

Определение углеводородного состава и кислородсодержащих соединений в сжиженном углеводородном газе (СУГ) с помощью газового хроматографа Agilent 8890 с газификатором

Автор

Ли Ван (Li Wan)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Точный анализ сжиженного углеводородного газа представляет собой непростую задачу. Компоненты газа зачастую конденсируются в транспортной линии, что приводит к их неравномерной передаче и неудовлетворительной воспроизводимости. А адсорбция активных компонентов, таких как метанол, может привести к потере чувствительности. В этом методическом обзоре для анализа сжиженного углеводородного газа с примесями кислородсодержащих соединений использовался газификатор для ГХ производства компании Agilent. Этот газификатор снабжен редуктором давления, который обеспечивает мгновенное одновременное испарение всех компонентов и гарантирует репрезентативность вводимой в ГХ пробы. Испаритель и транспортная линия газификатора хорошо изолированы и подогреваются во избежание образования конденсата. Все трубки тракта пробы газификатора деактивированы, чтобы предотвратить искажение результатов из-за адсорбции. Это компактное устройство устанавливается рядом с задним испарителем ГХ и контролируется системой сбора и обработки данных ГХ Agilent 8890. В работе была получена отличная воспроизводимость с ОСО площади пиков лучше 1%. Калибровочные кривые кислородсодержащих соединений были линейны во всем диапазоне типичных концентраций с R^2 лучше 0,999. Результаты количественного анализа демонстрируют удовлетворительную точность в диапазоне 85–115%, а их разброс отвечает требованиям стандарта SH/T 0230-2019¹.

Введение

Для ввода пробы сжиженного углеводородного газа, как правило, применяется устройство для ввода сжиженной пробы под высоким давлением, кран для ввода сжиженной пробы или кран для ввода газообразной пробы. Испарение позволяет значительно упростить методику анализа. Однако большинство испарителей на рынке не обеспечивают достаточную воспроизводимость результатов. Из-за селективного испарения и конденсации высококипящих компонентов в транспортной линии они могут разделять низко- и высококипящие компоненты пробы во время ввода.

Чтобы обеспечить идентичность состава пробы после испарения составу жидкой пробы, газификатор Agilent оснащен редуктором давления с отверстием, при прохождении которого давление жидкости сильно падает. Это гарантирует одновременное испарение всех компонентов пробы. И редуктор, и транспортная линия подогреваются, чтобы избежать образования конденсата. Все трубки тракта пробы газификатора деактивированы, чтобы предотвратить адсорбцию активных компонентов. Максимальное давление пробы на входе в газификатор — 1 000 psi. Выходное давление газификатора на заводе-изготовителе установлено равным $(12 \pm 2,5)$ psi. Это гарантирует, что независимо от исходного давления, под которым находится проба, давление на входе газового хроматографа будет постоянным, что очень важно, чтобы обеспечить воспроизводимость результатов хроматографии.

В данной работе с помощью этого устройства были проанализированы несколько проб сжиженного углеводородного газа. Газификатор позволил добиться отличной воспроизводимости (как правило, не хуже 1%). Калибровочные кривые кислородсодержащих соединений продемонстрировали отличную линейность во всем диапазоне их типичных концентраций. Разброс результатов количественного определения углеводородов и кислородсодержащих соединений отвечал критериям стандарта SH/T 0230-2019¹. Точность количественного определения лежала в диапазоне 85–115%.

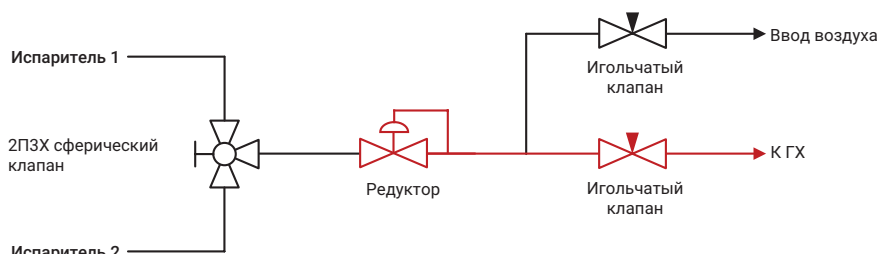
Экспериментальная часть

Диаграмма тракта пробы газификатора для ГХ Agilent показана на рис. 1. Основными компонентами газификатора являются:

- Два ввода для подачи газообразных и жидких проб, переключаемых ручным двухпозиционным трехходовым краном.
- Обогреваемый редуктор (испаритель), температура которого задается и управляется газовым хроматографом и отображается его пользовательским интерфейсом (на экране хроматографа, в браузере и в программе сбора данных).
- Транспортная линия, которая нагревается до постоянной температуры 100 °С.

- Механический игольчатый клапан линии продувки.
- Механический игольчатый клапан для регулировки скорости подачи газа на линии подачи пробы.

Эксперименты выполнялись на ГХ Agilent 8890, оснащенном газификатором, двумя кранами для ввода пробы газа, блоком управления пневматикой, деактивированным испарителем с делением / без деления потока и двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). На рис. 2 приведена схема установки, а на рис. 3 показано, как газификатор подключается к ГХ Agilent 8890. Пробы СУГ сначала подвергались испарению в газификаторе, а затем переносились в кран для отбора пробы газа для ввода в хроматограф. Углеводороды сначала пропускались через колонку Agilent Lowox, 10 м × 0,53 мм (кат. № CP8587), а затем разделялись на колонке



Примечание. 2ПЗХ = двухпозиционный трехходовой, красный цвет обозначает обогреваемые элементы.

Рис. 1. Схема тракта пробы газификатора для ГХ.

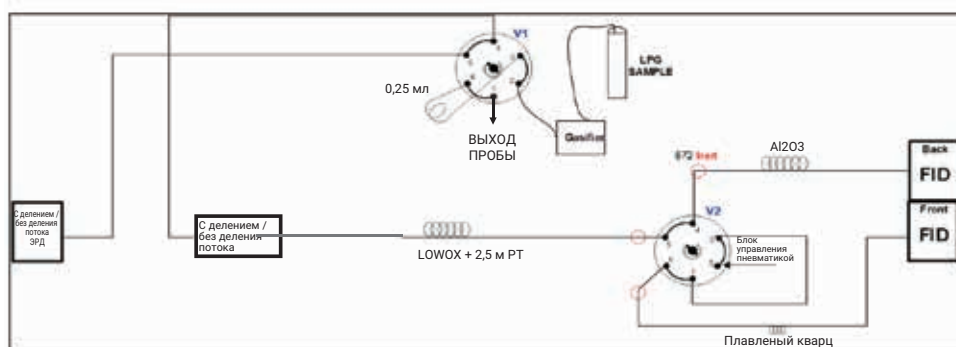


Рис. 2. Схема системы ГХ Agilent 8890.



Рис. 3. Газификатор для ГХ Agilent, установленный на ГХ Agilent 8890.

Agilent PLOT Al₂O₃ «М», 30 м × 0,53 мм (кат. № 19095P-M23). После этого кран 2 переключался и направлял выходящие после углеводородов кислородсодержащие соединения к другому ПИД для разделения и детектирования. Пробы вводились в режиме с делением потока с использованием лайнера Agilent для испарителей с делением потока (кат. № 5190-2295). Для управления прибором, а также сбора и анализа данных использовался пакет ПО Agilent OpenLab 2.4. Данные собирались на скорости 5 и 20 Гц. Параметры прибора приведены в табл. 1.

Стандартные пробы СУГ (табл. 2) и калибровочная смесь кислородсодержащих газов (табл. 3) были приобретены в компании Air Liquide Corporation.

Таблица 1. Параметры прибора.

Параметр	Значение
Газовый хроматограф	Agilent 8890A
Газификатор	Испаритель: 150 °С Транспортная линия: 100 °С Расход газа через газовый кран : 20 мл/мин
Кран для ввода пробы газа	Шестипортовый, петля объемом 0,25 мл, 150 °С
События	0,01 мин: кран 1 открыт 0,5 мин: кран 1 закрыт 4 мин: кран 2 открыт 14 мин: кран 2 закрыт
С делением / без деления потока	200 °С, коэффициент деления потока 40:1
Расход газа через колонку (He)	4,5 мл/мин
Колонка	Колонка 1: Agilent HP-AL/M, 30 м × 0,53 мм, 15 мкм (кат. № 19095P-M23) Колонка 2: Agilent Lowox, 10 м × 0,53 мм, 10 мкм (кат. № CP8587)
Термостат	90 °С (1 мин), 6 °С/мин до 168 °С
ПИД	300 °С Н ₂ : 30 мл/мин Воздух: 400 мл/мин Подпиточный газ (N ₂): 25 мл/мин

Таблица 2. Стандарты СУГ.

Компонент	Стандарт 1	Стандарт 2
	1 МПа	2 МПа
Концентрация (об. %)		
Пропан (C3)	10,80%	0,0596%
Пропилен (C3=)	2,03%	0,0104%
Изобутан (i-C4)	24,30%	53,48%
n-Бутан (n-C4)	27,23%	5,04%
транс-2-Бутен (trs-C4=)	5,10%	40,20%
1-Бутен (1-C4=)	5,06%	Н/П
Изобутен (i-C4=)	5,18%	Н/П
цис-Бутен (Cis-C4=)	5,08%	Н/П
1,3-Бутадиен (1,3-C4=)	0,473%	Н/П
Изопентан (i-C5)	4,82%	0,0105%
1-Пентен (1-C5=)	4,82%	0,00569%
Диметилвый эфир	5,07%	0,9860%
Метил-трет-бутиловый эфир	0,00968%	0,0704%
Метанол	0,0190%	0,0682%
Ацетон	0,0100%	0,0688%

Таблица 3. Калибровочные стандарты кислородсодержащих соединений.

Компонент	Газообразная калибровочная смесь кислородсодержащих соединений в N ₂			
	Концентрация (об. %)			
Диметилвый эфир	0,0505%	4,99%	9,97%	40,3%
Метил-трет-бутиловый эфир	0,0100%	0,0994%	0,496%	1,01%
Метанол	0,0101%	0,103%	0,528%	1,03%
Ацетон	0,0100%	0,101%	0,499%	1,03%

Результаты и их обсуждение

Хроматограмма

Эксперимент проводился в соответствии с требованиями стандарта SH/T 0230-2019 (аналог ASTM D2163)². Типичные хроматограммы кислородсодержащих соединений, полученные с использованием стандарта СУГ 1, приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показана хроматограмма углеводородов, снятая задним ПИД, а на рис. 5 – хроматограмма кислородсодержащих соединений, снятая передним ПИД.

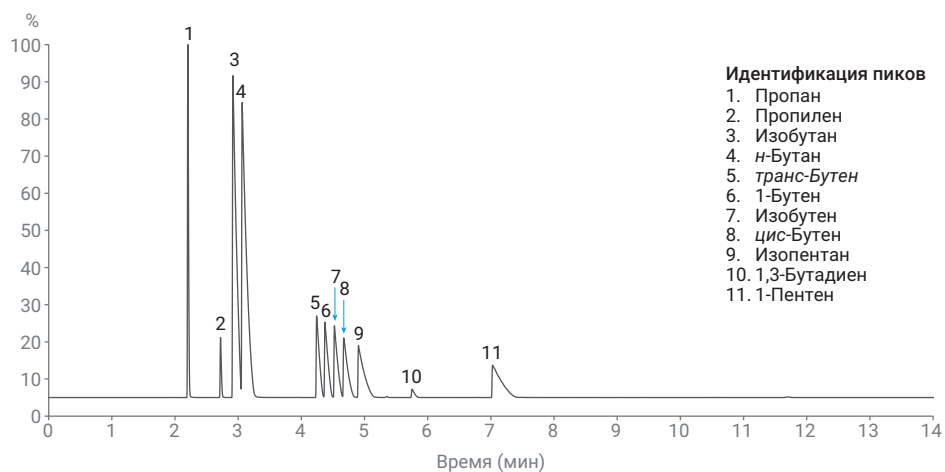


Рис. 4. Хроматограмма углеводородов, снятая задним ПИД.

Количественный анализ

Воспроизводимость и калибровка определения углеводородов

В качестве калибровочного стандарта углеводородов использовался стандарт СУГ 1. Результаты шести последовательных анализов этого стандарта продемонстрировали для углеводородов отличную воспроизводимость с ОСО площади пиков лучше 1% (табл. 4).

Из средней площади пика каждого из компонентов по ур. 1¹ рассчитывался его относительный коэффициент чувствительности по отношению к n-бутану ($OKЧ_{n-C4}$), который приведен в табл. 5.

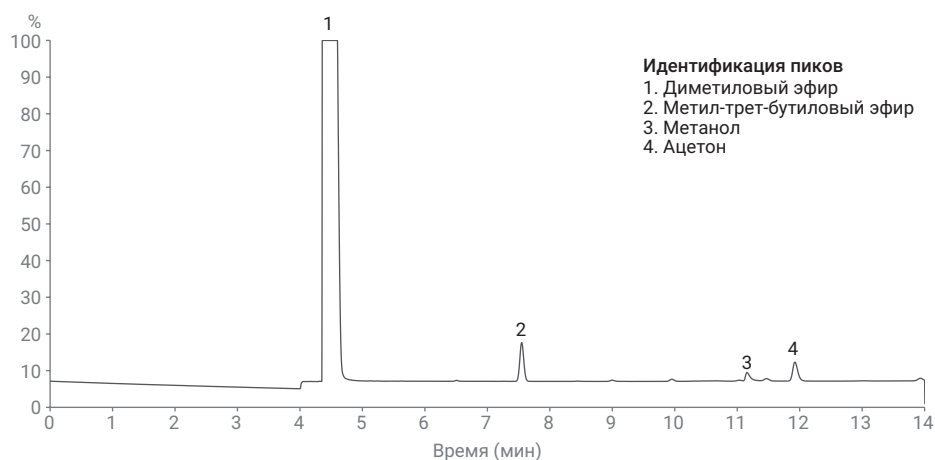


Рис. 5. Хроматограмма кислородсодержащих соединений, снятая передним ПИД.

Уравнение 1.

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

f_{vi} = относительный коэффициент чувствительности для компонента i

V_{Ti} = номинальная объемная доля (в %) компонента i (моль/моль)

V_{Ts} = номинальная объемная доля (в %) газа-разбавителя (моль/моль)

A_{Ti} = площадь пика компонента i (моль/моль)

A_{Ts} = площадь пика газа-разбавителя (моль/моль)

Таблица 4. Воспроизводимость определения углеводородов.

Анализ	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	Cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22 553,8	4 362,9	67 025,5	75 486,2	13 842,0	13 834,3	13 779,8	14 077,9	1 368,62	16 714,9	16 054,0
2	22 272,8	4 303,9	66 497,2	74 998,6	13 759,2	13 764,3	13 738,0	14 004,3	1 358,18	16 711,6	15 989,9
3	22 318,4	4 315,1	66 528,3	74 968,8	13 761,1	13 769,3	13 730,9	14 024,6	1 358,56	16 630,4	15 971,4
4	22 314,6	4 311,4	66 694,7	75 234,7	13 806,2	13 808,6	13 741,4	14 044,4	1 362,19	16 689,0	16 051,7
5	22 298,0	4 308,0	66 656,7	75 158,9	13 792,2	13 796,8	13 772,4	14 047,5	1 361,31	16 700,3	15 989,4
6	22 262,6	4 302,4	66 463,6	74 950,7	13 756,6	13 758,3	13 726,6	14 003,9	1 357,45	16 680,0	15 994,9
Среднее значение	22 336,7	4 317,3	66 644,3	75 133,0	13 786,2	13 788,6	13 748,2	14 033,8	1 361,1	16 687,7	16 008,5
CO	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%

Таблица 5. Экспериментальные значения $OKЧ_{n-C4}$

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

Воспроизводимость и калибровка определения кислородсодержащих соединений

Система калибровалась по стандартам четырех кислородсодержащих соединений: диметиловому эфиру (ДМЭ), метил-трет-бутиловому эфиру (МТБЭ), метанолу и ацетону. Трубки нового газификатора были деактивированы, чтобы предотвратить искажение результатов из-за адсорбции. Как показано на рис. 6, калибровочные кривые для всех четырех кислородсодержащих соединений во всем диапазоне концентраций, в которых они, как правило, присутствуют в СУГ, продемонстрировали неплохую линейность (R^2 более 0,999). В табл. 6 приведены сводные данные о воспроизводимости ($n = 10$, ОСО площади пиков лучше 1%) для каждой из концентраций калибровочного стандарта.

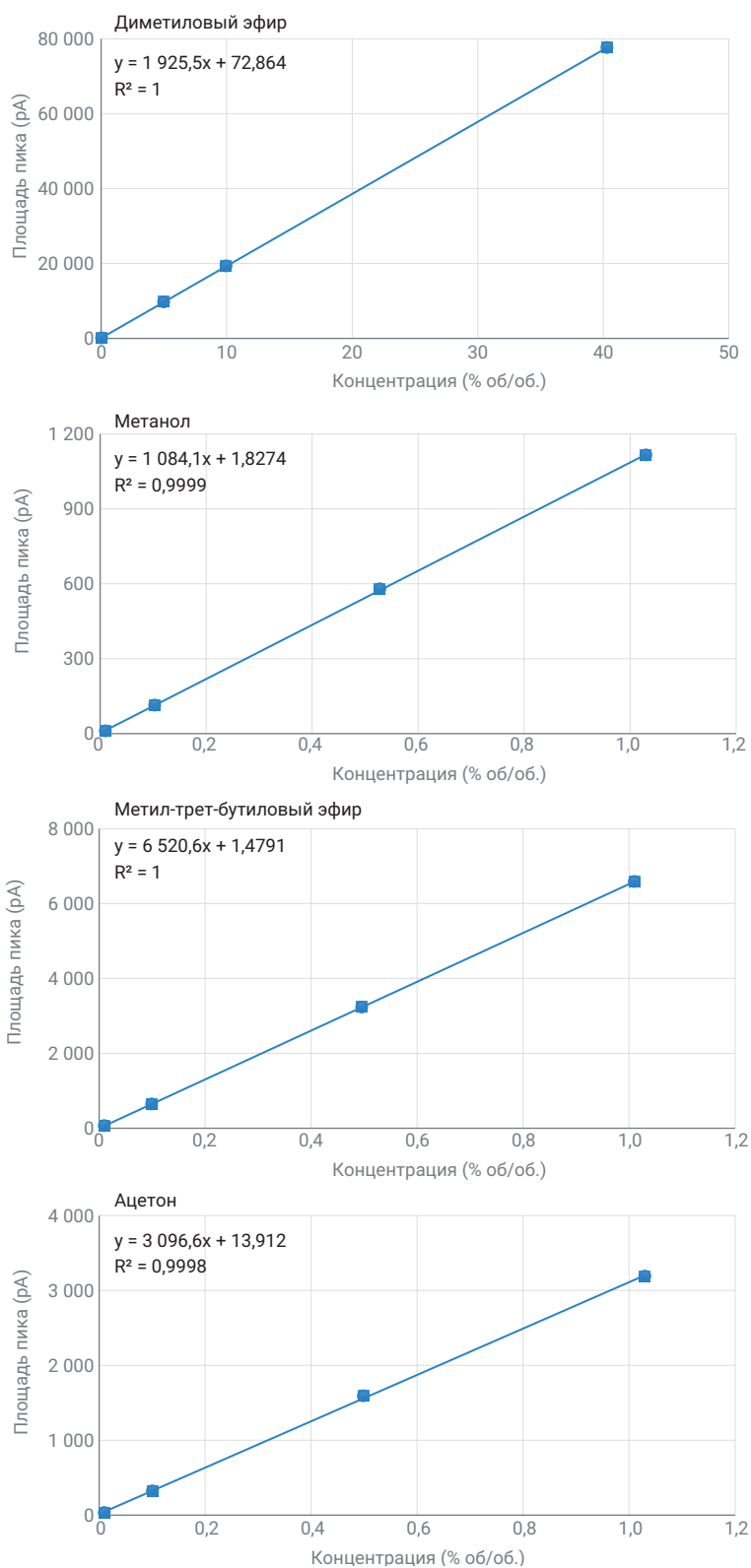


Рис. 6. Калибровочные кривые четырех наиболее распространенных в СУГ кислородсодержащих соединений.

Количественный анализ

В качестве пробы неизвестного состава анализировался стандарт СУГ 2.

Концентрации кислородсодержащих соединений и углеводородов рассчитывались из средних значений интенсивности сигнала детектора для двух последовательных анализов по уравнениям 2 и 3, соответственно.

Разброс и точность количественного определения приведены в табл. 7. Для всех компонентов воспроизводимость отвечала требованиям стандарта SH/T 0230-2019¹. Точность количественного определения рассчитывалась путем сравнения концентрации, определенной экспериментальным путем, с сертифицированной концентрацией, и лежала в диапазоне 85–115%.

Уравнение 2.

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

V_{Oj} = номинальная объемная доля (в %) кислородсодержащего соединения j (моль/моль)

A_{Oj} = площадь пика кислородсодержащего компонента j

a_j, b_j = коэффициент наклона и точка пересечения с осью координат калибровочной кривой кислородсодержащего соединения j

Уравнение 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} = концентрация компонента i в пробе

f_{Vi} = относительный коэффициент чувствительности для компонента i , рассчитанный по ур. 1

A_{Ti} = площадь пика компонента i в пробе

$\sum_{j=1}^m V_{Oj}$ = суммарная концентрация m кислородсодержащих соединений, рассчитанных по ур. 2

Таблица 6. Воспроизводимость и линейность определения четырех кислородсодержащих соединений.

Компонент	Воспроизводимость (ОСО площади пика, n = 10)				R ²
	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3	Уровень 4	
Диметиловый эфир	0,18%	0,08%	0,12%	0,11%	1
Метил-трет-бутиловый эфир	0,30%	0,09%	0,18%	0,11%	1
Метанол	0,92%	0,49%	0,73%	0,2%	0,9999
Ацетон	0,21%	0,11%	0,38%	0,45%	0,9998

Таблица 7. Точность и воспроизводимость количественного анализа.

Компонент кислородсодержащего соединения	Сертифицированная концентрация	Экспериментальная концентрация		Точность		Воспроизводимость (r)			
	Об. %	Анализ 1 x_1 (об. %)	Анализ 2 x_2 (об. %)	Анализ 1	Анализ 2	Уравнение $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Критерий → $ x_1 - x_2 < r$
Диметиловый эфир	0,986	0,879	0,894	89,2%	90,6%	$0,202 * x^{0,749}$	0,185	0,015	✓
МТБЭ	0,0704	0,0730	0,0744	103,8%	105,7%	$0,142 * x^{0,876}$	0,014	0,001	✓
Метанол	0,0682	0,0619	0,0596	90,8%	87,3%	$0,238 * x^{0,870}$	0,021	0,002	✓
Ацетон	0,0688	0,0699	0,0712	101,6%	103,5%	$0,148 * x^{0,676}$	0,025	0,001	✓
Пропан	0,0596	0,0621	0,0615	104,2%	103,2%	$0,098 * x^{0,550}$	0,0212	0,0006	✓
Пропилен	0,0104	0,0096	0,0094	92,5%	90,2%	$0,039 * x^{0,719}$	0,0014	0,0002	✓
Изобутан	53,48	53,19	53,19	99,5%	99,5%	$0,056 * x^{0,772}$	1,2037	0,0007	✓
<i>n</i> -Бутан	5,040	5,156	5,154	102,3%	102,3%	$0,086 * x^{0,409}$	0,1682	0,0016	✓
<i>транс</i> -Бутен-2	40,20	40,48	40,47	100,7%	100,7%	$0,100 * x^{0,775}$	1,7601	0,0128	✓
Изопентан	0,0105	0,0111	0,0111	106,1%	105,4%	$0,100 * x^{0,884}$	0,0020	0,0001	✓
1-Пентен	0,00569	0,00647	0,00628	113,7%	110,3%	$0,197 * x^{1,068}$	0,0009	0,0002	✓

Выводы

Газификатор для ГХ Agilent для определения кислородсодержащих соединений в сжиженном углеводородном газе обеспечивает отличную воспроизводимость (ОСО лучше 1%) и для углеводородов, и для кислородсодержащих веществ. Деактивированные трубки газификатора помогают обеспечить линейность калибровочной кривой кислородсодержащих соединений во всем диапазоне их типичных концентраций. Результаты количественного определения демонстрируют удовлетворительную точность, а их разброс отвечает требованиям стандарта SH/T 0230-2019¹. Это миниатюрное устройство было установлено как можно ближе к крану для ввода пробы газа ГХ, чтобы уменьшить число потенциальных холодных точек. Для контроля и управления газификатором использовался пользовательский интерфейс ГХ, что позволяет легко и просто выполнить надежный анализ сжиженного углеводородного газа.

Литература

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

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2020
Напечатано в США 20 октября 2020 г.
5994-2623RU

