

Анализ природного газа менее чем за одну минуту с использованием опции обратной продувки компонентов C₆+ на детектор

Автор

Че Чанг (Jie Zhang)
Agilent Technologies, Inc.

Введение

Основным предназначением ГХ Agilent 490 micro GC является анализ природного газа. В настоящее время для удовлетворения требований различных видов анализа природного газа доступны четыре типа анализаторов с разными конфигурациями оборудования. Доступные конфигурации анализаторов природного газа, состав газов, для анализа которых они предназначены, и аналитические примеры описаны в методических рекомендациях 5991-0275. Время анализа на NGA анализаторе 490 Micro GC обычно определяется временем, которое необходимо тяжелым углеводородам, чтобы элюироваться из колонки 5CB. Чем сложнее матрица и тяжелее углеводороды, тем больше время анализа. Если время анализа недостаточное для выхода тяжелых компонентов, то эти тяжелые компоненты из предыдущего анализа будут влиять на базовую линию последующего анализа. Вот почему анализ смесей с компонентами до C₁₂ занимает 200–300 с.

Для некоторых заказчиков требуется идентифицировать и найти соответствующие концентрации каждого из компонентов тяжелее C₆ (до C₉ или даже до C₁₂), в то время как для других достаточно просто установить суммарное количество C₆ и C₆+ компонентов. В последнем случае можно обойтись без разделения тяжелых компонентов.

Для заказчиков, которым достаточно установить только суммарную концентрацию компонентов C₆ и тяжелее и для которых продолжительность анализа имеет значение, прибор снабжен специальным каналом с обратной продувкой, предназначенной для быстрого и полного элюирования компонентов C₆/C₆+, без влияния на разделение более легких углеводородов, таких как пропан, изомерные бутаны и пентаны. Этот специальный канал с опцией обратной продувки на детектор в сочетании с существующими каналами для определения метана дает новую конфигурацию, которая позволяет выполнить анализ природного газа менее чем за 60 с.

Оборудование

В работе использовался анализатор природного газа 490 Micro GC с одной колонкой Hayesep (канал HSA) и одной колонкой CP-Sil 5CB с опцией обратной продувки на детектор (канал BF2D).

Разделение компонентов воздуха, C1 и C2 осуществляется в канале HSA. На рис. 1 показана хроматограмма пробы природного газа, полученная менее чем за 60 секунд на колонке

Таблица 1. Подробное описание методики анализа природного газа в каналах HSA и BF2D 5CB

Тип колонки	40 см, прямая, Hayesep	8 м, CP-Sil 5CB, с функцией обратной продувки на детектор
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Температура устройства ввода пробы	110 °C	110 °C
Время ввода	40 мс	40 мс
Давление на входе колонки	280 кПа	150 кПа
Температура колонки	80 °C	72 °C
Время обратной продувки	Не прим.	6 с

Проба

Номер пика	Компонент	Концентрация
1	N ₂	5%
2	CH ₄	До 100%
3	CO ₂	1,50%
4	C ₂ H ₆	9%
5	n-C ₆ H ₁₄	0,10%
6	C ₃ H ₈	6%
7	изо-C ₄ H ₁₀	3%
8	n-C ₄ H ₁₀	2%
9	изо-C ₅ H ₁₂	0,50%
10	n-C ₅ H ₁₂	0,50%

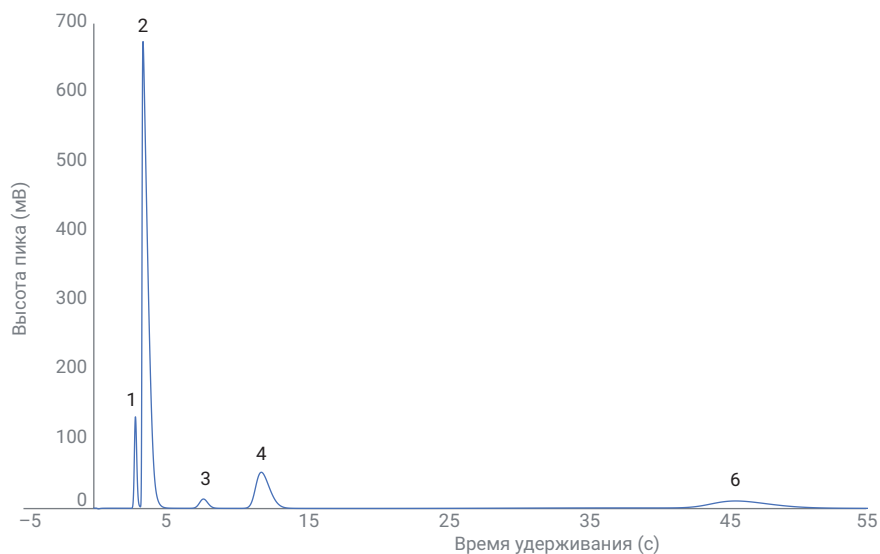


Рис. 1. Разделение азота, метана, диоксида углерода и этана на колонке HSA

Hayesep.

На рис. 2 показана хроматограмма компонентов C6/C6+, пропана, изобутана, *n*-бутана, изопентана и *n*-пентана, разделенных на восьмиметровой колонке BF2D 5CB. Компоненты C6 и C6+ сначала задерживаются предколонкой, а затем выдуваются на катарометр, давая на хроматограмме один пик (пик 5). Для упрощения интегрирования при помощи управляющего ПО анализаторов 490 Micro GC (Agilent OpenLab CDS, OpenLab ChemStation, OpenLab EZChrom и Prostation для 490-PRO Micro GC) пик инвертируется в режиме реального времени в положительный пик. Инверсия сигнала может быть запрограммирована выполняться в определенном промежутке времени — функция, специально предназначенная для канала передачи компонентов обратной продувки на детектор. Данный подход более универсален по сравнению с предыдущей функцией инвертирования сигнала, которую можно было применить только ко всей хроматограмме целиком.

При использовании этой методики момент обратной продувки должен быть отрегулирован так, чтобы анализируемые углеводороды попали в аналитическую колонку полностью, а компоненты C6/C6+ выдувались из предколонки до попадания в аналитическую колонку. Этот момент обратной продувки устанавливается на заводе на основе ряда определенных условий. В дальнейшем пользователь прибора может оптимизировать его, основываясь на результатах своих собственных испытаний. В данном эксперименте время обратной продувки было равно 6 с, а полное время анализа — менее 60 с, с хорошим разделением суммарного пика компонентов C6/C6+ и пиков воздуха/метана, пропана, изобутана, *n*-бутана, изопентана и *n*-пентана.

В табл. 2 перечислены время удерживания и воспроизводимость площадей пиков отдельных

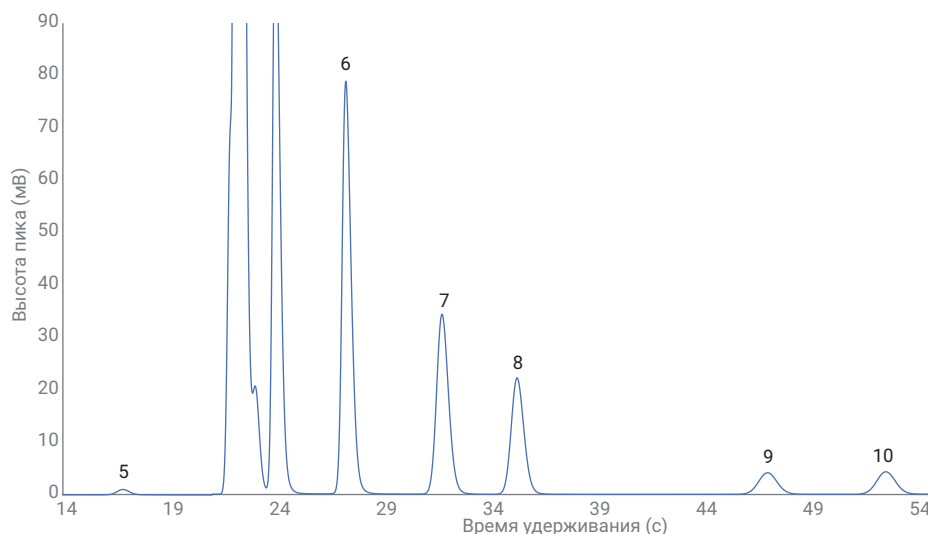


Рис. 2. Хроматограмма соединений C6/C6+, пропана, изо-бутана, *n*-бутана, изопентана и *n*-пентана

Таблица 2. Время удерживания и воспроизводимость площади пиков для 15 анализов с использованием опции обратной продувки на детектор

Соединение	ВУ (мин)	ОСО времен удерживания (%)	Площадь (мВ*с)	ОСО площади (%)
Азот	0,049	0,1	24,03	0,06
Метан	0,058	0,071	321	0,06
Углекислый газ	0,128	0,041	9,60	0,12
Этан	0,193	0,034	62,00	0,09
Пропан	0,455	0,034	34,48	0,12
Изобутан	0,531	0,034	19,80	0,12
<i>n</i> -бутан	0,589	0,032	13,59	0,12
Изопентан	0,786	0,032	3,71	0,12
<i>n</i> -пентан	0,879	0,031	3,92	0,13
C6/C6+	0,282	0,030	0,62	0,14

компонентов в обоих каналах. Воспроизводимость площадей пиков была равна примерно 0,1%. Воспроизводимость времен удерживания была между 0,03 и 0,1%, что указывает на отличную воспроизводимость новой конфигурации. Такая точность гарантирует высокую достоверность результатов качественного и количественного анализа.

При анализе того же образца на анализаторе природного газа модели А общая продолжительность анализа составляла примерно 200 с (до *n*-додекана в соответствии с требованиями AN:5991-0257). Скорость анализа с помощью

конфигурации с обратной продувкой была приблизительно на 60% быстрее, чем на анализаторе природного газа модели А (без обратной продувки). В табл. 3 показаны результаты количественного анализа и расчета теплоты сгорания для анализатора природного газа модели А и для конфигурации с обратной продувкой. Для основных компонентов разница в результатах количественного определения достигает 0,03%. Для компонентов С6/С6+ разница в результатах количественного определения согласно табл. 3 составляет 0,3%. При расчете теплоты сгорания согласно требованиям стандарта ISO 6976 разница между значениями, полученными из результатов одного и второго анализа, пренебрежимо мала.

Выводы

Разработан двухканальный анализатор природного газа, основанный на новом типе канала с колонкой CP-Sil 5CB и опцией обратной продувки на детектор и традиционной колонке Hayesep. Это самый быстрый анализатор природного газа на базе 490 Micro GC. С его помощью можно, кроме подробных данных о содержании в природном газе воздуха, метана, диоксида углерода и углеводородов C2–C5, получить суммарное содержание компонентов С6/С6+. Этот анализатор отлично подходит для тех заказчиков, которым нужен быстрый и надежный прибор для анализа природного газа.

Литература

1. "Fast analysis of natural gas using the Agilent 490 micro GC natural gas analyzer", номер публикации 5991-0257.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 9 июля 2018 г.
5991-9401RU

Таблица 3. Результаты количественного анализа и расчета теплоты сгорания углеводородов C3–C5 на анализаторе природного газа модели А и на канале с колонкой 8 м CP-SIL 5CB с опцией обратной продувки на детектор

Соединение	Результаты анализа с использованием анализатора природного газа модели А	Результаты анализа с использованием канала с опцией обратной продувки на детектор		Сравнение количественных результатов (%)	
		Сухой	Насыщенный	Сухой	Насыщенный
Пропан	6,0000	6,0056		99,91%	
Изобутан	3,0005	3,0015		99,97%	
n-Бутан	2,0004	2,0012		99,96%	
Изопентан	0,50011	0,50024		99,97%	
n-пентан	0,49989	0,49982		100,01%	
С6/С6+	0,10059	0,10025		100,34%	
Теплота сгорания	Единица	Традиционный		С опцией обратной продувки на детектор	
		Сухой	Насыщенный	Сухой	Насыщенный
Сжимаемость		0,9968	0,9962	0,9968	0,9962
Вода, моль	%		2,31		2,31
Молярная масса	кг/моль	21,2939	21,2182	21,2953	21,2195
Удельная плотность, идеальный газ		0,7352	0,7326	0,7353	0,7327
Удельная плотность, реальная проба		0,7373	0,7351	0,7374	0,7352
Плотность газа, идеальный газ	кг/м³	0,8852	0,8821	0,8853	0,8821
Плотность газа, реальная проба	кг/м³	0,8881	0,8854	0,8881	0,8855
Макс. значение теплоты сгорания (объемная, реальная проба)	МДж/м³	44,06	43,07	44,07	43,07
Мин. значение теплоты сгорания (объемная, реальная проба)	МДж/м³	39,98	39,08	39,98	39,08
Макс. значение теплоты сгорания (объемная, идеальный газ)	МДж/м³	43,92	42,91	43,93	42,91
Мин. значение теплоты сгорания (объемная, идеальный газ)	МДж/м³	39,85	38,93	39,85	38,93
Макс. значение теплоты сгорания (массовая)	МДж/кг	49,62	48,64	49,62	48,64
Мин. значение теплоты сгорания (массовая)	МДж/кг	45,02	44,13	45,02	44,13
Макс. значение теплоты сгорания (молярная)	кДж/моль	1056,56	1032,15	1056,63	1032,22
Мин. значение теплоты сгорания (молярная)	кДж/моль	958,58	936,44	958,64	936,5
Число Воббе (реальная проба)	МДж/м³	51,32	50,24	51,32	50,24
Мин. значение числа Воббе	МДж/м³	46,56	45,58	46,56	45,58