser, og at oppløsningsmiddelstyrken økes ytterligere, og at hydrokarbonoljen føres til den første stasjonære fasen i et ytterligere tidsintervall for å eluere polare forbindelser.

5.
Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at et hydrogenbindingsoppløsningsmiddel tilsettes for eluering av polare forbindelser.

6.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første stasjonære fasen omfatter overflatehydroksylgrupper som i det vesentlige alle er blitt vesentlig fullstendig funksjonalisert med en ladningsoverførings-funksjonalitet valgt fra gruppen bestående av trinitroanilinopropan, tetraklorftalimidopropan, dinitrobenzoylglycidylpropan og tetranitrofluorenon, og at den andre stasjonære fasen omfatter overflatehydroksylgrupper hvorav i det minste en del har blitt vesentlig fullstendig funksjonalisert av en funksjonalitet valgt fra gruppen bestående av aminopropyl, cyanopropyl, nitropropyl og en kombinasjon derav.

7.
Fremgangsmåte ifølge krav 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at overvåkingstrinnet utføres ved:

(a) bestråling av nevnte gjenvunnete oppløsningsmidler (som er oppløsningsmidler pluss oppløste produkter) med UV-lys som har et bølgelengdeområde hvorav minst en del er innenfor området 200-500 nm,

(b) måling av absorptansen av UV-lyset av de tilstedeværende aromater,

(c) utleding av integralet av absorptans som en funksjon av fotonenergi over bølgelengdeområdet, og

(d) sammenligning av absorptansintegralet med en forutbestemt verdi for derved å oppnå aromatinnholdet.

8.
Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at absorptansintegralet utledes som en funksjon av fotonenergi gjennom adskilte deler av energien som tilsvarer bølgelengdeområdet, og at hvert slikt absorptansintegral sammenlignes med forutbestemte verdier, hvorved ringstørrelsesfordelingen for de aromatiske karbonene oppnås.

9.
Fremgangsmåte for raffinering av en petroleumhydrokarbontilførsel, k a r a k t e r i s e r t v e d at prøver av hydrokarbonolje fremstilt i prosessen hver analyseres kromatografisk ved en fremgangsmåte som definert i krav 1 for å bestemme det tilstedeværende nivå av minst en komponent i oljen, og ved at operasjonen av prosessen styres avhengig av det bestemte tilstedeværende nivå av nevnte minst ene komponent.

10.
Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at styringen av prosessoperasjonen er slik at den motsetter seg enhver stigning i verdi av tilstedeværende nivå av nevnte minst ene komponent over en forutbestemt verdi.

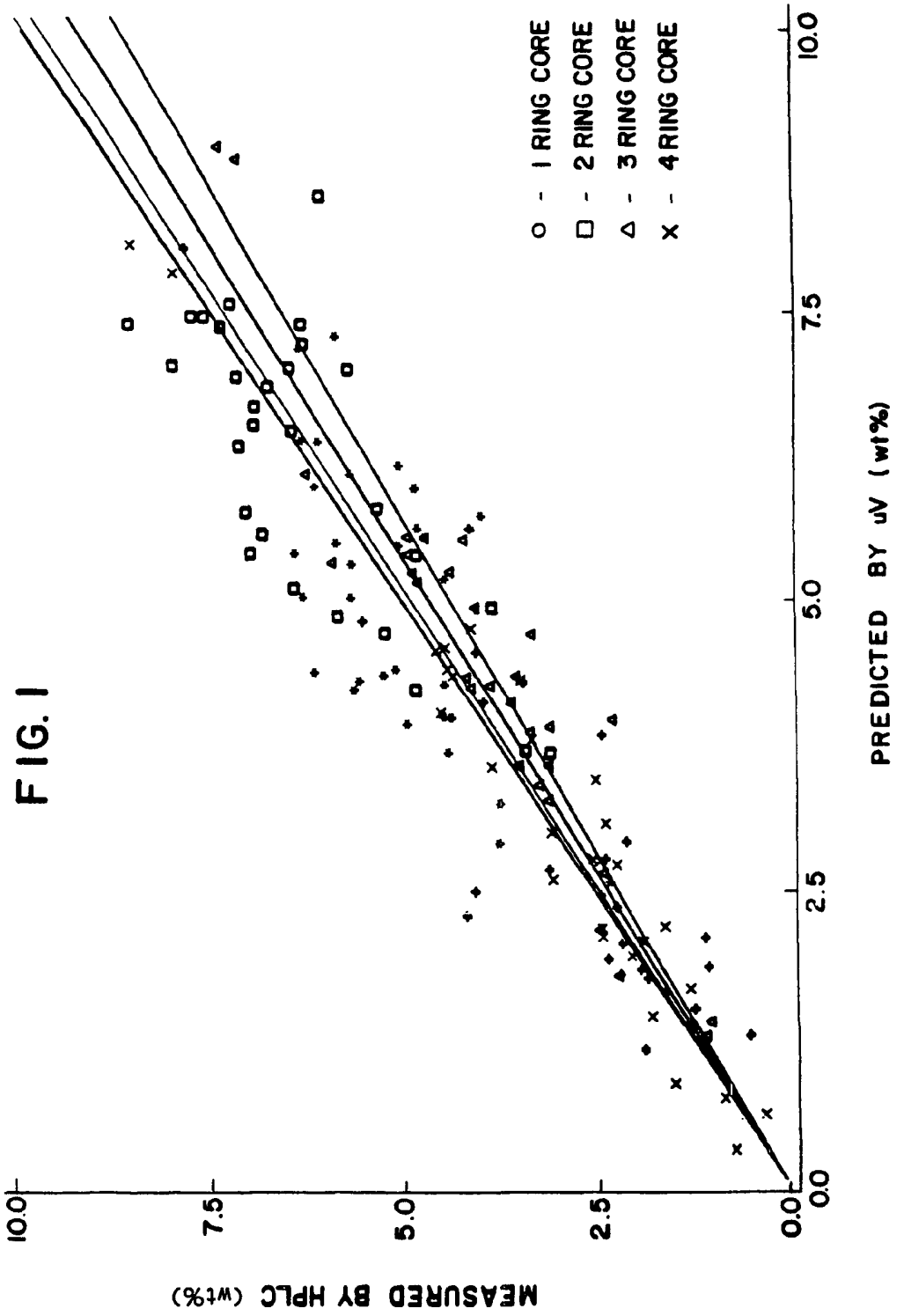
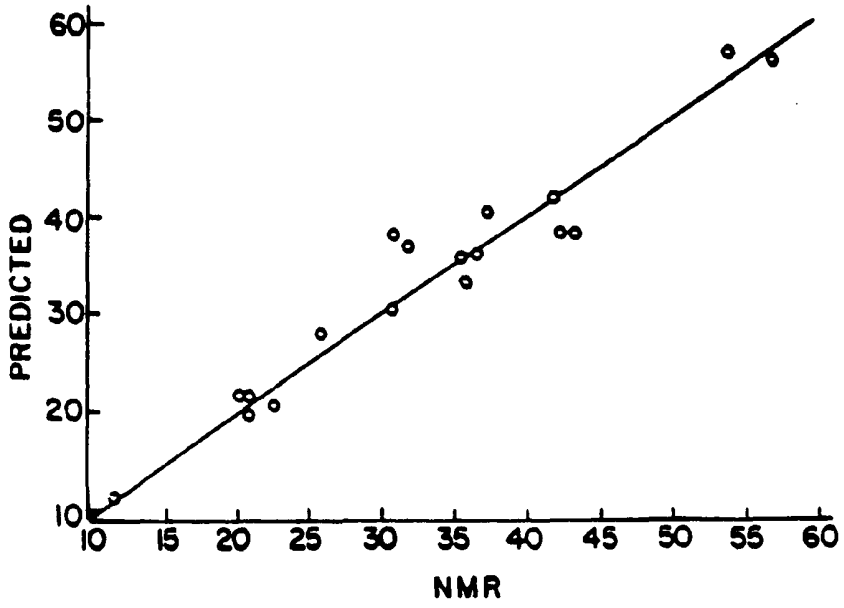

O - 1 RING CORE
□ - 2 RING CORE
Δ - 3 RING CORE
X - 4 RING CORE
MEASURED BY HPLC (wt%)
PREDICTED BY uV (wt%)
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0

FIG. 1

NMR AROMATICITY COMPARISON DEMONSTRATES
ACCURACY OF AROMATIC CORE DETECTOR



PREDICTED AROMATICITY – 1.0 °AROMATIC CORES + 2.0 °POLARS CORES

FIG. 2

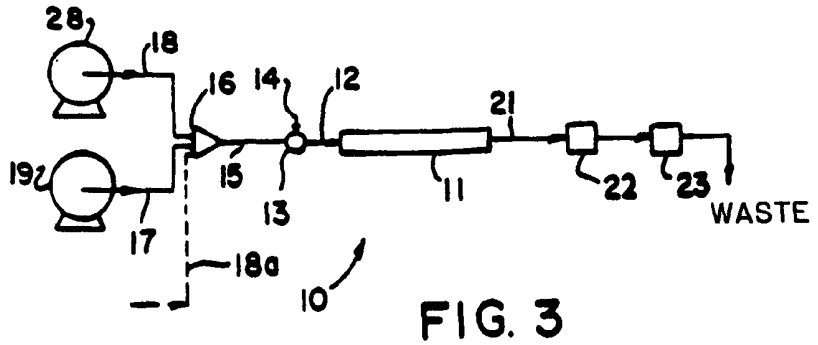


FIG. 3

CHROMATOGRAM OF HEAVY ARABIAN VACUUM RESID

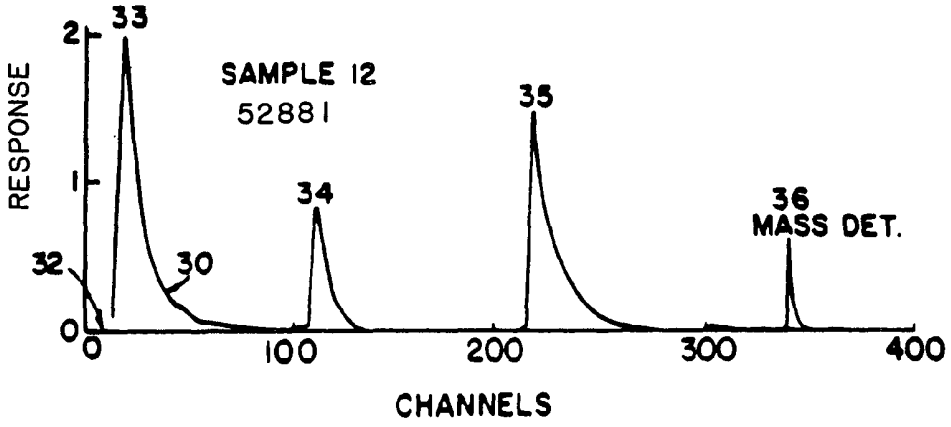


FIG. 4a

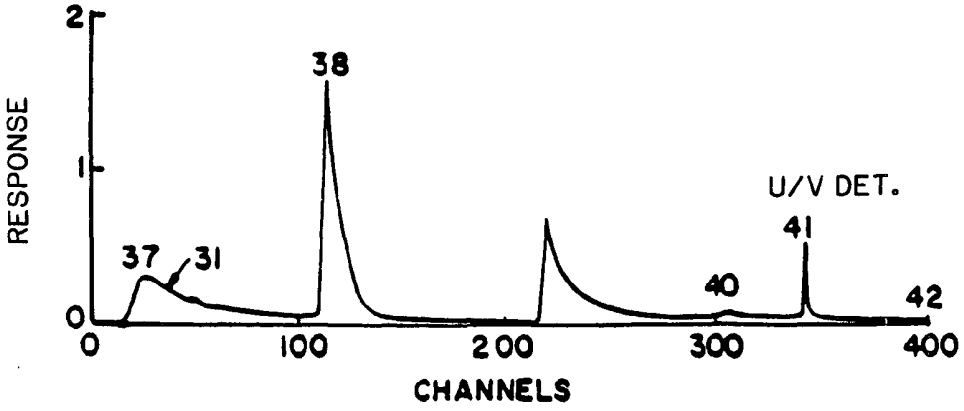


FIG. 4b

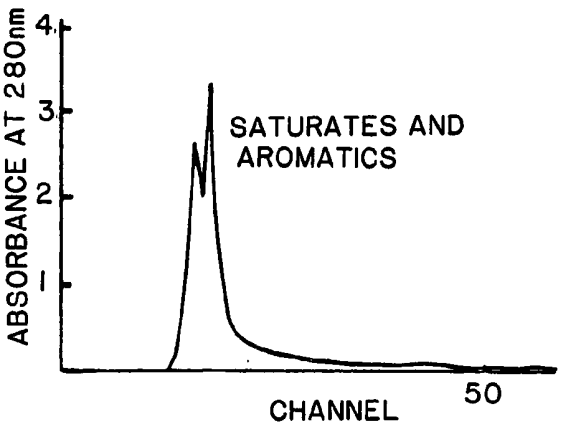


FIG. 5a

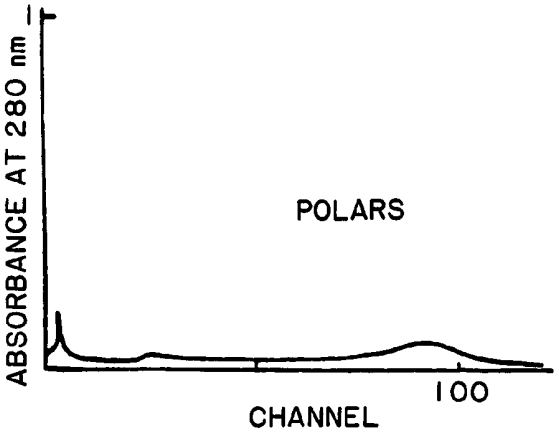


FIG. 5b

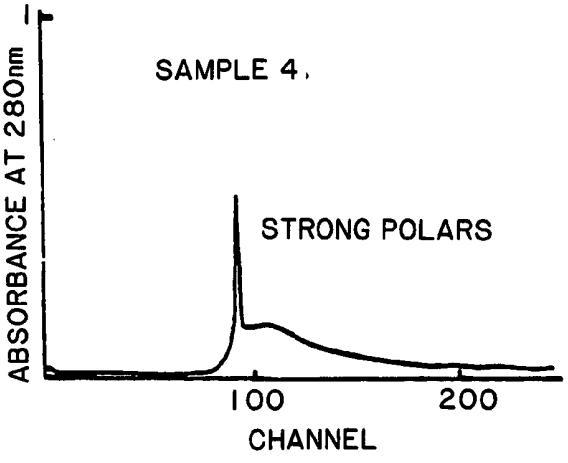


FIG. 5c

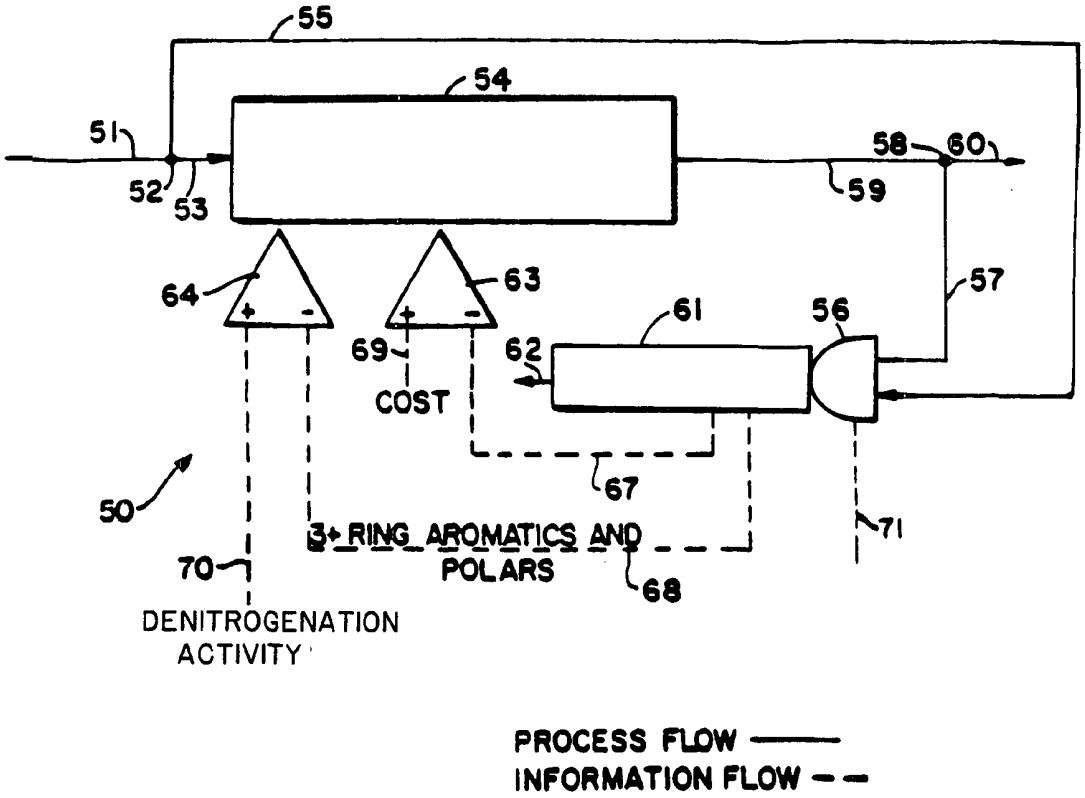

55
54
51
52
53
58
60
59
57
64
63
61
56
69
62
COST
67
50
3+ RING AROMATICS AND POLARS
71
70
68
DENITROGENATION ACTIVITY
PROCESS FLOW
INFORMATION FLOW

FIG. 6