

Determinazione della composizione di idrocarburi e composti ossigenati in petrolio liquefatto mediante il gassificatore per GC Agilent e il sistema GC 8890

Autore

Li Wan
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

L'analisi del gas di petrolio liquefatto con precisione e accuratezza elevate è difficoltosa. Lungo la transfer line si verificano discriminazione e condensazione, che danno come risultato una ripetibilità insoddisfacente. L'adsorbimento di componenti attivi come il metanolo può provocare la perdita di sensibilità. In questa nota applicativa, il gassificatore per GC Agilent è stato utilizzato per analizzare gas di petrolio liquefatto contenente impurezze ossigenate. Il gassificatore è dotato di un regolatore riduttore di pressione per garantire la vaporizzazione immediata e contemporanea di tutti i composti, fornendo in tal modo campioni rappresentativi al sistema GC. Il vaporizzatore e la transfer line del gassificatore sono riscaldati e ben isolati per evitare la condensazione. I tubi del percorso di flusso sono disattivati in modo da eliminare un possibile effetto di adsorbimento. Questo dispositivo compatto è installato accanto all'iniettore posteriore del sistema GC e controllato mediante il sistema di gestione dati del GC Agilent 8890. È stata ottenuta una ripetibilità eccellente, con RSD dell'area inferiore a 1%. I composti ossigenati sono risultati lineari sul loro tipico intervallo di concentrazione, con R^2 migliore di 0,999. La precisione quantitativa soddisfa i requisiti dello standard SH/T 0230-2019¹ e offre un'accuratezza quantitativa accettabile (85%~115%).



Figura 3. Il gassificatore per GC Agilent installato sul sistema GC Agilent 8890.

del gas (GSV) per l'iniezione. Per prima cosa gli idrocarburi sono stati eluiti mediante una colonna Agilent Lowox da 10 m × 0,53 mm (codice CP8587) e separati mediante una colonna Agilent PLOT Al₂O₃ "M" da 30 m × 0,53 mm (codice 19095P-M23). Quindi la valvola 2 è stata commutata per trasferire il campione di composti ossigenati eluiti successivamente all'altro FID, per la separazione e la rivelazione dei composti ossigenati. Il campione è stato analizzato in modalità split utilizzando un iniettore split Agilent (codice 5190-2295). Il software Agilent OpenLab 2.4 è stato usato per il controllo degli strumenti, l'acquisizione dei dati e l'analisi dei dati. I dati sono stati acquisiti a 5 e 20 Hz. Le condizioni strumentali sono riportate nella Tabella 1.

Campioni di GPL standard (Tabella 2) e gas di calibrazione di composti ossigenati (Tabella 3) sono stati acquistati presso Air Liquide Corporation.

Tabella 1. Condizioni strumentali.

Parametro	Valore
Gascromatografo	Agilent 8890A
Gassificatore	Vaporizzatore: 150 °C Transfer line: 100 °C Flusso alla GSV: 20 mL/min
Valvola di campionamento gas	6 porte, loop da 0,25 mL, 150 °C
Eventi	0,01 min valvola 1 On 0,5 min valvola 1 Off 4 min valvola 2 On 14 min valvola 2 Off
SSL	200 °C, rapporto di splittaggio 40:1
Flusso nella colonna (He)	4,5 mL/min
Colonna	Colonna1: Agilent HP-AL/M, 30 m × 0,53 mm, 15 µm (codice 19095P-M23) Colonna2: Agilent Lowox, 10 m × 0,53 mm, 10 µm (codice CP8587)
Forno	90 °C per 1 min, da 6 °C a 168 °C
FID	300 °C H ₂ : 30 mL/min Aria: 400 mL/min N ₂ di makeup: 25 mL/min

Tabella 2. Standard di GPL.

Componente	Standard 1 1 Mpa	Standard 2 2 Mpa
	Concentrazione (% vol)	
Propano (C3)	10,80%	0,0596%
Propilene (C3=)	2,03%	0,0104%
iso-butano (i-C4)	24,30%	53,48%
n-butano (n-C4)	27,23%	5,04%
trans-2-butene (trs-C4=)	5,10%	40,20%
1-butene (1-C4=)	5,06%	NA
iso-butene (i-C4=)	5,18%	NA
cis-butene (Cis-C4=)	5,08%	NA
1,3-butadiene (1,3-C4=)	0,473%	NA
iso-pentano (i-C5)	4,82%	0,0105%
1-pentene (1-C5=)	4,82%	0,00569%
Dimetil etere	5,07%	0,9860%
Metil-t-butil etere	0,00968%	0,0704%
Metanolo	0,0190%	0,0682%
Acetone	0,0100%	0,0688%

Tabella 3. Standard di calibrazione di composti ossigenati.

Componente	Gas di calibrazione composti ossigenati, bilanciamento N ₂			
	Concentrazione (% vol)			
Dimetil etere	0,0505%	4,99%	9,97%	40,3%
Metil-t-butil etere	0,0100%	0,0994%	0,496%	1,01%
Metanolo	0,0101%	0,103%	0,528%	1,03%
Acetone	0,0100%	0,101%	0,499%	1,03%

Risultati e discussione

Cromatogramma

Questa applicazione è stata condotta secondo lo standard SH/T 0230-2019 (simile allo standard ASTM D2163).² Tipici cromatogrammi di GPL con composti ossigenati sono mostrati nelle Figure 4 e 5, generate utilizzando lo standard di GPL 1. La Figura 4 è un cromatogramma degli idrocarburi acquisito mediante il FID posteriore e la Figura 5 è un cromatogramma dei composti ossigenati acquisito mediante il FID anteriore.

Quantificazione

Ripetibilità e calibrazione per gli idrocarburi

Lo standard di GPL 1 è stato usato come gas di calibrazione degli idrocarburi. Sono state condotte sei analisi consecutive e la ripetibilità per gli idrocarburi è risultata eccellente, con un valore di RSD dell'area inferiore a 1% (Tabella 4).

L'area media per ciascun componente è stata utilizzata per calcolare il fattore di risposta relativa rispetto a n-butano (RRF_{n-C4}) secondo l'Equazione 1 e il valore è stato riportato nella Tabella 5.

Equazione 1.

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

f_{vi} = fattore di risposta relativa per il componente i

V_{Ti} = percentuale di volume nominale del componente i (mol/mol)

V_{Ts} = percentuale di volume nominale del componente bilanciato (mol/mol)

T_i = area del picco del componente i (mol/mol)

A_{Ts} = area del picco del componente bilanciato (mol/mol)

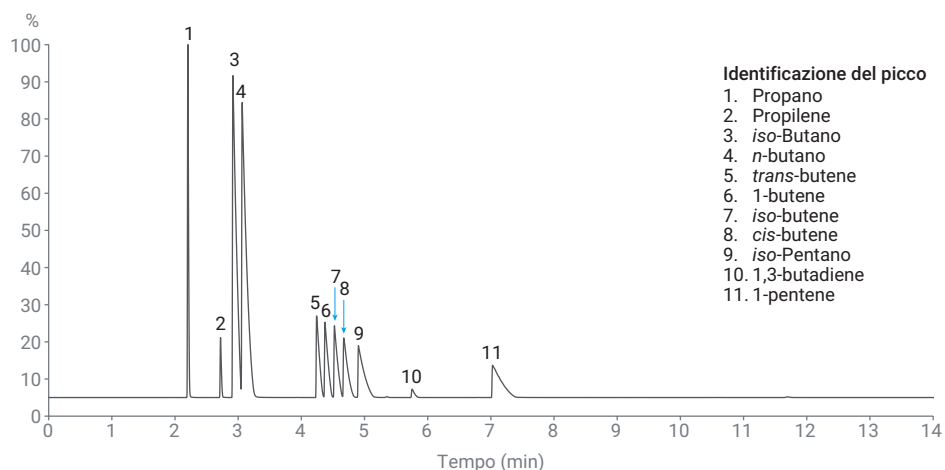


Figura 4. Cromatogramma dei componenti idrocarburi acquisito mediante il FID posteriore.

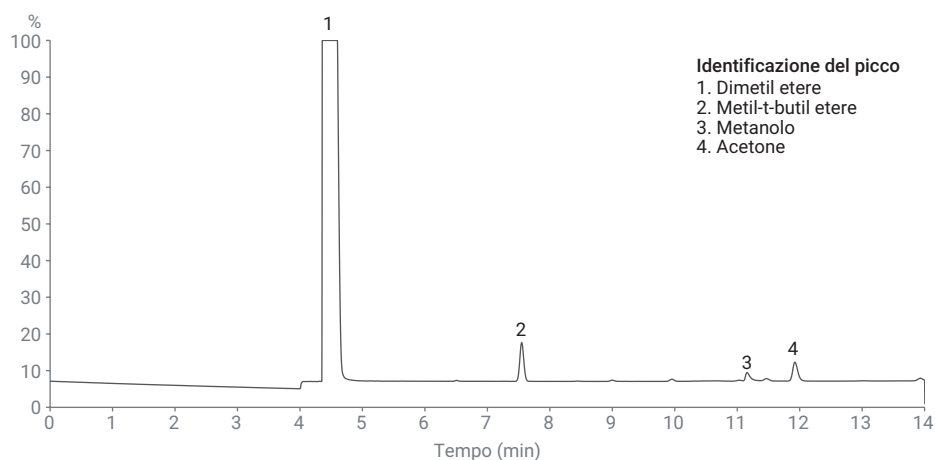


Figura 5. Cromatogramma dei componenti ossigenati acquisito mediante il FID anteriore.

Tabella 4. Ripetibilità per gli idrocarburi.

Analisi	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
Media	22336,7	4317,3	66644,3	75133,0	13786,2	13788,6	13748,2	14033,8	1361,1	16687,7	16008,5
SD	108,7	22,8	207,7	206,9	34,0	29,8	22,4	28,6	4,1	31,0	35,2
RSD	0,5%	0,5%	0,3%	0,3%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,3%	0,2%	0,2%

Tabella 5. RRF_{n-C4} sperimentale

Componente	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

Ripetibilità e calibrazione per i composti ossigenati

Quattro gas di calibrazione di composti ossigenati sono stati utilizzati per stabilire la curva di calibrazione rispettivamente per dimetil-etero (DME), metil-t-butil etere (MTBE), metanolo e acetone. I tubi del nuovo dispositivo gassificatore erano disattivati in modo da eliminare un possibile effetto di adsorbimento. Come mostrato nella Figura 6, le calibrazioni per quattro composti ossigenati nel loro tipico intervallo di concentrazione in campioni di GPL sono lineari ($R^2 > 0,999$). La Tabella 6 riassume la ripetibilità ($n = 10$, RSD area $< 1\%$) a ciascun livello di concentrazione.

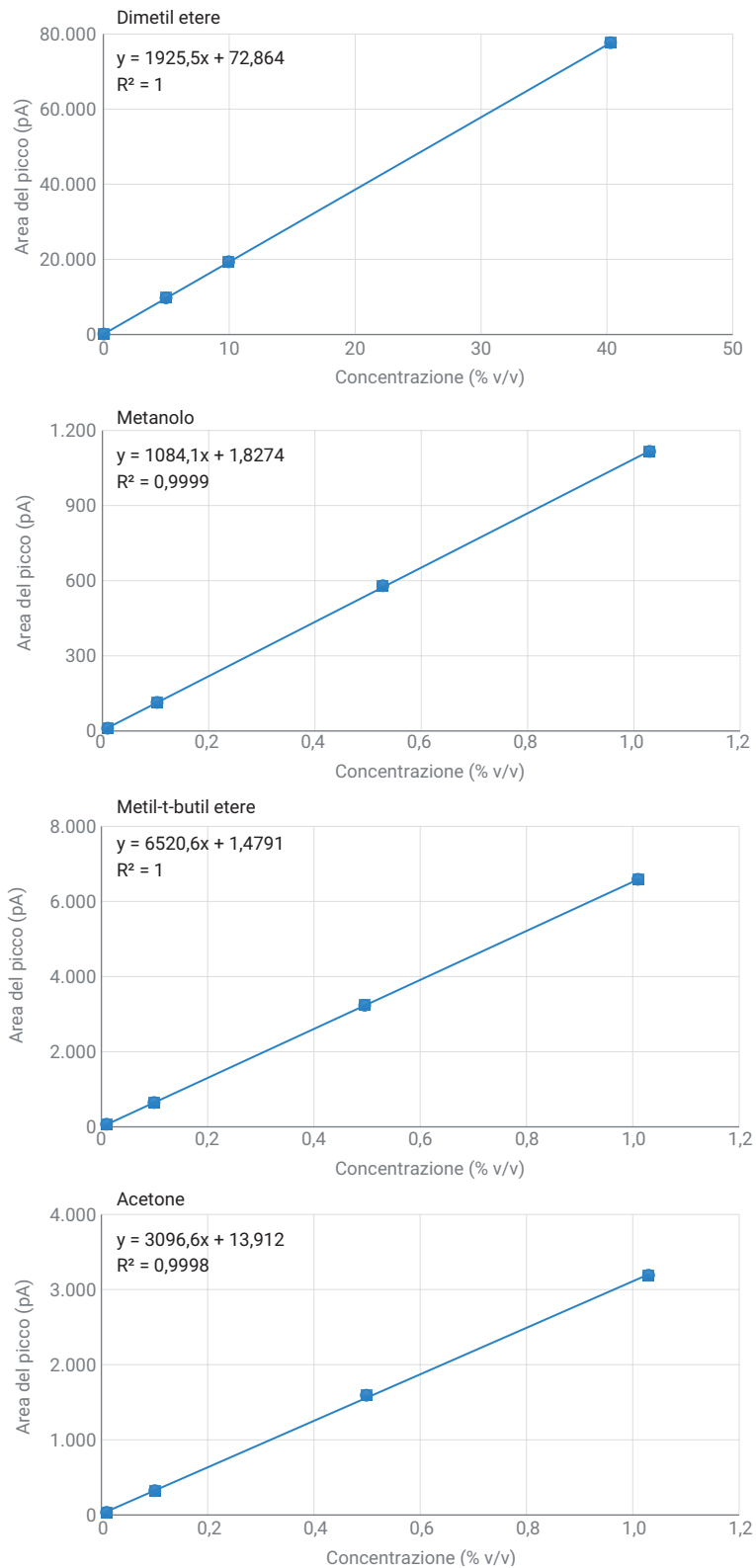


Figura 6. Curve di calibrazione per quattro composti ossigenati comuni presenti nei GPL.

Quantificazione

Lo standard di GPL 2 è stato analizzato come campione. La risposta media di due analisi consecutive è stata utilizzata per calcolare la concentrazione di composti ossigenati e idrocarburi secondo rispettivamente l'Equazione 2 e l'Equazione 3. I valori di precisione e accuratezza quantitativa sono riportati nella Tabella 7. La ripetibilità soddisfa i criteri dello standard SH/T 0230-2019 per tutti i componenti¹. L'accuratezza quantitativa è stata quindi ottenuta confrontando la concentrazione sperimentale con la concentrazione certificata ed è compresa tra 85% e 115%.

Equazione 2.

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

V_{Oj} = percentuale di volume nominale del composto ossigenato j (mol/mol)

A_{Oj} = area del picco del composto ossigenato j

a_j, b_j = coefficiente angolare e intercetta della curva di calibrazione del composto ossigenato j

Equazione 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} = concentrazione del componente i nel campione

f_{Vi} = fattore di risposta relativa per il componente i calcolato mediante l'Eq 1

A_{Ti} = area del picco del componente i del campione

$\sum_{j=1}^m V_{Oj}$ = concentrazione totale del composto ossigenato m calcolata mediante l'Eq 2

Tabella 6. Ripetibilità e linearità per i quattro composti ossigenati analizzati.

Componente	Ripetibilità (RSD dell'area, n=10)				R ²
	Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 4	
Dimetil etere	0,18%	0,08%	0,12%	0,11%	1
Metil-t-butil etere	0,30%	0,09%	0,18%	0,11%	1
Metanolo	0,92%	0,49%	0,73%	0,2%	0,9999
Acetone	0,21%	0,11%	0,38%	0,45%	0,9998

Tabella 7. Accuratezza di quantificazione e ripetibilità.

Componente ossigenato	Concentrazione certificata	Concentrazione sperimentale		Accuratezza		Ripetibilità (r)			
	% vol	Analisi 1 x_1 (% vol)	Analisi 2 x_2 (% vol)	Analisi 1	Analisi 2	Equazione $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Verifica → $ x_1 - x_2 < r$
DME	0,986	0,879	0,894	89,2%	90,6%	$0,202 \cdot x^{0,749}$	0,185	0,015	✓
MTBE	0,0704	0,0730	0,0744	103,8%	105,7%	$0,142 \cdot x^{0,876}$	0,014	0,001	✓
Metanolo	0,0682	0,0619	0,0596	90,8%	87,3%	$0,238 \cdot x^{0,870}$	0,021	0,002	✓
Acetone	0,0688	0,0699	0,0712	101,6%	103,5%	$0,148 \cdot x^{0,676}$	0,025	0,001	✓
Propano	0,0596	0,0621	0,0615	104,2%	103,2%	$0,098 \cdot x^{0,550}$	0,0212	0,0006	✓
Propilene	0,0104	0,0096	0,0094	92,5%	90,2%	$0,039 \cdot x^{0,719}$	0,0014	0,0002	✓
iso-butano	53,48	53,19	53,19	99,5%	99,5%	$0,056 \cdot x^{0,772}$	1,2037	0,0007	✓
n-butano	5,040	5,156	5,154	102,3%	102,3%	$0,086 \cdot x^{0,409}$	0,1682	0,0016	✓
trans-2-butene	40,20	40,48	40,47	100,7%	100,7%	$0,100 \cdot x^{0,775}$	1,7601	0,0128	✓
iso-pentano	0,0105	0,0111	0,0111	106,1%	105,4%	$0,100 \cdot x^{0,864}$	0,0020	0,0001	✓
1-pentene	0,00569	0,00647	0,00628	113,7%	110,3%	$0,197 \cdot x^{1,068}$	0,0009	0,0002	✓

Conclusione

Il gassificatore per GC Agilent è idoneo per l'analisi di GPL con composti ossigenati, fornendo un'eccellente ripetibilità dell'area (RSD <1%) sia per idrocarburi che per composti ossigenati. Il tubo disattivato del gassificatore aiuta a fornire una linearità eccellente per i composti ossigenati sui loro tipici intervalli di concentrazione. La precisione quantitativa soddisfa i requisiti dello standard SH/T 0230-2019¹ e offre un'accuratezza quantitativa accettabile. Questo dispositivo miniaturizzato è stato installato il più vicino possibile alla valvola di campionamento del gas del sistema GC per ridurre eventuali punti freddi. Il dispositivo è controllato e monitorato mediante l'interfaccia utente GC, offrendo in tal modo un metodo semplice e conveniente per effettuare analisi di GPL in modo affidabile.

Bibliografia

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

DE.3666435185

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Stampato negli Stati Uniti, 20 ottobre 2020
5994-2623ITE

