

Análisis de gases de refinería con el sistema micro-GC Agilent 990

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introducción

El análisis de gases de refinería (RGA) es un método de medida basado en la cromatografía de gases que se usa comúnmente para caracterizar los gases producidos durante el refinado de petróleo crudo, incluida la emisión en chimenea, llama y corrientes de reformados. Aunque la composición de los gases varía, típicamente contienen parafinas de C₁ hasta C₅, parafinas C₆+, olefinas de C₂ hasta C₅, y gases sin condensación.

El sistema micro-GC Agilent 990 proporciona una solución RGA rápida, que puede reducir significativamente el tiempo de análisis que tarda una solución GC rutinaria de laboratorio, por ejemplo, de 6 a 8 a 2 a 3 minutos.

Se han desarrollado previamente dos tipos de soluciones RGA basadas en el micro-GC Agilent 490.^{1,2} Una es una configuración de cuatro canales, que analiza gases permanentes, excepto CO₂, en el canal de tamiz molecular, parafinas/olefinas C₂, dióxido de carbono (CO₂), y sulfuro de hidrógeno (H₂S) en el canal PoraPLOT U, parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ en un canal de alúmina y parafinas C₆+ en el canal CP-Sil 5CB. La otra solución RGA es la configuración de tres canales, por lo que los canales 1 y 2 son los mismos que en la configuración de cuatro canales. El tercer canal es un canal de alúmina con una opción de retroflujo a detector (BF2D), que separa parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ y realiza un retroflujo de las parafinas C₆/C₆+ como un pico conjunto para el detector de las mediciones C₆/C₆+. Este estudio demuestra dos enfoques RGA basados en el sistema micro-GC Agilent 990 para el análisis simulado de gases de refinería.

Instrumentos

Canal 1

Un canal CP-Molesieve 5 Å de 10 m con opción de retroflujo (BF) tradicional para análisis de gas permanente excepto CO₂. La opción RTS se utiliza para mejorar la estabilidad del tiempo de retención a largo plazo.

Canal 2

Un canal CP-PoraPLOT U de 10 m con opción de retroflujo tradicional, para las parafinas/olefinas CO₂, C₂ y los análisis H₂S. El sistema micro-GC Agilent 990 utiliza una técnica de desactivación de metal patentada para recubrir la superficie de la ruta de paso de muestras, incluyendo el puerto de entrada de muestra y su tubo de conexión a cada canal para una mejor inertización, que es beneficiosa para la detección de componentes activos, como H₂S, a niveles bajos de ppm con valores señal a ruido (S/N) adecuados.

Canal 3 para solución de cuatro canales

Un canal CP-AL₂O₃/KCL de 10 m con opción de retroflujo normal para análisis de parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅.

Canal 3 para solución de tres canales

Un canal CP-AL₂O₃/KCL de 10 m con opción de retroflujo a detector para el análisis de parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ y conjunto de parafinas C₆/C₆+

Canal 4

Un canal CP-Sil 5CB de 8 m recto para el análisis de parafinas C₆ y C₆+

Tabla 1. Configuración de dos soluciones de RGA.

Configuración RGA 1	Compuestos a analizar	Configuración RGA 2	Compuestos a analizar
CP-Molesieve 5 Å de 10 m, con retroflujo (RTS)	Gas permanente excepto CO ₂	CP-Molesieve 5 Å de 10 m, con retroflujo (RTS)	Gas permanente excepto CO ₂
CP-PoraPLOT U de 10 m, con retroflujo	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S	CP-PoraPLOT U de 10 m, con retroflujo	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S
CP-AL ₂ O ₃ /KCL de 10 m, con retroflujo	Parafinas C ₃ –C ₅ y olefinas C ₃ –C ₅	CP-AL ₂ O ₃ /KCL 10 m, con retroflujo a detector	Parafinas C ₃ –C ₅ y olefinas C ₃ –C ₅ ; hidrocarburos C ₆ /C ₆ + totales
CP-Sil 5CB de 8 m, recto	Hidrocarburos C ₆ y C ₆ + detallados		

Tabla 2. Condiciones analíticas para cada canal.

Tipo de canal	CP-Molesieve 5 Å de 10 m, (RTS) con retroflujo	CP-PoraPLOT U de 10 m, retroflujo	CP-AL ₂ O ₃ /KCL de 10 m, con retroflujo	CP-Sil 5CB de 8 m, recto	CP-AL ₂ O ₃ /KCL 10 m, con retroflujo a detector
Gas portador	Argón	Helio	Helio	Helio	Helio
Temperatura del inyector	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
Tiempo de inyección	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms
Presión en la cabeza de columna	200 kPa	150 kPa	100 kPa	200 kPa	300 kPa
Temperatura de la columna	80 °C	100 °C	90 °C	150 °C	100 °C
Tiempo de retroflujo	7 segundos	7,5 segundos	25 segundos	NA	4,5 segundos
Señal invertida	NA	NA	NA	NA	De 5 a 12 segundos

Tabla 3. Muestra simulada de gas de refinería.

Pico n.º	Compuesto	Concentración
1	Hidrógeno	12,9 %
2	Oxígeno	0,098 %
3	Nitrógeno	Equilibrio
4	Metano	4,99 %
5	Monóxido de carbono	0,989 %
6	Dióxido de carbono	2,96 %
7	Etileno	2,07 %
8	Etano	3,94 %
9	Acetileno	1,06 %
10	Sulfuro de hidrógeno	1 %
11	Propano	1,99 %
12	Propileno	0,980 %
13	Propadieno	1,01 %
14	Isobutano	0,295 %

Pico n.º	Compuesto	Concentración
15	Butano	0,295 %
16	trans-2-buteno	0,303 %
17	1-buteno	0,295 %
18	Isobuteno	0,307 %
19	cis-2-buteno	0,306 %
20	Propino	1,01 %
21	Isopentano	0,104 %
22	1,3-butadieno	0,311 %
23	Pentano	0,097 %
24	trans-2-penteno	0,098 %
25	2-metil-buteno	0,049 %
26	1-penteno	0,104 %
27	cis-2-penteno	0,094 %
28	Hexano	0,024 %

Las Figuras 1A y 1B muestran los cromatogramas de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono separados en una columna CP-Molesieve 5 Å. Cuando los gases permanentes, excepto CO₂, se transportan a la columna de tamiz molecular, la función de retroflujo se inicia automáticamente en un tiempo predeterminado de retroflujo para invertir el flujo en la precolumna y enjuagar los componentes más pesados para ventilar. En esta prueba, el argón es el gas portador para la determinación de hidrógeno. El monóxido de carbono eluye en 100 segundos.

La Figura 2 muestra el cromatograma de dióxido de carbono, etileno, etano, acetileno y H₂S en la columna CP-PoraPLOT U. La forma del pico H₂S es simétrica debido a lo inerte de la ruta de paso de muestras. H₂S eluye en 60 segundos.

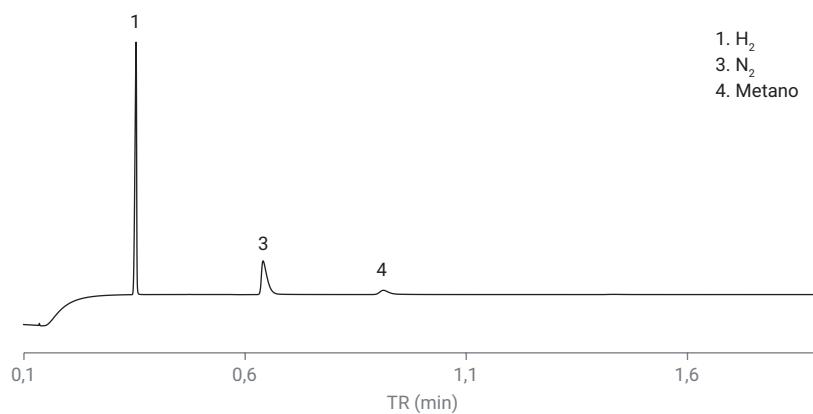


Figura 1A. RGA simulado en la columna CP-Molesieve 5 Å (canal 1).

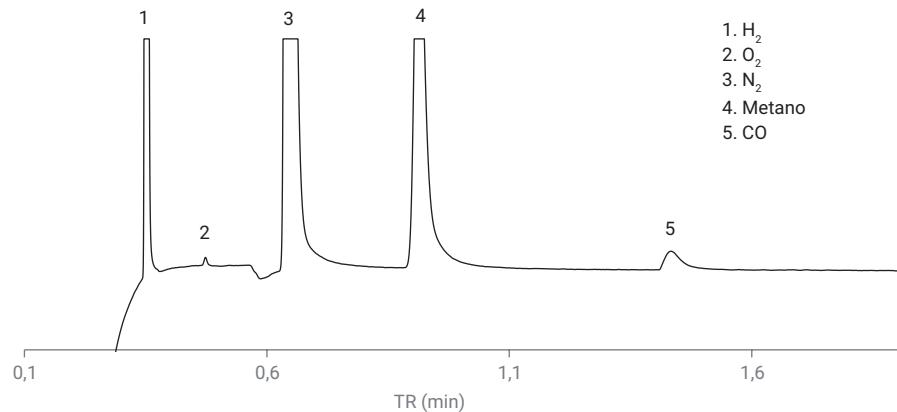


Figura 1B. RGA simulado en la columna CP-Molesieve 5 Å (canal 1) (cromatograma ampliado).

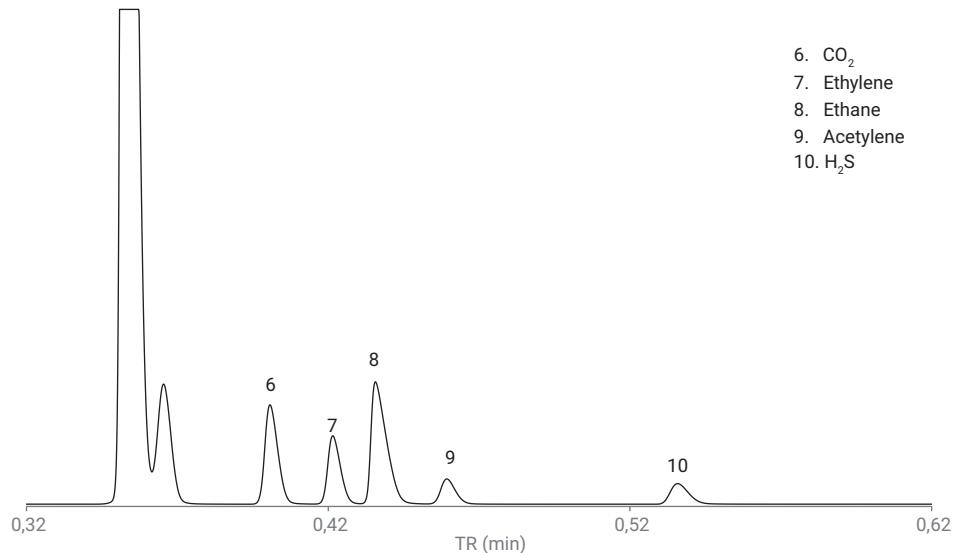


Figura 2. RGA simulado en la columna CP-PoraPLOT U (canal 2).

La Figura 3 muestra el cromatograma de parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ en la columna de óxido de aluminio con la opción de retroflujo normal. Las parafinas C₆ y C₆+ se someten a retroflujo para ventear antes de su entrada en la columna analítica de alúmina. Se optimizó el tiempo de retroflujo para garantizar la elución completa de parafinas/olefinas C₅ sin que las parafinas C₆/C₆+ penetren la columna analítica. *cis*-2-Penteno se eluyó antes de 180 segundos en este canal probado bajo las condiciones analíticas aplicadas.

La Figura 4 muestra el cromatograma de gas de refinería simulado en el canal CP-Sil 5CB de 8 m. Este canal es para el análisis de hidrocarburos de C₆ y C₆+. El hexano se separó bien de las parafinas/olefinas C₅. La mezcla de hidrocarburos de C₆ hasta C₉ se analizó en 80 segundos.

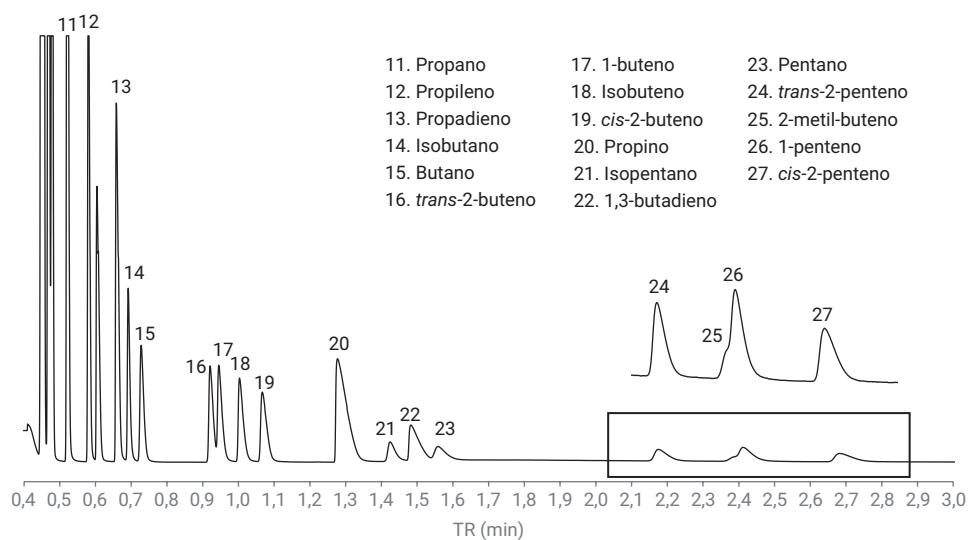


Figura 3. Gas de refinería estándar en la columna CP-AL₂O₃/KCL (opción BF normal) (canal 3).

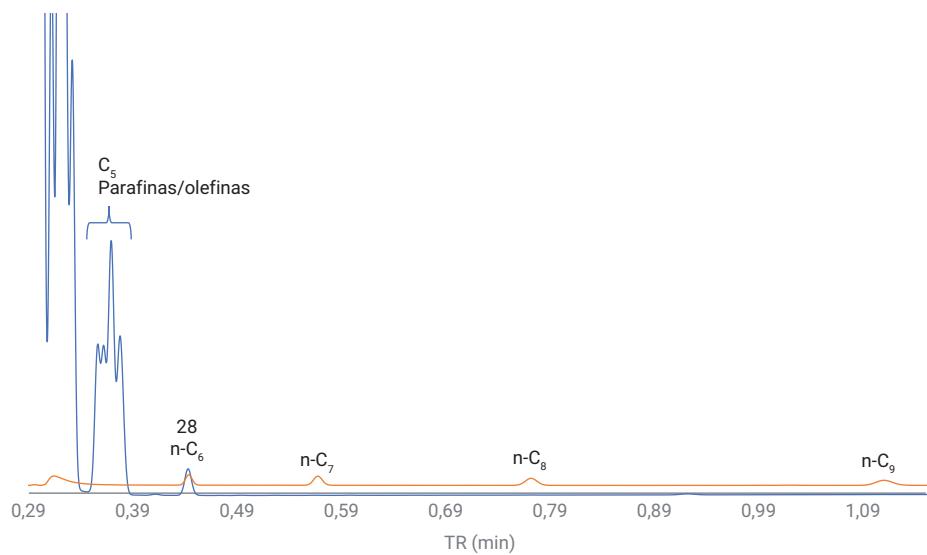


Figura 4. Gas de refinería estándar (traza azul) y mezcla de hidrocarburos de C₆ hasta C₉ (traza roja) en una columna CP-Sil 5CB de 8 m (canal 4).

La Figura 5 muestra el cromatograma de parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ y del conjunto de parafinas C₆/C₆+ en el canal CP-AL₂O₃/KCL BF2D. Las parafinas C₆/C₆+ se someten a retroflujo a través de la columna de referencia al detector. El pico negativo resultante puede invertirse como un pico positivo (pico 28) para su cuantificación. El tiempo total de análisis en este canal de prueba es inferior a 120 segundos.

Al comparar la Figura 3 y la Figura 5, la separación de 2-Metil-buteno/1-penteno en el canal CP-AL₂O₃/KCL BF2D es mejor que la opción de retroflujo CP-AL₂O₃/KCL normal. Las fases estacionarias de la precolumna son diferentes entre los dos tipos de opciones de retroflujo de columna de alúmina. Además, el diámetro interno de la precolumna en la opción BF2D es más pequeño, lo que ayuda a generar los picos C₃ to C₅ más estrechos cuando entran en la columna analítica de alúmina, y por lo tanto la resolución final es mejor.

Debido a las fuertes propiedades de adsorción de la columna recubierta con alúmina, algunos compuestos, como el agua o el dióxido de carbono, pueden acumularse en la columna, lo que lleva a un cambio en el tiempo de retención de los compuestos analizados. Este fenómeno se observa particularmente durante el funcionamiento a bajas temperaturas de columna (especialmente <100 °C). Por lo tanto, se recomienda activar periódicamente la superficie de la columna a una temperatura más alta³ para una mejor estabilidad de TR.

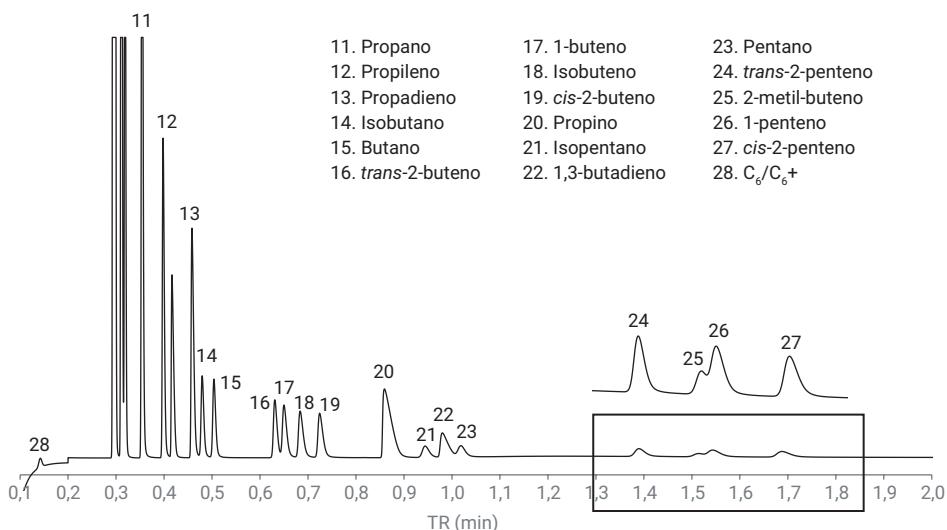


Figura 5. Parafinas/olefinas de C₃ hasta C₅ en la columna CP-AL₂O₃/KCL con opción de retroflujo a detector.

Conclusión

Este estudio demuestra un rápido análisis de gases de refinería basado en el sistema micro-GC Agilent 990. Hay dos tipos de soluciones RGA disponibles. Ambos enfoques pueden analizar gas permanente, H₂S y parafinas/olefinas de C₂ hasta C₅. Para las parafinas C₆+, la configuración de tres canales puede proporcionar la cantidad total. La configuración de cuatro canales puede proporcionar información detallada sobre hidrocarburos C₆/C₆+ individuales. Elegir cuál, para el análisis de gas de refinería, depende de la composición de la muestra y los requisitos de análisis. Si los resultados de concentración del hidrocarburo individual más pesado (\geq C₆) no son críticos en el control de calidad de RGA y la optimización del proceso de refinería, la configuración de tres canales es una buena opción para un análisis de gas de refinería más rápido. Si fuera necesario realizar una información detallada del hidrocarburo C₆+, la configuración recomendada es la configuración de cuatro canales.

Referencias

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *Agilent Technologies Application Note*, publication number SI-02233, **2012**.
2. Zhang, J. Análisis rápido de gas natural con el analizador de gas natural del sistema Micro GC Agilent 990, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0040ES, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; *Gas Chromatography*, Chapter 5, *Gas-Solid Chromatography*, Elsevier Inc., 2012.