

Определение компонентного состава сжиженного углеводородного газа (СУГ) с помощью микро-ГХ Agilent 990 с газификатором

Автор

Ли Ван (Li Wan)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Точный анализ сжиженного углеводородного газа (СУГ) представляет собой непростую задачу. Компоненты газа зачастую конденсируются в транспортной линии, что приводит к их неравномерной передаче и неудовлетворительной воспроизводимости. В этом методическом обзоре представлена быстрая и точная методика анализа сжиженного углеводородного газа с помощью микро-ГХ Agilent 990 с газификатором.

Введение

При продаже сжиженного углеводородного газа (СУГ) конечному потребителю очень важно точно определить в нем распределение углеводородов. 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, подключенный к испарителю. 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 для ГХ 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 $(12 \pm 2,5 \text{ psi})$, что позволяет защитить модуль ввода микро-ГХ (максимальное давление 14,5 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 газификатор для ГХ использовался совместно с микро-ГХ Agilent 990 для быстрого и надежного анализа сжиженного углеводородного газа.

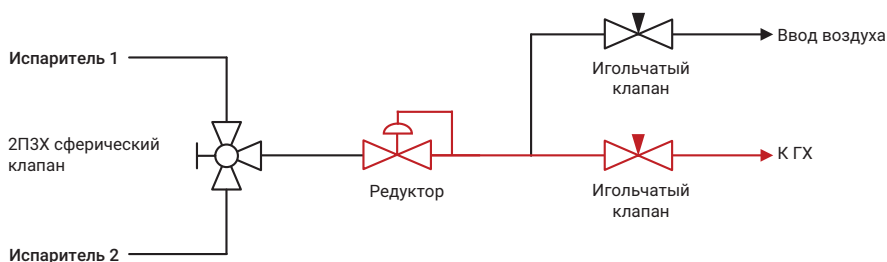
Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на микро-ГХ Agilent 990, оснащенном газификатором. На рис. 1 показан

газификатор, установленный на микро-ГХ Agilent 990. Диаграмма тракта пробы газификатора показана на рис. 2.



Рис. 1. Газификатор для ГХ Agilent G3535A, установленный на микро-ГХ Agilent 990.



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

Рис. 2. Схема тракта пробы газификатора для ГХ.

Для анализа СУГ применялась колонка Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 8 м с обратной продувкой. Параметры прибора приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры прибора.

Газификатор	
Температура испарителя	150 °С
Температура транспортной линии	100 °С
Микро-ГХ Agilent 990, колонка Agilent J&W CP-Sil 5CB длиной 8 м, с обратной продувкой	
Газ-носитель	Гелий
Давление на входе колонки	150 кПа
Температура колонки	100 °С
Время ввода пробы	40 мс
Включение обратной продувки	Н/П
Инвертирование сигнала	Нет
Температура порта ввода пробы и инжектора	110 °С

Стандартные пробы СУГ были приобретены в компании Air Liquide Corporation. Информация о пробе приведена в табл. 2.

Таблица 2. Стандарты СУГ.

Компонент (об.%)	Стандарт 1 (2 МПа)	Стандарт 2 (5 МПа)
Этан (C2)	0,00460%	0,0900%
Пропан (C3)	19,69%	10,81%
Изобутан (i-C4)	20,40%	30,00%
n-Бутан (n-C4)	58,41%	58,77%
Изопентан (i-C5)	1,030%	0,101%
1-Пентен (1-C5=)	0,208%	0,104%
n-Пентан (n-C5)	0,109%	0,102%
n-Гексан (n-C6)	0,0515%	0,0107%
n-Гептан (n-C6)	0,0483%	Н/П
n-Октан (n-C6)	0,0491%	Н/П

Результаты и их обсуждение

Воспроизводимость

В качестве калибровочного стандарта углеводородов использовался стандарт СУГ 1. Он был проанализирован 50 раз подряд. Результаты определения углеводородов продемонстрировали отличную воспроизводимость с ОСО площадями пиков лучше 1% и ОСО времен удерживания (ВУ) лучше 0,2%, как показано в табл. 3. На рис. 3 показаны все 50 хроматограмм, наложенные друг на друга.

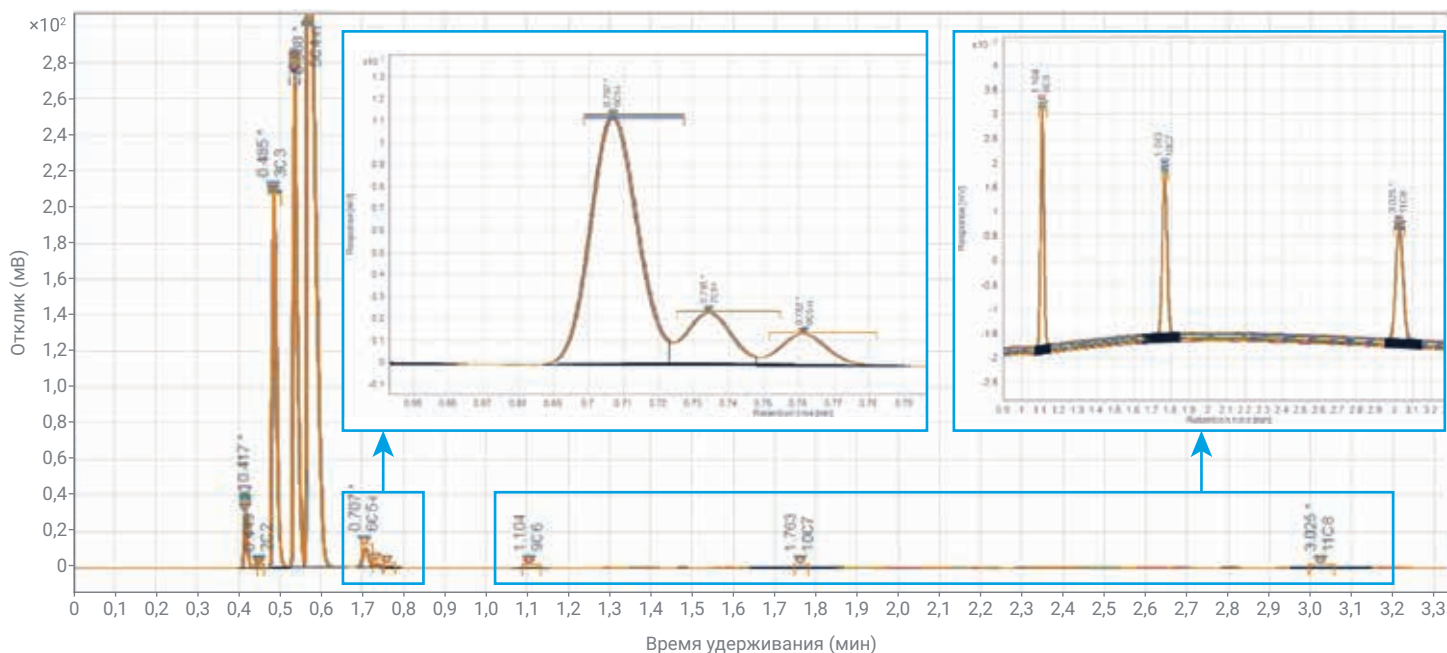


Рис. 3. Наложенные друг на друга 50 хроматограмм калибровочного стандарта СУГ.

Таблица 3. Воспроизводимость и экспериментальный ОКЧ_{n-C4}, полученный с помощью калибровочного стандарта СУГ.

Компонент	Среднее ВУ (с, n = 50)	ОСО времен удерживания (%)	Средняя площадь пика (мВ*с, n = 50)	ОСО площади пика (%)	Экспериментальные значения ОКЧ _{n-C4}
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

Эффект памяти

Для оценки эффекта памяти анализы калибровочной пробы чередовались с анализами холостой пробы. Между анализом пробы и холостой пробы система продувалась N₂ (расход через продувочную линию газификатора – 100 мл/мин) в течение 2 мин. Сравнение интенсивностей сигналов для каждого из компонентов на хроматограммах пробы и холостой пробы продемонстрировало, что эффект памяти системы не превышает 0,4% (менее 2 млн д. для C6+).

Разброс результатов и точность количественного анализа

Точность количественного анализа для микро-ГХ с газификатором определялась сравнением экспериментально определенной концентрации с номинальной. Для этого в качестве пробы использовался стандарт СУГ 2, который анализировался в тех же условиях, что и калибровочный стандарт. Хроматограмма этого стандарта показана на рис. 4, а значения ОСО для площадей пиков и времен удерживания приведены в табл. 5.

Из средней площади пика каждого из компонентов калибровочного стандарта по ур. 1¹ рассчитывался его относительный коэффициент чувствительности по отношению к *n*-бутану (ОКЧ_{n-C4}). Результаты калибровки приведены в табл. 3. Затем по ур. 2¹ рассчитывались экспериментальные концентрации компонентов стандарта СУГ 2. Относительная погрешность между экспериментально определенной и номинальной концентрацией для каждого из компонентов была ниже 10%. Хотя стандарт SH/T 0230-2019¹ не задает критериев точности методики, точность анализа с помощью микро-ГХ с газификатором была приемлемой с точки зрения распространенных методик количественного ГХ-анализа.

Воспроизводимость методики оценивалась сравнением экспериментальных концентраций, полученных в ходе двух последовательных анализов стандарта СУГ 2. Воспроизводимость (r) для двух последовательных анализов рассчитывалась согласно требованиям стандартов SH/T 0230-2019¹ и ASTM D2163-14². Расчетные значения r для всех компонентов стандарта СУГ 2 были ниже средних концентраций, рассчитанных по результатам двух анализов, как показано в табл. 6.

Таблица 4. Эффект памяти.

Площадь пика (мВ*с)	Анализ пробы	Анализ холостой пробы	Эффект памяти (%)
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%

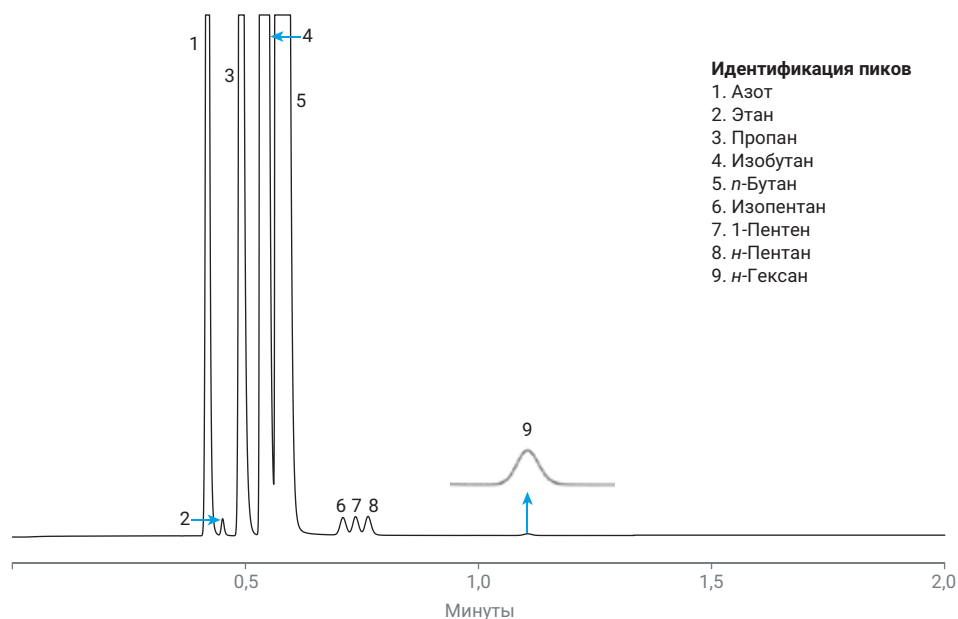


Рис. 4. Хроматограмма стандарта СУГ 2.

Таблица 5. Точность количественного анализа углеводородов в СУГ.

Компонент	Среднее ВУ (с, n = 10)	ОСО времен удерживания (%)	Средняя площадь пика (мВ*с, n = 10)	ОСО площади пика (%)	Экспериментальная концентрация (об. %)	Номинальная концентрация (об. %)	Точность
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%

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)

Уравнение 2.

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

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

Таблица 6. Воспроизводимость количественного анализа углеводородов в СУГ.

Углеводороды	Экспериментальная концентрация		Воспроизводимость (г)			
	Анализ 1 x_1 (об. %)	Анализ 2 x_2 (об. %)	Уравнение $x = (x_1 + x_2) / 2$	r	$ x_1 - x_2 $	Критерий → $ 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	✓

Примечание. От C2 до 1-C5 = требования к воспроизводимости из SH/T 0230-2019, кроме значений для n-C5 и n-C6, которые взяты из ASTM D2163-2014.

Выводы

Микро-ГХ Agilent 990 с газификатором для анализа компонентного состава СУГ обеспечивает отличную воспроизводимость площадей пиков (ОСО лучше 1%) и времен удерживания (ОСО лучше 0,2%). Скорость работы системы позволяет выполнить анализ углеводородов в диапазоне от C2 до C6 не более чем за 2 мин. Результаты количественного определения демонстрируют удовлетворительную точность (относительная погрешность менее 10%), а их разброс отвечает требованиям стандарта SH/T 0230-2019¹. Для контроля и управления газификатором использовался пользовательский интерфейс ГХ, что позволяет легко, быстро 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.3724074074

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2020
Напечатано в США 22 октября 2020 г.
5994-2624RU

