

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 C_1 hasta C_5 , parafinas C_6+ , olefinas de C_2 hasta C_5 , 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 CO_2 , en el canal de tamiz molecular, parafinas/olefinas C_2 , dióxido de carbono (CO_2), y sulfuro de hidrógeno (H_2S) en el canal PoraPLOT U, parafinas/olefinas de C_3 hasta C_5 en un canal de alúmina y parafinas C_6+ 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 C_3 hasta C_5 y realiza un retroflujo de las parafinas C_6/C_6+ como un pico conjunto para el detector de las mediciones C_6/C_6+ . 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 | <i>trans</i> -2-buteno | 0,303 % |
| 17 | 1-buteno | 0,295 % |
| 18 | Isobuteno | 0,307 % |
| 19 | <i>cis</i> -2-buteno | 0,306 % |
| 20 | Propino | 1,01 % |
| 21 | Isopentano | 0,104 % |
| 22 | 1,3-butadieno | 0,311 % |
| 23 | Pentano | 0,097 % |
| 24 | <i>trans</i> -2-penteno | 0,098 % |
| 25 | 2-metil-buteno | 0,049 % |
| 26 | 1-penteno | 0,104 % |
| 27 | <i>cis</i> -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 ventear. 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.

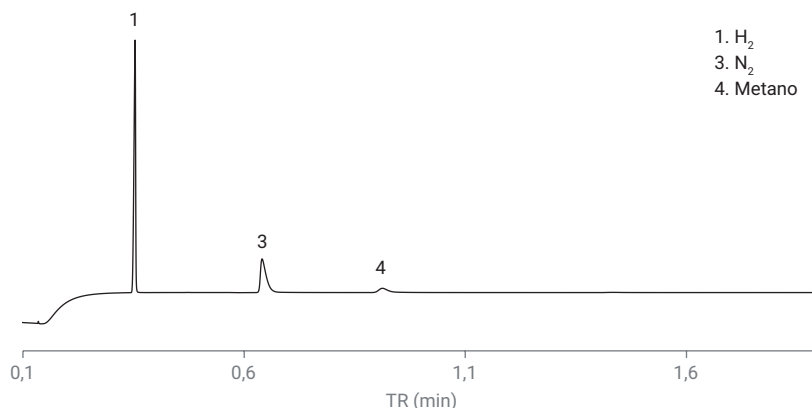


Figura 1A. RGA simulado en la columna CP-Molesieve 5 Å (canal 1).

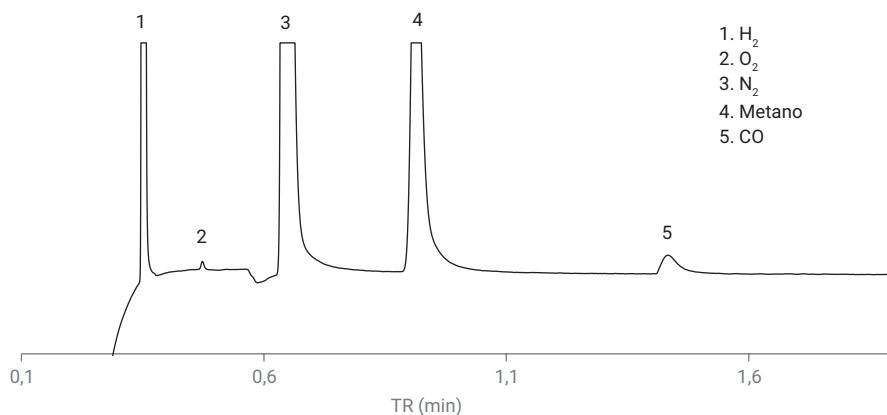


Figura 1B. RGA simulado en la columna CP-Molesieve 5 Å (canal 1) (cromatograma ampliado).

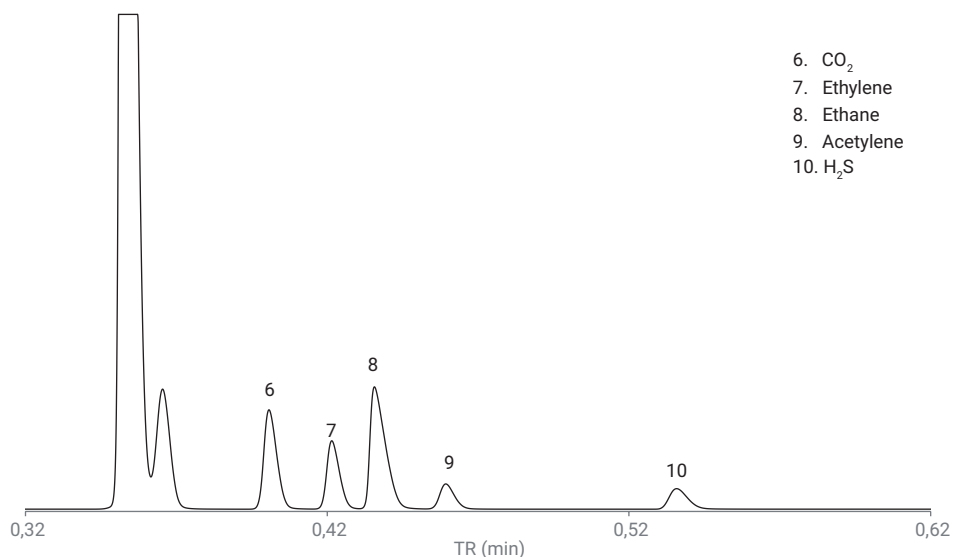


Figura 2. RGA simulado en la columna CP-PoraPLOT U (canal 2).

La Figura 3 muestra el cromatograma de parafinas/olefinas de C_3 hasta C_5 en la columna de óxido de aluminio con la opción de retroflujo normal. Las parafinas C_6 y C_6+ 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 C_5 sin que las parafinas C_6/C_6+ 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 C_6 y C_6+ . El hexano se separó bien de las parafinas/olefinas C_5 . La mezcla de hidrocarburos de C_6 hasta C_9 se analizó en 80 segundos.

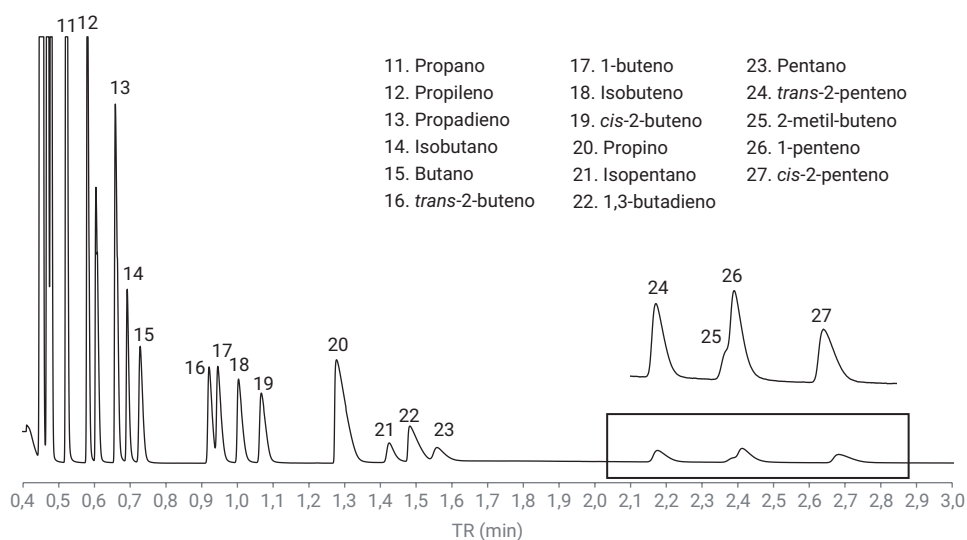


Figura 3. Gas de refinería estándar en la columna CP- Al_2O_3 /KCL (opción BF normal) (canal 3).

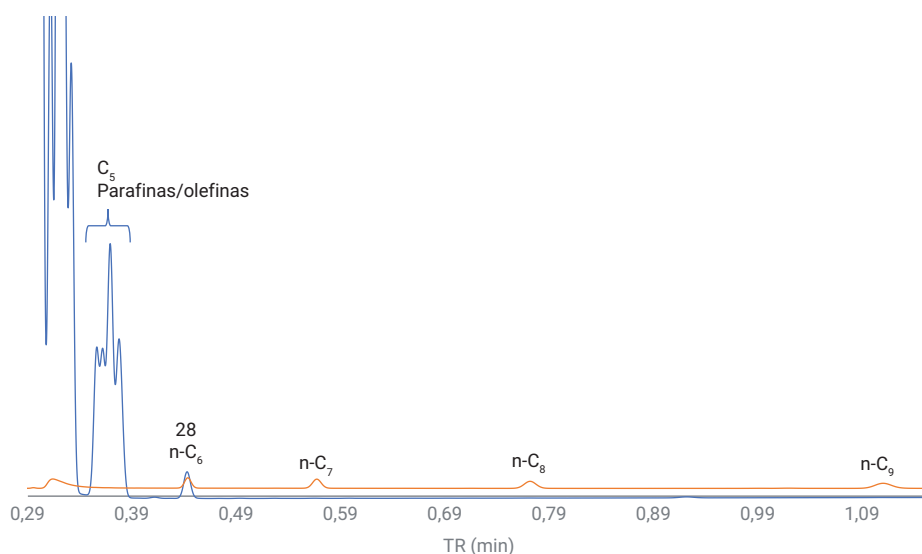


Figura 4. Gas de refinería estándar (traza azul) y mezcla de hidrocarburos de C_6 hasta C_9 (traza roja) en una columna CP-Sil 5CB de 8 m (canal 4).

La Figura 5 muestra el cromatograma de parafinas/olefinas de C_3 hasta C_5 y del conjunto de parafinas C_6/C_6+ en el canal CP- Al_2O_3 /KCL BF2D. Las parafinas C_6/C_6+ 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- Al_2O_3 /KCL BF2D es mejor que la opción de retroflujo CP- Al_2O_3 /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 C_3 to C_5 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 $<100\text{ }^{\circ}C$). Por lo tanto, se recomienda activar periódicamente la superficie de la columna a una temperatura más alta³ para una mejor estabilidad de TR.

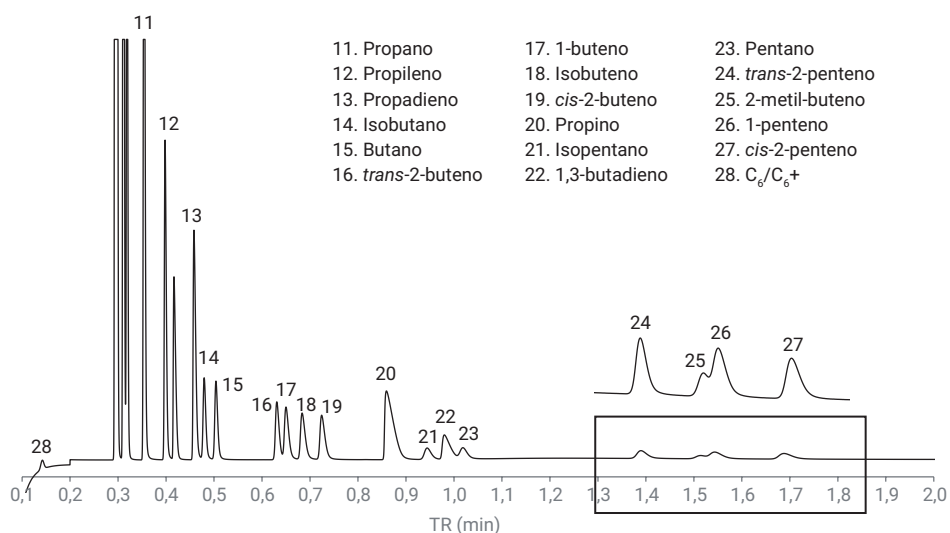


Figura 5. Parafinas/olefinas de C_3 hasta C_5 en la columna CP- Al_2O_3 /KCL con opción de retroflujo a detector.

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, H_2S y parafinas/olefinas de C_2 hasta C_5 . Para las parafinas C_6+ , la configuración de tres canales puede proporcionar la cantidad total. La configuración de cuatro canales puede proporcionar información detallada sobre hidrocarburos C_6/C_6+ 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 ($\geq C_6$) 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 C_6+ , 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.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.