

# Détermination de la composition en hydrocarbures et en composés oxygénés de gaz de pétrole liquéfiés avec le gazéifieur pour GC Agilent et le système de GC Agilent 8890

## Auteur

Li Wan  
Agilent Technologies, Inc.

## Résumé

Il est difficile d'analyser avec précision et exactitude les gaz de pétrole liquéfiés. Une discrimination et de la condensation se produisent le long de ligne de transfert, ce qui altère la reproductibilité. L'adsorption de composants actifs comme le méthanol peut provoquer une perte de sensibilité. Dans cette note d'application, le gazéifieur pour GC Agilent a servi à analyser du gaz de pétrole liquéfié contenant des impuretés de type composés oxygénés. Le gazéifieur comporte un régulateur réducteur de pression qui garantit la vaporisation instantanée de tous les composants simultanément, fournissant ainsi au système de GC des échantillons représentatifs. Le vaporisateur et la ligne de transfert du gazéifieur sont chauffés et bien isolés afin d'éviter toute condensation. Le tube du circuit d'écoulement est désactivé pour éliminer tout éventuel effet d'adsorption. Ce dispositif compact est installé à proximité de l'injecteur arrière du GC et contrôlé par le système de données du système de GC Agilent 8890. Une excellente reproductibilité a été obtenue, avec un écart-type relatif pour l'aire des pics inférieur à 1 %. Les composés oxygénés ont montré un comportement linéaire sur leur plage de concentration typique avec un  $R^2$  supérieur à 0,999. La précision quantitative respecte les exigences de la norme SH/T 0230-2019<sup>1</sup> et a donné une exactitude quantitative acceptable (85 %~115 %).

## Introduction

Les techniques typiquement utilisées pour échantillonner le gaz de pétrole liquéfié comprennent un dispositif d'injection de liquides à haute pression, une vanne d'échantillonnage de liquides et une vanne d'échantillonnage de gaz couplée à un vaporisateur. La vaporisation est une méthode relativement simple pour ce type d'application. Toutefois, la plupart des vaporisateurs du marché présentent un problème de reproductibilité. Au cours du processus d'échantillonnage, une discrimination des analytes à haut et bas points d'ébullition peut se produire en raison d'une vaporisation sélective et de la condensation des composants lourds le long de la ligne de transfert.

Pour conserver la composition de l'échantillon de l'état liquide à l'état gazeux, le gazéifieur Agilent fait appel à un régulateur réducteur de pression qui peut créer une chute de pression importante et soudaine dans le liquide sous haute pression qui traverse son orifice. Ceci permet de garantir la vaporisation simultanée de tous les composants. Le régulateur et la ligne de transfert sont tous deux chauffés afin d'éviter toute condensation. Le tube du circuit d'écoulement est désactivé pour empêcher l'adsorption des composants actifs. La pression limite maximale de l'échantillon est de 1000 psi. La pression de sortie du gazéifieur est réglée en usine à 12 psi  $\pm$  2,5 psi, conférant ainsi une pression de sortie uniforme aux échantillons de pressions différentes, ce qui est essentiel à l'obtention de performances de GC reproductibles.

Quelques échantillons de gaz de pétrole liquéfié ont été analysés sur ce dispositif. Une excellente reproductibilité a été obtenue (typiquement inférieure à 1 %). La linéarité des composés oxygénés s'est avérée excellente sur leur plage de concentration typique. Les hydrocarbures et les composés oxygénés ont tous été quantifiés conformément aux critères de précision de la norme SH/T 0230-2019<sup>1</sup>. L'exactitude quantitative était comprise entre 85 % et 115 %.

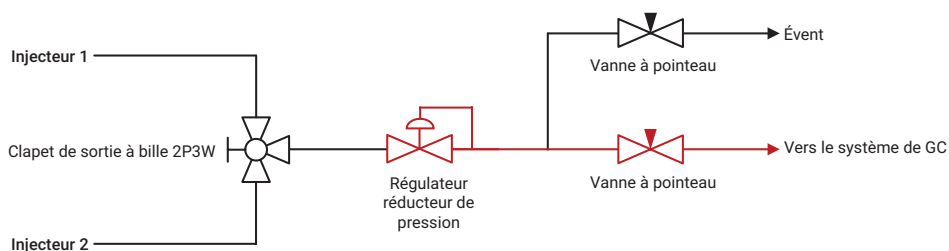
## Données expérimentales

Le schéma du circuit d'écoulement du gazéifieur pour GC Agilent est illustré sur la figure 1. Les principaux éléments constitutifs du gazéifieur sont les suivants :

- deux injecteurs pour les échantillons gazeux et liquéfiés, avec commutation de l'un à l'autre par une vanne manuelle à 2 positions/3 voies ;
- un régulateur chauffé (le vaporisateur), dont la température est fixée et régulée par le système de GC et affichée sur l'interface utilisateur du système de GC (interface utilisateur locale, navigateur Web, logiciel d'acquisition de données) ;
- une ligne de transfert chauffée à une température constante de 100 °C ;

- une vanne à pointeau mécanique servant à effectuer la purge dans la ligne d'évent ;
- une vanne à pointeau mécanique servant à ajuster le débit du gaz dans la ligne d'échantillon.

Les expériences ont été menées sur un système de GC Agilent 8890 équipé d'un gazéifieur, de deux vannes d'échantillonnage de gaz (GSV), d'un PCM, d'un injecteur split/splitless désactivé et de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID). Le schéma du montage est indiqué sur la figure 2, et la figure 3 illustre la connexion entre le gazéifieur et le système de GC Agilent 8890. Les échantillons de GPL ont tout d'abord subi une vaporisation instantanée dans le gazéifieur avant d'être transférés dans la GSV pour



Remarque : 2P3W = 2 positions/3 voies, les parties en rouge sont chauffées.

Figure 1. Schéma du circuit d'écoulement du gazéifieur pour GC.

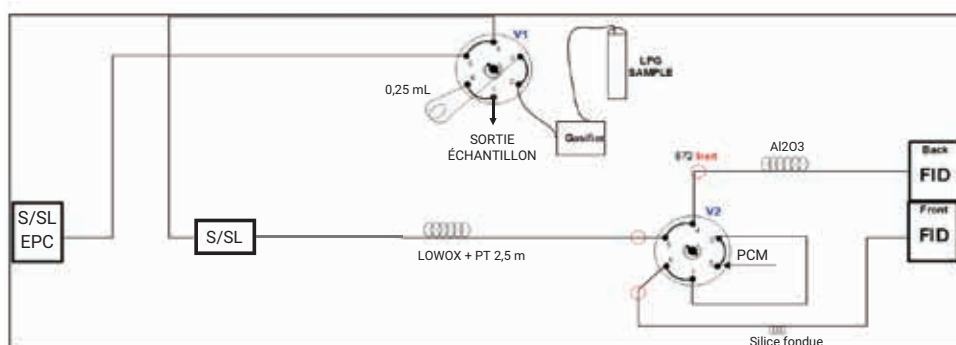


Figure 2. Schéma de montage du système de GC Agilent 8890.



**Figure 3.** Gazéifieur pour GC Agilent installé sur le système de GC Agilent 8890.

l'injection. Les hydrocarbures ont d'abord élué dans une colonne Agilent Lowox de 10 m × 0,53 mm (référence CP8587), puis ont été séparés par une colonne Agilent PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> « M » de 30 m × 0,53 mm (référence 19095P-M23). Ensuite, la vanne 2 a permis de basculer l'échantillon de composés oxygénés éluant en dernier dans l'autre FID pour assurer la séparation et la détection des composés oxygénés. L'échantillon a été analysé en mode split à l'aide d'un insert avec division Agilent (référence 5190-2295). Le logiciel Agilent OpenLab 2.4 a assuré le pilotage de l'instrument ainsi que l'acquisition et le traitement des données. Les données ont été acquises à 5 et 20 Hz. Les paramètres de l'instrument sont présentés sur la figure 1.

Les échantillons étalons de GPL (tableau 2) et les gaz d'étalonnage de composés oxygénés (tableau 3) ont été achetés auprès d'Air Liquide Corporation.

**Tableau 1.** Paramètres de l'instrument.

Paramètre	Valeur
Chromatographe en phase gazeuse	Agilent 8890A
Gazéifieur	Vaporisateur : 150 °C Ligne de transfert : 100 °C Débit vers GSV : 20 mL/min
Vanne d'échantillonnage de gaz	6 voies, boucle de 0,25 mL, 150 °C
Evènement	Vanne 1 activée pendant 0,01 min Vanne 1 désactivée pendant 0,5 min Vanne 2 activée pendant 4 min Vanne 2 désactivée pendant 14 min
Injecteur split/splitless	200 °C, rapport de division 40:1
Débit de la colonne (He)	4,5 mL/min
Colonne	Colonne 1 : Agilent HP-AL/M, 30 m × 0,53 mm, 15 µm (réf. 19095P-M23) Colonne 2 : Agilent Lowox, 10 m × 0,53 mm, 10 µm (réf. CP8587)
Four	90 °C pendant 1 min, de 6 °C à 168 °C
FID	300 °C H <sub>2</sub> : 30 mL/min Air : 400 mL/min N <sub>2</sub> d'appoint : 25 mL/min

**Tableau 2.** Étalons de GPL.

Composant	Étalon 1 1 Mpa	Étalon 2 2 Mpa
	Concentration (% vol.)	
Propane (C3)	10,80%	0,0596%
Propylène (C3=)	2,03%	0,0104%
<i>iso</i> -Butane (i-C4)	24,30%	53,48%
<i>n</i> -Butane (n-C4)	27,23%	5,04%
<i>trans</i> -2-Butène (trs-C4=)	5,10%	40,20%
1-Butène (1-C4=)	5,06%	S.o.
<i>iso</i> -Butène (i-C4=)	5,18%	S.o.
<i>cis</i> -Butène (Cis-C4=)	5,08%	S.o.
1,3-Butadiène (1,3-C4=)	0,473%	S.o.
<i>iso</i> -Pentane (i-C5)	4,82%	0,0105%
1-Pentène (1-C5=)	4,82%	0,00569%
Éther diméthylrique	5,07%	0,9860%
Méthyl tert-butyl éther	0,00968%	0,0704%
Méthanol	0,0190%	0,0682%
Acétone	0,0100%	0,0688%

**Tableau 3.** Mélanges étalons de composés oxygénés.

Composant	Gaz d'étalonnage de composés oxygénés, complément N <sub>2</sub>			
	Concentration (% vol.)			
Éther diméthylrique	0,0505%	4,99%	9,97%	40,3%
Méthyl tert-butyl éther	0,0100%	0,0994%	0,496%	1,01%
Méthanol	0,0101%	0,103%	0,528%	1,03%
Acétone	0,0100%	0,101%	0,499%	1,03%

## Résultats et discussion

### Chromatogramme

Cette application a été réalisée conformément à la norme SH/T 0230-2019 (similaire à la norme ASTM D2163)<sup>2</sup>. Les figures 4 et 5 présentent des chromatogrammes typiques de GPL oxygénés, acquis avec l'étalon de GPL 1. La figure 4 illustre un chromatogramme d'hydrocarbures acquis par le FID arrière et la figure 5 illustre un chromatogramme de composés oxygénés acquis par le FID avant.

### Quantification

#### Reproductibilité et étalonnage des hydrocarbures

L'étalon de GPL 1 a servi de gaz d'étalonnage pour les hydrocarbures. Six analyses consécutives ont été réalisées ; la reproductibilité pour les hydrocarbures était excellente, avec un écart-type relatif (RSD) inférieur à 1 % pour l'aire des pics (tableau 4).

L'aire moyenne de chaque composant a permis de calculer le facteur de réponse relative par rapport au n-butane ( $RRF_{n-C4}$ ) selon l'Équation 1<sup>1</sup> ; les résultats figurent dans le tableau 5.

#### Équation 1.

$$f_{vi} = \frac{\frac{V_{Ti}}{A_{Ti}}}{\frac{V_{Ts}}{A_{Ts}}}$$

$f_{vi}$  = Facteur de réponse relative du composant i

$v_{Ti}$  = Pourcentage volumique nominal du composant i (mol/mol)

$v_{Ts}$  = Pourcentage volumique nominal des composants de complément (mol/mol)

$A_{Ti}$  = Aire de pic du composant i (mol/mol)

$A_{Ts}$  = Aire de pic des composants de complément (mol/mol)

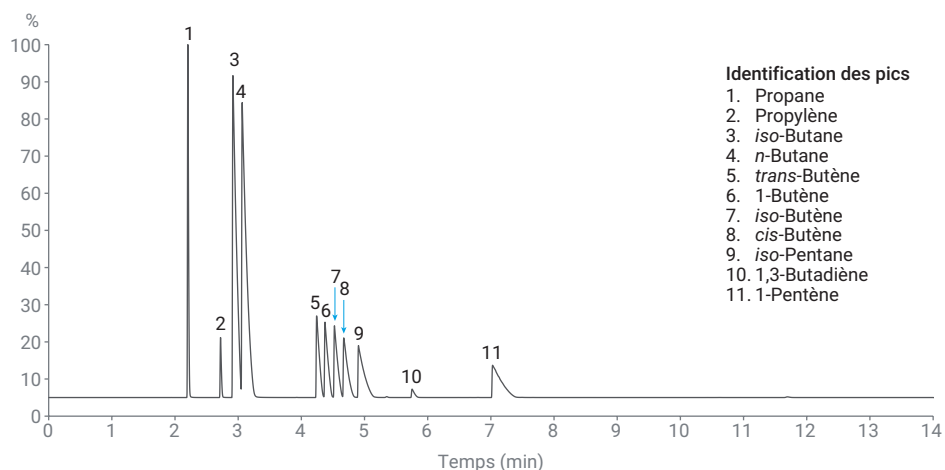


Figure 4. Chromatogramme des composants de type hydrocarbure acquis avec le FID arrière.

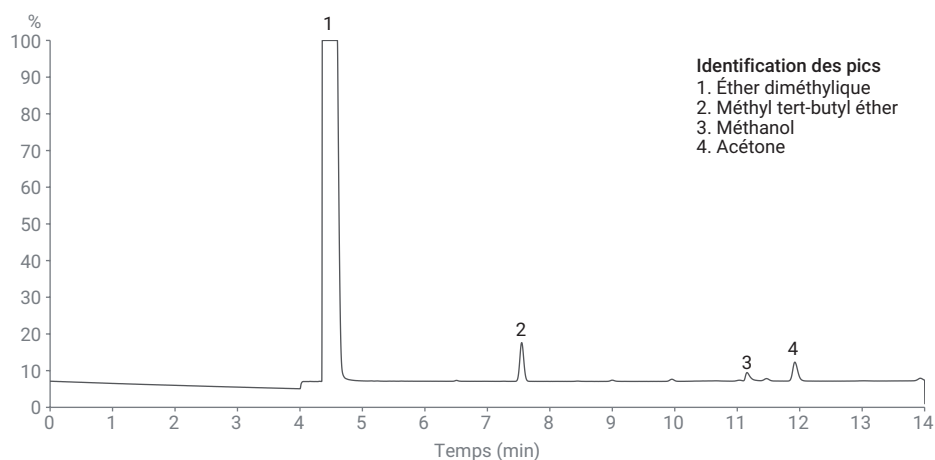


Figure 5. Chromatogramme des composants de type composés oxygénés acquis avec le FID avant.

Tableau 4. Reproductibilité pour les hydrocarbures.

Analyse	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22553,8	4362,9	67025,5	75486,2	13842,0	13834,3	13779,8	14077,9	1368,62	16714,9	16054,0
2	22272,8	4303,9	66497,2	74998,6	13759,2	13764,3	13738,0	14004,3	1358,18	16711,6	15989,9
3	22318,4	4315,1	66528,3	74968,8	13761,1	13769,3	13730,9	14024,6	1358,56	16630,4	15971,4
4	22314,6	4311,4	66694,7	75234,7	13806,2	13808,6	13741,4	14044,4	1362,19	16689,0	16051,7
5	22298,0	4308,0	66656,7	75158,9	13792,2	13796,8	13772,4	14047,5	1361,31	16700,3	15989,4
6	22262,6	4302,4	66463,6	74950,7	13756,6	13758,3	13726,6	14003,9	1357,45	16680,0	15994,9
<b>Moyenne</b>	<b>22336,7</b>	<b>4317,3</b>	<b>66644,3</b>	<b>75133,0</b>	<b>13786,2</b>	<b>13788,6</b>	<b>13748,2</b>	<b>14033,8</b>	<b>1361,1</b>	<b>16687,7</b>	<b>16008,5</b>
<b>SD</b>	<b>108,7</b>	<b>22,8</b>	<b>207,7</b>	<b>206,9</b>	<b>34,0</b>	<b>29,8</b>	<b>22,4</b>	<b>28,6</b>	<b>4,1</b>	<b>31,0</b>	<b>35,2</b>
<b>RSD</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,5%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,3%</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,2%</b>

Tableau 5.  $RRF_{n-C4}$  expérimental

Composant	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
$RRF_{n-C4}$	1,334	1,297	1,006	1,000	1,020	1,012	1,019	1,018	0,959	0,795	0,831

## Reproductibilité et étalonnage des composés oxygénés

Quatre gaz d'étalonnage de composés oxygénés ont permis d'établir la courbe d'étalonnage de l'éther diméthylique (DME), du méthyl tert-butyl éther (MTBE), du méthanol et de l'acétone, respectivement. Le tube situé dans le gazéifieur a été désactivé pour éliminer tout éventuel effet d'adsorption. Comme l'indique la figure 6, l'étalonnage des quatre composés oxygénés est relativement linéaire sur leur plage de concentration typique dans les échantillons de GPL ( $R^2 > 0,999$ ). Le tableau 6 récapitule la reproductibilité ( $n = 10$ , RSD de l'aire  $< 1\%$ ) pour chaque niveau de concentration.

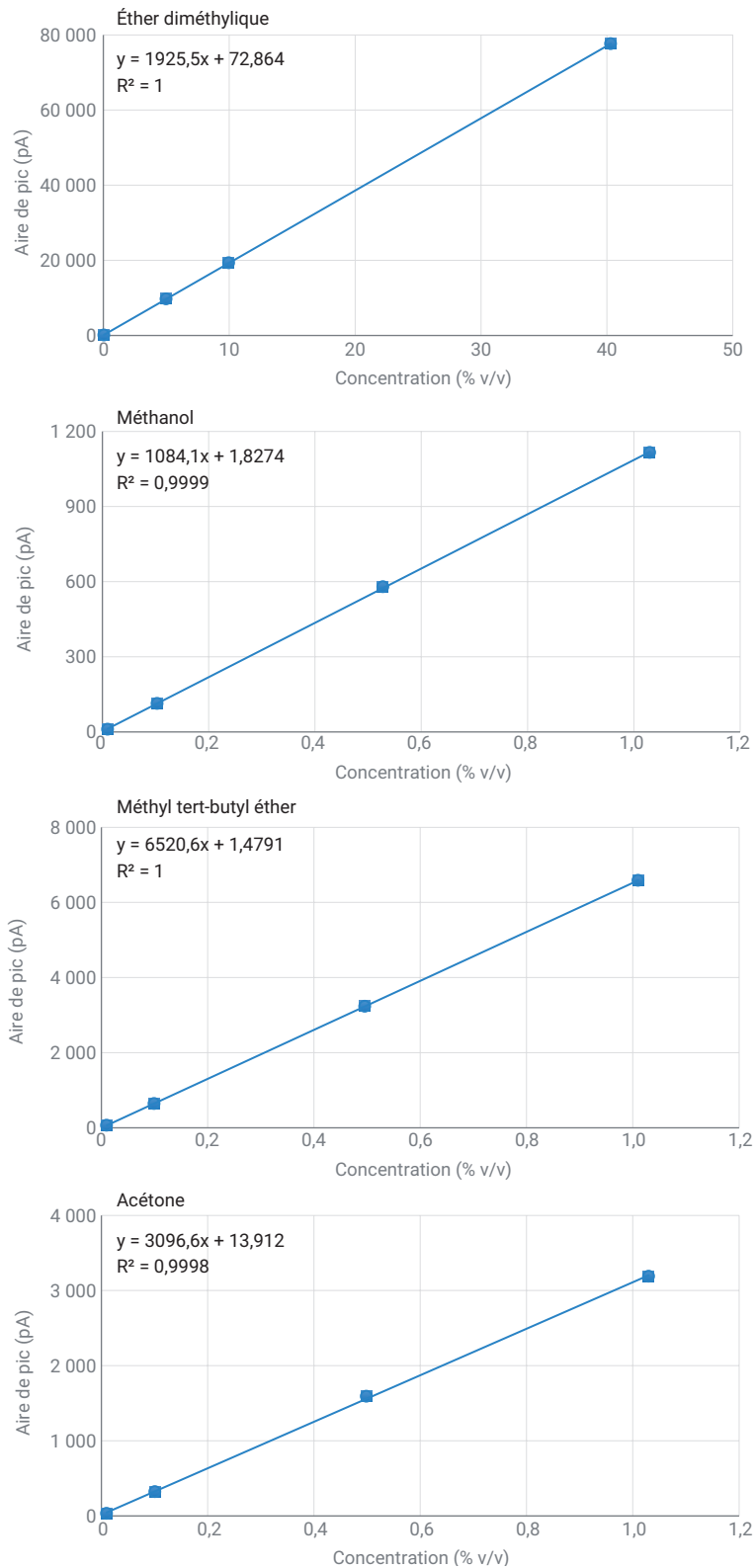


Figure 6. Courbes d'étalonnage de quatre composés oxygénés couramment rencontrés dans le GPL.

## Quantification

L'étalon de GPL 2 a été analysé de la même manière qu'un échantillon. La réponse moyenne de deux analyses consécutives a permis de calculer la concentration en composés oxygénés et en hydrocarbures selon les Équations 2 et 3, respectivement. La précision et l'exactitude quantitative sont indiquées dans le tableau 7. La reproductibilité de tous les composants respectait les critères de la norme SH/T 0230-2019.<sup>1</sup> L'exactitude quantitative a ensuite été obtenue en comparant la concentration expérimentale avec la concentration certifiée, qui se situe entre 85 % et 115 %.

### Équation 2.

$$V_{Oj} = a_j A_{Oj} + b_j$$

$V_{Oj}$  = Pourcentage volumique nominal du composé oxygéné j (mol/mol)

$A_{Oj}$  = Aire de pic du composé oxygéné j

$a_j, b_j$  = Pente et ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage du composé oxygéné j

### Équation 3.

$$V_{Ti} = \frac{f_{Vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{Vi} A_{Ti}} \times [100 - \sum_{j=1}^m V_{Oj}]$$

$V_{Ti}$  = Concentration du composant i dans l'échantillon

$f_{Vi}$  = Facteur de réponse relative du composant i calculé d'après l'Éq. 1

$A_{Ti}$  = Aire de pic du composant i dans l'échantillon

$\sum_{j=1}^m V_{Oj}$  = Concentration totale de m composés oxygénés calculée d'après l'Éq. 2

Tableau 6. Reproductibilité et linéarité des quatre composés oxygénés analysés.

Composant	Reproductibilité (RSD de l'aire, n = 10)				R <sup>2</sup>
	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3	Niveau 4	
Éther diméthylque	0,18%	0,08%	0,12%	0,11%	1
Méthyl tert-butyl éther	0,30%	0,09%	0,18%	0,11%	1
Méthanol	0,92%	0,49%	0,73%	0,2%	0,9999
Acétone	0,21%	0,11%	0,38%	0,45%	0,9998

Tableau 7. Exactitude et reproductibilité de la quantification.

Composé oxygéné	Concentration certifiée	Concentration expérimentale		Exactitude		Reproductibilité (r)			
	% vol.	Analyse 1 $x_1$ (% vol.)	Analyse 2 $x_2$ (% vol.)	Analyse 1	Analyse 2	Équation $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Vérification → $ x_1 - x_2  < r$
DME	0,986	0,879	0,894	89,2%	90,6%	$0,202 * x^{0,749}$	0,185	0,015	✓
MTBE	0,0704	0,0730	0,0744	103,8%	105,7%	$0,142 * x^{0,876}$	0,014	0,001	✓
Méthanol	0,0682	0,0619	0,0596	90,8%	87,3%	$0,238 * x^{0,870}$	0,021	0,002	✓
Acétone	0,0688	0,0699	0,0712	101,6%	103,5%	$0,148 * x^{0,676}$	0,025	0,001	✓
Propane	0,0596	0,0621	0,0615	104,2%	103,2%	$0,098 * x^{0,550}$	0,0212	0,0006	✓
Propylène	0,0104	0,0096	0,0094	92,5%	90,2%	$0,039 * x^{0,719}$	0,0014	0,0002	✓
iso-Butane	53,48	53,19	53,19	99,5%	99,5%	$0,056 * x^{0,772}$	1,2037	0,0007	✓
n-Butane	5,040	5,156	5,154	102,3%	102,3%	$0,086 * x^{0,409}$	0,1682	0,0016	✓
trans-2-Butène	40,20	40,48	40,47	100,7%	100,7%	$0,100 * x^{0,775}$	1,7601	0,0128	✓
iso-Pentane	0,0105	0,0111	0,0111	106,1%	105,4%	$0,100 * x^{0,864}$	0,0020	0,0001	✓
1-Pentène	0,00569	0,00647	0,00628	113,7%	110,3%	$0,197 * x^{1,068}$	0,0009	0,0002	✓

## Conclusion

Le gazéifieur pour GC Agilent convient à l'analyse du GPL oxygéné, avec une très bonne reproductibilité sur l'aire des pics (RSD < 1 %) à la fois pour les hydrocarbures et les composés oxygénés. Le tube désactivé à l'intérieur du gazéifieur contribue à l'obtention d'une excellente linéarité pour les composés oxygénés sur leurs plages de concentration typiques. La précision quantitative satisfait aux exigences de la norme SH/T 0230-2019<sup>1</sup> et donne une exactitude quantitative acceptable. Ce dispositif miniaturisé a été installé aussi près que possible de la vanne d'échantillonnage de gaz du système de GC, afin de réduire les éventuels points froids. Il est contrôlé et suivi via l'interface utilisateur du système de GC, offrant ainsi une méthode simple et commode pour réaliser des analyses fiables des GPL.

## Références

1. SH/T 0230-2019. « Determination of composition in liquefied petroleum gases by gas chromatography. »
2. ASTM D2163-14. « Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography. »

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE.3666435185

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2020  
Imprimé aux États-Unis, le 20 octobre 2020  
5994-2623FR

