

Détermination de la composition en hydrocarbures de gaz de pétrole liquéfiés avec le gazéifieur pour GC Agilent et le système de Micro GC Agilent 990

Auteur

Li Wan
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Il est difficile d'analyser avec précision et exactitude les gaz de pétrole liquéfiés (GPL). Une discrimination et de la condensation se produisent le long de ligne de transfert, ce qui altère la reproductibilité. Cette note d'application présente une méthode d'analyse fiable et rapide du gaz de pétrole liquéfié avec le gazéifieur pour GC Agilent et le système de Micro GC Agilent 990.

Introduction

La précision et l'exactitude de la distribution en composés hydrocarbures du gaz de pétrole liquéfié (GPL) sont des informations importantes pour la commercialisation de ce produit aux utilisateurs finaux. Les techniques typiquement utilisées pour échantillonner du 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 gazéifié, le gazéifieur pour GC 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 $12 \text{ psi} \pm 2,5 \text{ psi}$, une valeur de sécurité permettant de protéger l'élément d'injection du système de micro GC (tolérance maximale de 14,5 psi). Ceci confère une pression de sortie uniforme aux échantillons de pressions différentes, ce qui est essentiel à l'obtention de performances de GC reproductibles.

Dans cette note d'application, le gazéifieur pour GC est couplé au système de Micro GC Agilent 990 pour assurer une analyse fiable et rapide des gaz de pétrole liquéfiés.

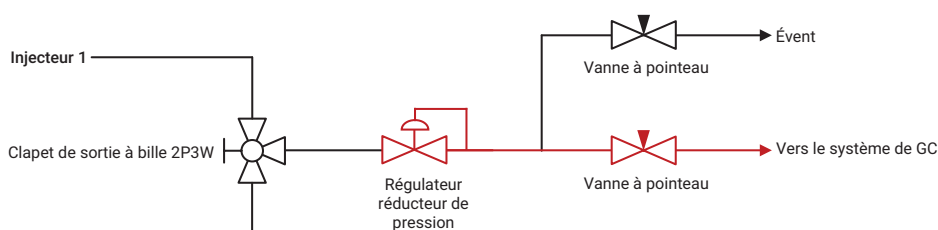
Données expérimentales

Les expériences ont été menées sur un système de Micro GC Agilent 990 équipé d'un gazéifieur. La figure 1

illustre la connexion entre le gazéifieur et le système de Micro GC Agilent 990. Le schéma du circuit d'écoulement du gazéifieur est illustré sur la figure 2.



Figure 1. Gazéifieur pour GC G3535A Agilent installé sur le système de Micro GC Agilent 990.



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

Figure 2. Schéma du circuit d'écoulement du gazéifieur pour GC.

Une voie avec colonne Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 8 m et rétrobalayage a été utilisée pour l'analyse des hydrocarbures dans le GPL. Les paramètres de l'instrument sont présentés sur la figure 1.

Tableau 1. Paramètres de l'instrument.

Gazéifieur	
Température de vaporisation	150 °C
Température de la ligne de transfert	100 °C
Système de Micro GC Agilent 990, colonne Agilent J&W CP-Sil 5CB de 8 m, rétrobalayage	
Gaz vecteur	Hélium
Pression en tête de colonne	150 kPa
Température de colonne	100 °C
Durée d'injection	40 ms
Temps de rétrobalayage	S.o.
Inversion du signal	Non
Injecteur d'échantillon et température de l'injecteur	110 °C

Les échantillons de GPL étalons ont été achetés auprès d'Air Liquide Corporation. Le tableau 2 détaille la composition des étalons.

Tableau 2. Étalons de GPL.

Composant (% vol.)	Étalon 1 (2 Mpa)	Étalon 2 (5 Mpa)
Éthane (C2)	0,00460%	0,0900%
Propane (C3)	19,69%	10,81%
iso-Butane (i-C4)	20,40%	30,00%
n-Butane (n-C4)	58,41%	58,77%
iso-Pentane (i-C5)	1,030%	0,101%
1-Pentène (1-C5=)	0,208%	0,104%
n-Pentane (n-C5)	0,109%	0,102%
n-Hexane (n-C6)	0,0515%	0,0107%
n-Heptane (n-C6)	0,0483%	S.o.
n-Octane (n-C6)	0,0491%	S.o.

Résultats et discussion

Reproductibilité

L'étalon de GPL 1 a servi de gaz d'étalonnage pour les hydrocarbures. Cinquante analyses consécutives ont été réalisées. La reproductibilité avec les hydrocarbures s'est avérée excellente, avec un écart-type relatif des aires inférieur à 1 % et un écart-type relatif des temps de rétention (TR) inférieur à 0,2 %, comme indiqué dans le tableau 3. La figure 3 a été obtenue par superposition de 50 chromatogrammes.

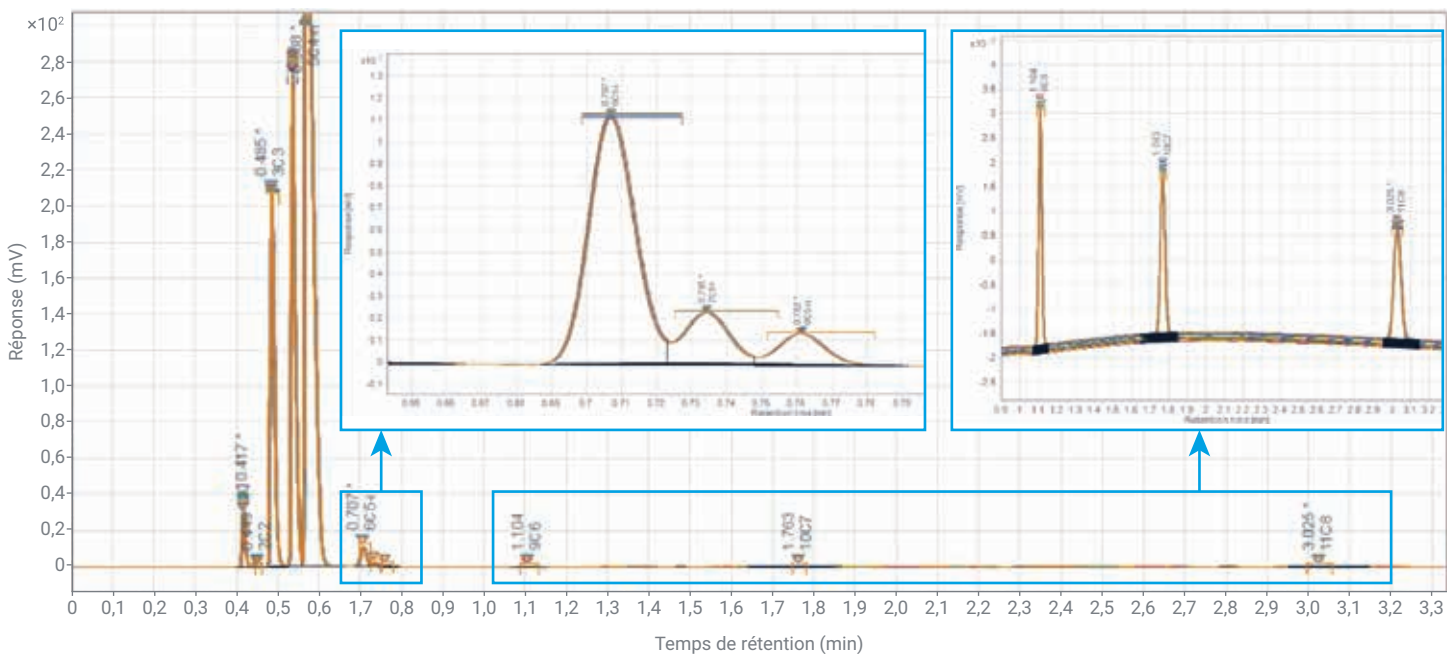


Figure 3. Superposition de cinquante analyses du mélange étalon de GPL.

Tableau 3. Reproductibilité et RRF_{n-C4} expérimental obtenus avec le mélange étalon de GPL.

Composant	TR (s) moyen (n = 50)	RSD du TR (%)	Aire moyenne de pic (mV * s) moyenne (n = 50)	RSD de l'aire des pics (%)	RRF_{n-C4} expérimental
C2	0,449	0,17%	0,029	0,89%	1,49
C3	0,485	0,17%	143,92	0,17%	1,285
<i>i</i> -C4	0,535	0,14%	186,18	0,31%	1,029
<i>n</i> -C4	0,567	0,18%	548,68	0,34%	1
<i>i</i> -C5	0,707	0,13%	10,59	0,40%	0,914
1-C5=	0,735	0,12%	2,18	0,63%	0,896
<i>n</i> -C5	0,761	0,12%	1,35	0,38%	0,759
<i>n</i> -C6	1,104	0,08%	0,62	0,42%	0,781
<i>n</i> -C7	1,762	0,04%	0,63	0,65%	0,722
<i>n</i> -C8	3,023	0,02%	0,68	0,47%	0,683

Effet mémoire

L'effet mémoire a été évalué en alternant une analyse d'échantillon et une analyse à blanc. Entre l'analyse d'échantillon et l'analyse à blanc, le système a été purgé au N₂ (débit d'évent du gazéifieur : 100 mL/min) pendant 2 minutes. Le taux d'effet mémoire, obtenu par comparaison de la réponse de chaque composant de l'analyse à blanc et de l'analyse d'échantillon, s'est avéré inférieur à 0,4 % (effet mémoire < 2 ppm pour C6+).

Précision et exactitude de la quantification

L'exactitude de la quantification du système de Micro GC équipé du gazéifieur a été évaluée en comparant la concentration déterminée expérimentalement et la concentration nominale. L'étalon de GPL 2 a été analysé de manière à imiter un échantillon réel dans les mêmes conditions expérimentales que le mélange étalon. Le chromatogramme est représenté sur la figure 4 et les résultats des écarts-types relatifs des aires des pics et des TR sont présentés dans le tableau 5.

Pour chaque composant présent dans le mélange étalon, l'aire de pic moyenne a permis de calculer le facteur de réponse relative par rapport au *n*-butane (RRF_{n-C4}) selon l'Équation 1¹. Les résultats de l'étalonnage figurent dans le tableau 3. La concentration expérimentale de l'étalon de GPL 2 a ensuite été calculée d'après l'Équation 2¹. L'erreur relative entre la concentration déterminée expérimentalement et la concentration nominale pour chaque composant s'est avérée inférieure à 10 %. Même si la norme SH/T 0230-2019¹ ne contient aucune spécification quant à l'exactitude de la méthode, l'exactitude de la méthode avec gazéifieur et système de micro GC s'est avérée acceptable pour les analyses quantitatives courantes par GC.

Les concentrations expérimentales obtenues à l'aide de deux analyses consécutives de l'étalon de GPL 2 ont permis d'évaluer la reproductibilité de la méthode. La reproductibilité (*r*) des deux analyses consécutives a été calculée conformément aux exigences des normes SH/T 0230-2019¹ et ASTM D2163-14². La reproductibilité calculée pour tous les composants de l'étalon de GPL 2 était inférieure à la concentration moyenne des deux analyses, comme indiqué dans le tableau 6.

Tableau 4. Effet mémoire.

Aire de pic (mV * s)	Analyse d'échantillon	Analyse d'effet mémoire	Effet mémoire (%)
C2	0,029	0	0,00%
C3	143,84	0,152	0,11%
<i>i</i> -C4	186,79	0,289	0,15%
<i>n</i> -C4	550,79	0,709	0,13%
<i>i</i> -C5	10,69	0,021	0,20%
1-C5=	2,194	0,003	0,14%
<i>n</i> -C5	1,381	0,002	0,14%
<i>n</i> -C6	0,616	0,001	0,16%
<i>n</i> -C7	0,62	0,002	0,32%
<i>n</i> -C8	0,668	0,002	0,30%

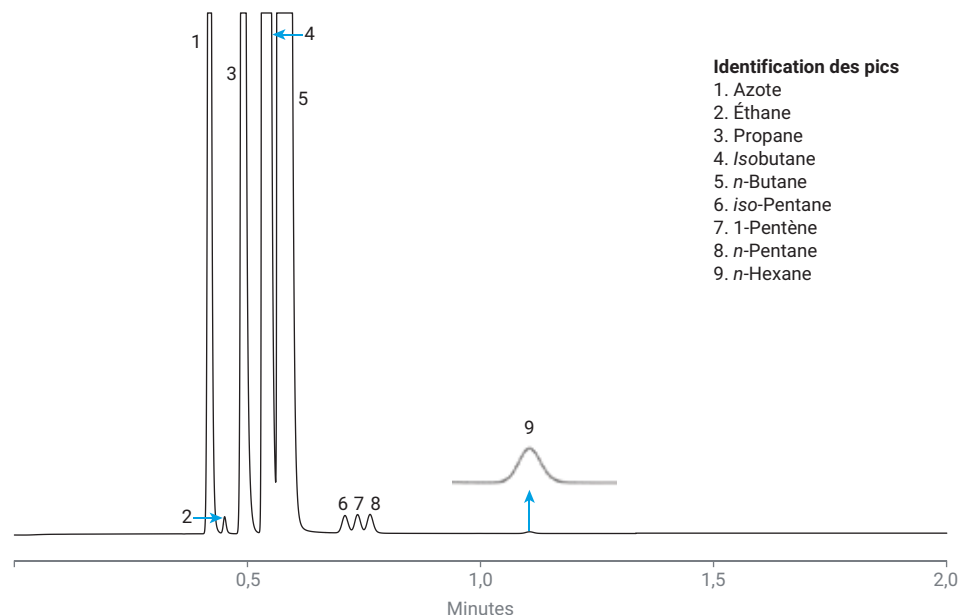


Figure 4. Chromatogramme de l'étalon de GPL 2.

Tableau 5. Exactitude de la quantification des hydrocarbures dans le GPL.

Composant	TR (s) moyen (n = 10)	RSD du TR (%)	Aire moyenne de pic (mV * s) (n = 10)	RSD de l'aire (%)	Concentration expérimentale (% vol.)	Concentration nominale (% vol.)	Exactitude
C2	0,451	0,07%	0,49	0,33%	0,08%	0,09%	90,90%
C3	0,489	0,08%	75,85	0,31%	10,92%	10,81%	101,00%
i-C4	0,534	0,14%	257,4	0,19%	29,67%	30,00%	98,90%
n-C4	0,566	0,05%	526,89	0,15%	59,01%	58,77%	100,40%
i-C5	0,709	0,05%	1,051	0,36%	0,11%	0,10%	106,60%
1-C5=	0,736	0,05%	1,047	0,13%	0,11%	0,10%	101,10%
n-C5	0,763	0,05%	1,111	0,22%	0,09%	0,10%	92,60%
n-C6	1,105	0,04%	0,127	0,58%	0,01%	0,01%	103,70%

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)

Équation 2

$$V_{Ti} = \frac{f_{Vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{Vi} A_{Ti}}$$

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

f_{Vi} : Facteur de réponse relative du composant i calculé d'après l'Équation 1

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

Tableau 6. Reproductibilité de la quantification des hydrocarbures dans le GPL.

Hydrocarbure Composant	Concentration expérimentale		Reproductibilité (r)			
	Analyse 1 x_1 (% vol.)	Analyse 2 x_2 (% vol.)	Équation $x=(x_1+x_2)/2$	r	$ x_1-x_2 $	Vérification → $ x_1-x_2 <r$
C2	0,0817%	0,0816%	$0,108*x^{0,7824}$	0,0137	0,0001	✓
C3	10,944%	10,939%	$0,098*x^{0,550}$	0,3654	0,0056	✓
i-C4	29,685%	29,680%	$0,056*x^{0,772}$	0,7673	0,0051	✓
n-C4	58,973%	58,983%	$0,086*x^{0,409}$	0,4557	0,0103	✓
i-C5	0,107%	0,107%	$0,100*x^{0,864}$	0,0145	0,0001	✓
1-C5=	0,105%	0,105%	$0,197*x^{1,068}$	0,0177	0,0003	✓
n-C5	0,0940%	0,0942%	$0,044*x^{0,4}$	0,0171	0,0002	✓
n-C6	0,0111%	0,0112%	$0,341*x^{0,75}$	0,0117	0,0001	✓

Remarque : Les spécifications relatives à la reproductibilité pour les composants C2 à 1-C5= sont issues de la norme SH/T 0230-2019 ; elles ne s'appliquent pas à n-C5 et n-C6 ; les valeurs indiquées sont extraites de la norme ASTM D2163-2014.

Conclusion

L'association du gazéifieur pour GC Agilent et du système de Micro GC Agilent 990 est adaptée à l'analyse de la composition en hydrocarbures du GPL ; elle donne une très bonne reproductibilité sur les aires (RDS < 1 %) et sur les TR (RDS < 0,2 %). Le système est rapide et peut réaliser une analyse des espèces en C2~C6 en deux minutes. La précision quantitative a respecté les exigences de la norme SH/T 0230-2019¹ et a donné une exactitude quantitative acceptable (erreur relative < 10 %). Le dispositif est contrôlé et suivi via une interface utilisateur du système de GC, offrant ainsi une méthode simple, rapide 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

DE.3724074074

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Imprimé aux États-Unis, le 22 octobre 2020
5994-2624FR

