

# Determinazione della composizione degli idrocarburi in gas di petrolio liquefatto mediante il gassificatore per GC Agilent e il sistema Micro GC Agilent 990

## **Autore**

Li Wan  
Agilent Technologies, Inc.

## **Abstract**

L'analisi del gas di petrolio liquefatto (GPL) con precisione e accuratezza elevate è difficoltosa. Lungo la transfer line si verificano discriminazione e condensazione, che danno come risultato una ripetibilità insoddisfacente. Questa nota applicativa presenta un metodo rapido e affidabile per l'analisi del gas di petrolio liquefatto mediante il gassificatore per GC Agilent e il sistema Micro GC Agilent 990.

## Introduzione

La precisione e l'accuratezza della distribuzione dei componenti idrocarburi dei gas di petrolio liquefatti (GPL) è importante ai fini della vendita di questo materiale all'utilizzatore finale. Le tipiche tecniche di campionamento per il gas di petrolio liquefatto prevedono un dispositivo di iniezione di liquido ad alta pressione, una valvola di campionamento per liquidi e una valvola di campionamento gas accoppiata a un vaporizzatore. La vaporizzazione è un metodo relativamente semplice per una tale applicazione. La maggior parte dei vaporizzatori presenti sul mercato presenta tuttavia un problema di ripetibilità. Nel processo di campionamento, può verificarsi la discriminazione degli analiti con punto di ebollizione basso e alto a causa della vaporizzazione e condensazione selettiva dei componenti pesanti lungo la transfer line.

Per mantenere la composizione del campione dallo stato liquido allo stato gassificato, il gassificatore per GC Agilent utilizza un regolatore riduttore di pressione che è in grado di creare una caduta di pressione significativa e improvvisa per un liquido altamente pressurizzato che passa attraverso il suo orifizio. Ciò garantisce che tutti i composti vaporizzino contemporaneamente. Sia il regolatore che la transfer line sono riscaldati per prevenire la condensazione. I tubi del percorso di flusso sono disattivati in modo da evitare l'adsorbimento di componenti attivi. Il limite massimo per la pressione del campione è di 1.000 psi. La pressione di uscita del gassificatore è impostata di fabbrica su 12 psi  $\pm$  2,5 psi, un valore di sicurezza per proteggere il dado di iniezione del sistema Micro GC (tolleranza massima 14,5 psi). Ciò fornisce una pressione uniforme in uscita per campioni a pressioni differenti, il che è fondamentale per generare prestazioni GC riproducibili.

In questa nota applicativa il gassificatore per GC è accoppiato con il sistema Micro GC 990 per fornire un'analisi rapida e affidabile dei gas di petrolio liquefatti.

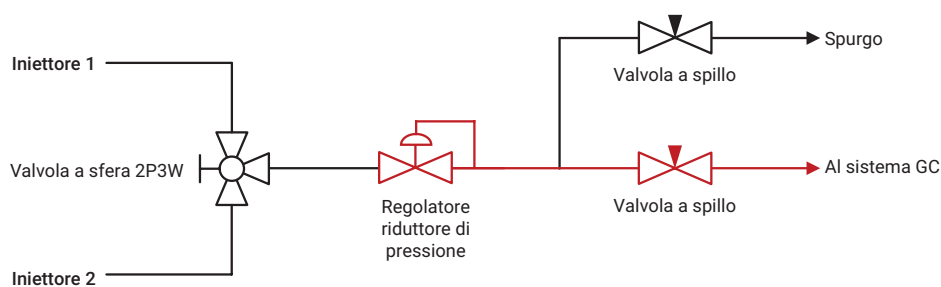
## Condizioni sperimentali

Gli esperimenti sono stati condotti utilizzando un sistema Micro GC 990 configurato con un gassificatore.

La Figura 1 mostra in che modo il gassificatore si accoppia con il sistema Micro GC 990. Il diagramma del percorso di flusso del gassificatore è mostrato nella Figura 2.



Figura 1. Il gassificatore per GC Agilent G3535A installato sul sistema Micro GC Agilent 990.



Nota: 2P3W = 2 posizioni/3 vie, il colore rosso indica le parti riscaldate.

Figura 2. Diagramma del percorso di flusso del gassificatore per GC.

Un canale Agilent J&W CP-Sil 5 CB da 8 m con backflush è stato utilizzato per l'analisi di idrocarburi in GPL. Le condizioni strumentali sono riportate nella Tabella 1.

**Tabella 1.** Condizioni strumentali.

Gassificatore	
Temperatura del vaporizzatore	150 °C
Temperatura della transfer line	100 °C
Micro GC Agilent 990, Agilent J&W CP-Sil 5CB da 8 m, backflush	
Gas di trasporto	Elio
Pressione in testa alla colonna	150 kPa
Temperatura della colonna	100 °C
Tempo di iniezione	40 ms
Tempo di backflush	NA
Segnale di inversione	No
Temperatura ingresso campione e iniettore	110 °C

Campioni di standard di GPL sono stati acquistati presso Air Liquid Corporation. La tabella 2 riporta le informazioni sui campioni.

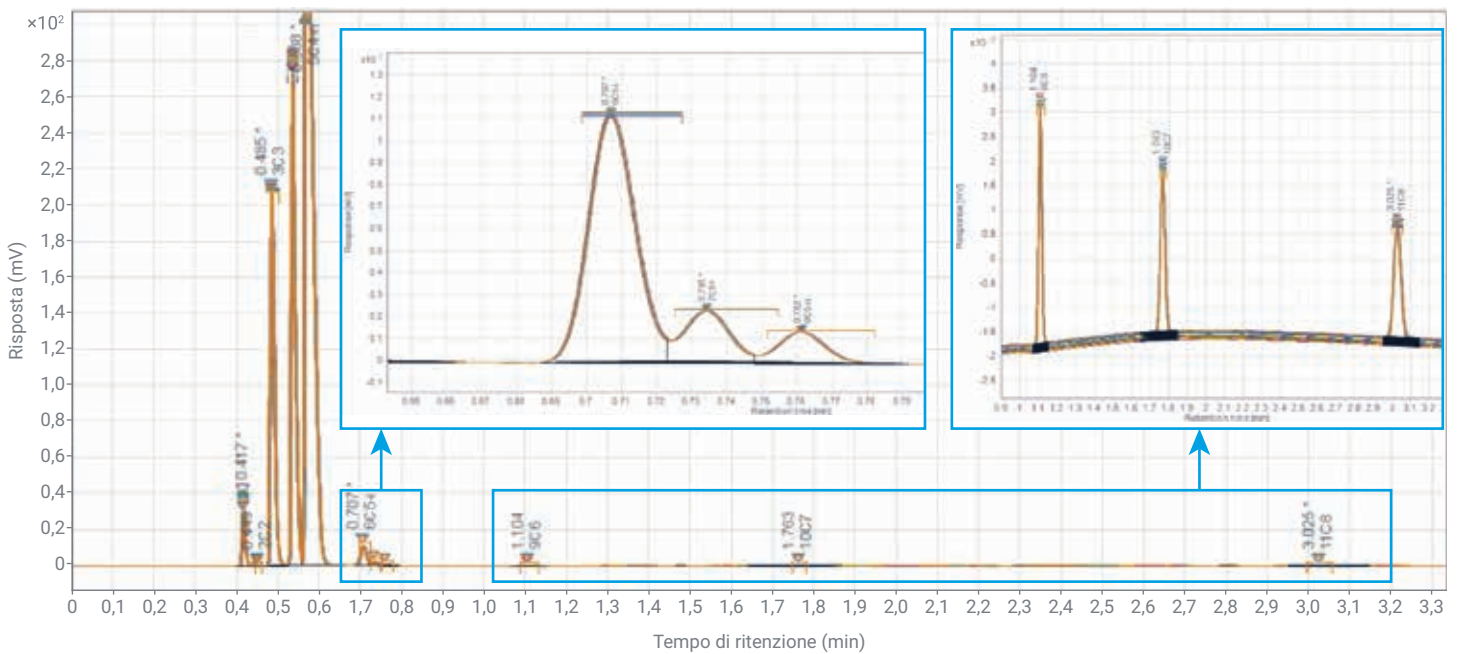
**Tabella 2.** Standard di GPL.

Componente (% vol)	Standard 1 (2 Mpa)	Standard 2 (5 Mpa)
Etano (C2)	0,00460%	0,0900%
Propano (C3)	19,69%	10,81%
iso-butano (i-C4)	20,40%	30,00%
n-butano (n-C4)	58,41%	58,77%
iso-pentano (i-C5)	1,030%	0,101%
1-pentene (1-C5=)	0,208%	0,104%
n-pentano (n-C5)	0,109%	0,102%
n-esano (n-C6)	0,0515%	0,0107%
n-eptano (n-C6)	0,0483%	NA
n-ottano (n-C6)	0,0491%	NA

## Risultati e discussione

### Ripetibilità

Lo standard di GPL 1 è usato come gas di calibrazione di idrocarburi. Sono state condotte cinquanta analisi consecutive. La ripetibilità per gli idrocarburi è eccellente, con un valore RSD dell'area inferiore a 1% e un valore di RSD del tempo di ritenzione (RT) inferiore a 0,2%, come riportato nella Tabella 3. La Figura 3 è la sovrapposizione di 50 cromatogrammi.



**Figura 3.** Sovrapposizione di cinquanta analisi utilizzando lo standard di calibrazione di GPL.

**Tabella 3.** Ripetibilità e valore  $RRF_{n-C4}$  sperimentale ottenuti utilizzando lo standard di calibrazione di GPL.

Componente	RT medio (s) (n = 50)	RSD % RT	Area del picco media (mV * s) (n = 50)	RSD % area	$RRF_{n-C4}$ sperimentale
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

### Effetto memoria

L'effetto memoria viene valutato alternando l'analisi di un campione e l'analisi di un bianco. Tra analisi del campione e analisi del bianco, il sistema viene spurgato mediante  $N_2$  (flusso di spurgo del gassificatore 100 mL/min) per 2 minuti. L'effetto memoria è inferiore a 0,4% (effetto memoria <2 ppm per C6+) quando si confronta la risposta di ciascun componente tra analisi di bianco e analisi di campione.

### Precisione e accuratezza di quantificazione

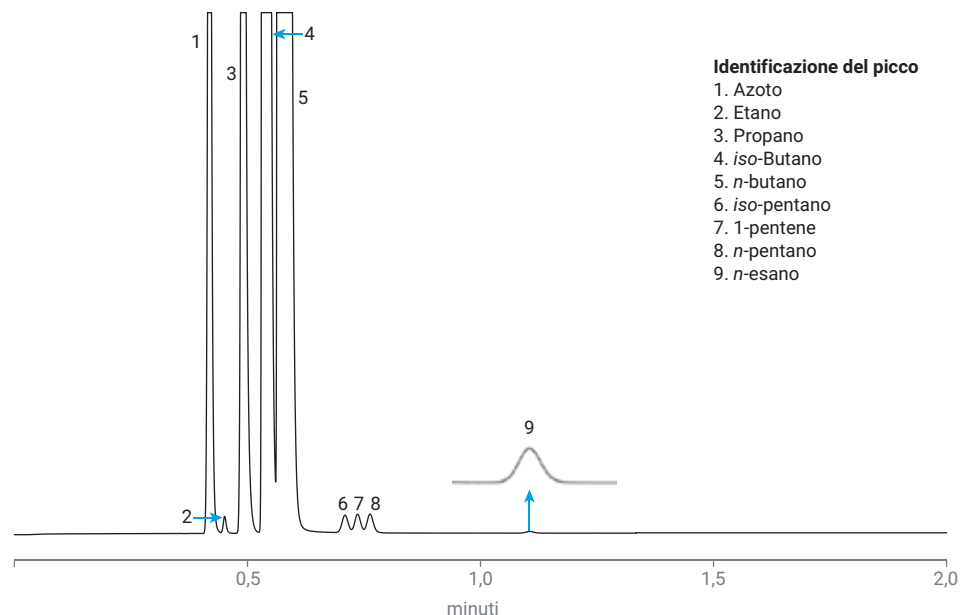
L'accuratezza di quantificazione del sistema Micro GC con il gassificatore viene valutata confrontando la concentrazione sperimentale determinata con la concentrazione nominale. Lo standard di GPL 2 viene analizzato per simulare un campione reale nelle stesse condizioni sperimentali dello standard di calibrazione. Il cromatogramma è mostrato nella Figura 4 e le prestazioni di RSD dell'area e RSD di RT sono riportate nella Tabella 5.

Per ciascun componente presente nello standard di calibrazione, l'area media del picco viene usata per calcolare il fattore di risposta relativa rispetto a *n*-butano ( $RRF_{n-C4}$ ) secondo l'Equazione 1.<sup>1</sup> I risultati della calibrazione sono riportati nella Tabella 3. La concentrazione sperimentale dello standard di GPL 2 viene quindi calcolata secondo l'Equazione 2.<sup>1</sup> L'errore relativo tra la concentrazione sperimentale determinata e la concentrazione nominale per ciascun componente è inferiore a 10%. Anche se SH/T 0230-2019<sup>1</sup> non presenta alcuna specifica sull'accuratezza del metodo, con gassificatore e Micro GC questa risulta accettabile per le usuali analisi quantitative mediante GC.

Le concentrazioni sperimentali ottenute mediante due analisi consecutive dello standard di GPL 2 sono utilizzate per valutare la ripetibilità del metodo. La ripetibilità (*r*) delle due analisi consecutive viene calcolata secondo i requisiti degli standard SH/T 0230-2019<sup>1</sup> e ASTM D2163-14<sup>2</sup>. Il valore di *r* calcolato per tutti i componenti dello standard di GPL 2 è inferiore rispetto alla concentrazione media delle due analisi, come mostrato nella Tabella 6.

**Tabella 4.** Effetto memoria.

Area del picco (mV * s)	Analisi campione	Analisi effetto memoria	Effetto memoria %
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%



**Figura 4.** Cromatogramma dello standard di GPL 2.

**Tabella 5.** Accuratezza di quantificazione di idrocarburi in GPL.

Componente	RT medio (s) (n = 10)	RSD % RT	Area del picco media (mV * s) (n = 10)	RSD % area	Concentrazione sperimentale (% vol)	Concentrazione nominale (% vol)	Accuratezza
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%

**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)

$A_{Ti}$  : area del picco del componente i (mol/mol)

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

**Equazione 2**

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

$V_{Ti}$  : concentrazione del componente i nel campione

$f_{Vi}$  : fattore di risposta relativa per il componente i calcolato mediante l'equazione 1

$A_{Ti}$  : area del picco del componente i nel campione

**Tabella 6.** Ripetibilità della quantificazione di idrocarburi in GPL.

Idrocarburo Componente	Concentrazione sperimentale		Ripetibilità (r)			
	Analisi 1 $x_1$ (% vol)	Analisi 2 $x_2$ (% vol)	Equazione $x=(x_1+x_2)/2$	r	$ x_1-x_2 $	Verifica→ $ 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	✓

**Nota:** Le specifiche di ripetibilità per C2~1-C5= sono tratte da SH/T 0230-2019; non sono incluse le specifiche per n-C5 ed n-C6, i valori elencati sono tratti da ASTM D2163-2014.

## Conclusioni

Il gassificatore per GC Agilent accoppiato con il sistema Micro GC Agilent 990 è idoneo per l'analisi della composizione idrocarburica di GPL, fornendo ripetibilità dell'area (RSD <1%) e ripetibilità di RT (RSD <0,2%) eccellenti. Il sistema è rapido e in grado di completare un'analisi C2~C6 entro due minuti. La precisione quantitativa soddisfa i requisiti dello standard SH/T 0230-2019<sup>1</sup> e offre un'accuratezza quantitativa accettabile (errore relativo <10 %). Questo dispositivo viene controllato e monitorato mediante un'interfaccia utente GC, offrendo in tal modo un metodo semplice, rapido 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](http://www.agilent.com/chem)

DE.3724074074

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2020  
Stampato negli Stati Uniti, 22 ottobre 2020  
5994-2624ITE

