

Análise de gás de refinaria usando o Agilent 990 GC

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introdução

A análise de gás de refinaria (RGA) é um método de teste baseado em cromatografia gasosa comumente usado para caracterizar gases produzidos durante o refino de petróleo bruto, incluindo gases de emissão, chamas e fluxos reformados. Embora a composição dos gases varie, eles normalmente contêm parafinas C_1 a C_5 , parafinas C_6+ , olefinas C_2 a C_5 e gases não condensados.

O GC Agilent 990 Micro fornece uma solução RGA rápida, que pode reduzir significativamente o tempo de análise gasto por uma solução de GC de laboratório de rotina, por exemplo, de 6 a 8 para 2 a 3 minutos.

Dois tipos de soluções RGA foram desenvolvidas anteriormente com base no GC Agilent 490 Micro.^{1,2} Um é uma configuração de quatro canais que analisa gases permanentes, exceto CO_2 , no canal de peneira molecular, parafinas/olefinas C_2 , dióxido de carbono (CO_2), e sulfeto de hidrogênio (H_2S) no canal PoraPLOT U, parafinas/olefinas C_3 a C_5 em um canal de alumina e parafinas C_6+ no canal CP-Sil 5CB. A outra solução RGA é uma configuração de três canais, em que os canais 1 e 2 são os mesmos da configuração de quatro canais. O terceiro canal é um canal de alumina com uma opção de backflush para detector (BF2D), que separa parafinas/olefinas C_3 a C_5 e faz o backflush das parafinas C_6/C_6+ como um pico agregado ao detector para a medição total de C_6/C_6+ . Este estudo demonstra duas abordagens RGA baseadas no GC 990 Micro para análise de gás de refinaria simulada.

Instrumentação

Canal 1

Um canal CP-Molesieve 5 Å de 10 m com opção tradicional de backflush (BF) para análise de gases permanentes, exceto CO₂. A opção RTS é usada para melhorar a estabilidade do tempo de retenção a longo prazo.

Canal 2

Um canal CP-PoraPLOT U de 10 m com opção tradicional de backflush, para análise de CO₂, parafina/olefinas C₂ e H₂S. O GC 990 Micro usa uma técnica exclusiva de desativação de metal para revestir a superfície do caminho do fluxo da amostra, incluindo a porta do injetor de amostra e sua tubulação de conexão a cada canal para uma melhor inércia, o que é benéfico para a detecção de componentes ativos, como H₂S, a níveis baixos de ppm com valores de sinal/ruído (S/N) satisfatórios.

Canal 3 para solução de quatro canais

Um canal de 10 m CP-AL₂O₃/KCL com opção de backflush normal para análise de parafinas/olefinas C₃ a C₅.

Canal 3 para solução de três canais

Um canal de 10 m CP-AL₂O₃/KCL com opção de backflush para detector para análise de parafinas/olefinas C₃ a C₅ e parafinas C₆/C₆+ agrupadas.

Canal 4

Um canal direto de 8 m CP-Sil 5CB para análise de parafinas C₆ e C₆+.

Tabela 1. Configuração de duas soluções RGA.

Configuração RGA 1	Compostos a serem analisados	Configuração RGA 2	Compostos a serem analisados
10 m, CP-Molesieve 5 Å, com backflush (RTS)	Gás permanente exceto CO ₂	10 m, CP-Molesieve 5 Å, com backflush (RTS)	Gás permanente exceto CO ₂
10 m CP-PoraPLOT U, com backflush	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S	10 m CP-PoraPLOT U, com backflush	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S
10 m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, com backflush	Parafinas C ₃ -C ₅ e olefinas C ₃ -C ₅	10 m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, com backflush para detector	Parafinas C ₃ -C ₅ e olefinas C ₃ -C ₅ ; hidrocarbonetos C ₆ /C ₆ + totais
8 m, CP-Sil 5CB, direto	Hidrocarbonetos C ₆ e C ₆ + detalhados		

Tabela 2. Condições analíticas para cada canal.

Tipo de canal	10 m, CP-Molesieve 5 Å, (RTS) com backflush	10 m CP-PoraPLOT U, com backflush	10 m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, com backflush	8 m, CP-Sil 5CB, direto	10 m CP-AL ₂ O ₃ /KCL, com backflush para detector
Gás de arraste	Argônio	Hélio	Hélio	Hélio	Hélio
Temperatura do injetor	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C
Tempo de injeção	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms
Pressão de entrada da coluna	200 kPa	150 kPa	100 kPa	200 kPa	300 kPa
Temperatura da coluna	80°C	100°C	90°C	150°C	100°C
Tempo de backflush	7 segundos	7,5 segundos	25 segundos	NA	4,5 segundos
Sinal de inversão	NA	NA	NA	NA	De 5 a 12 segundos

Tabela 3. Amostra de gás de refinaria simulado.

Nº do pico	Composto	Concentração
1	Hidrogênio	12,9%
2	Oxigênio	0,098%
3	Nitrogênio	Balanço
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	Sulfeto de hidrogênio	1%
11	Propano	1,99%
12	Propileno	0,980%
13	Propadieno	1,01%
14	Isobutano	0,295%

Nº do pico	Composto	Concentração
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%

As Figuras 1A e 1B mostram os cromatogramas de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano e monóxido de carbono separados em uma coluna CP-Molesieve 5 Å. Quando os gases permanentes, exceto CO₂, são transportados para a coluna de peneira molecular, a função de backflush é iniciada automaticamente em um tempo predefinido de backflush para reverter o fluxo na pré-coluna e levar os componentes mais pesados para o vent. Neste teste, o argônio é o gás de arraste para a determinação de hidrogênio. O monóxido de carbono elui dentro de 100 segundos.

A Figura 2 mostra o cromatograma de dióxido de carbono, etileno, etano, acetileno e H₂S na coluna CP-PoraPLOT U. O formato do pico de H₂S é simétrico devido à inércia do caminho do fluxo da amostra. H₂S elui dentro de 60 segundos.

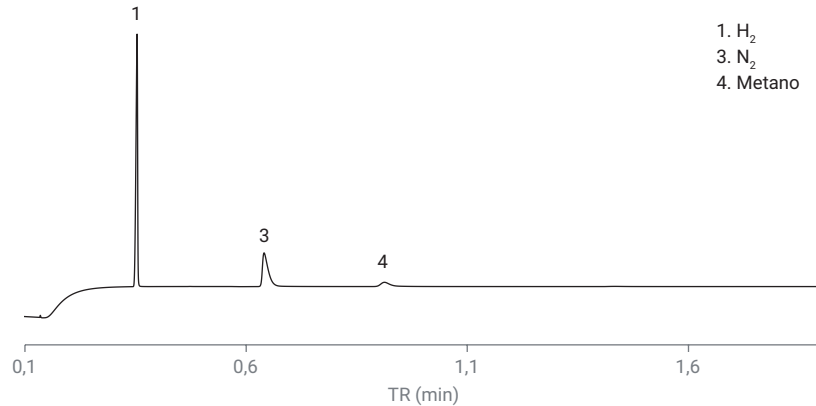


Figura 1A. RGA simulada na coluna CP-Molesieve 5 Å (canal 1).

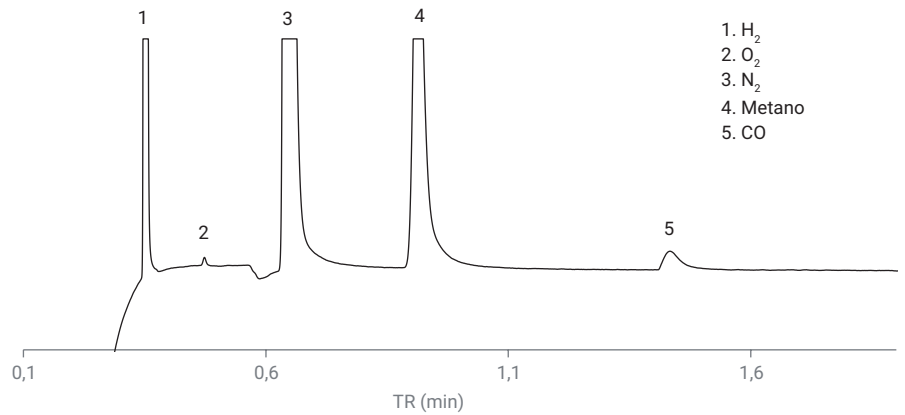


Figura 1B. RGA simulada na coluna CP-Molesieve 5 Å (canal 1) (cromatograma aumentado).

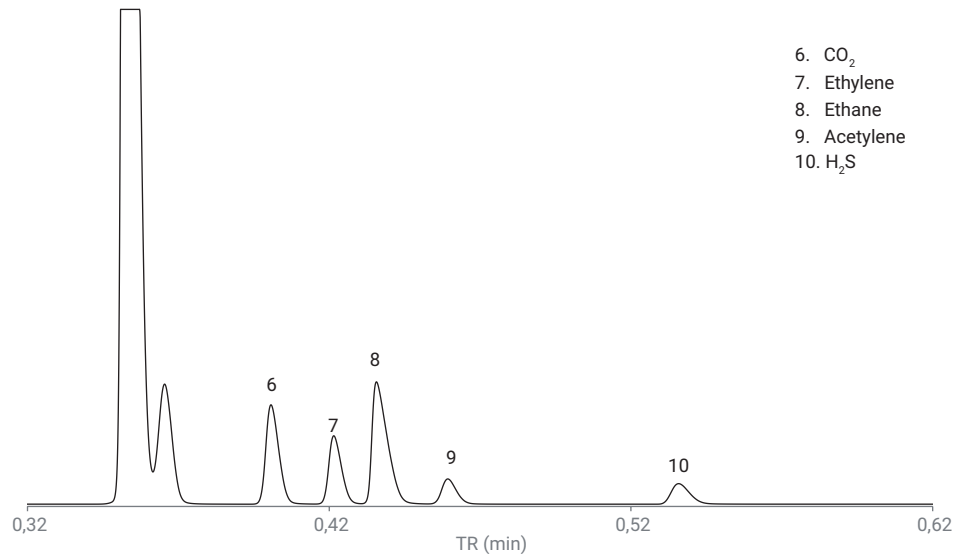


Figura 2. RGA simulada na coluna CP-PoraPLOT U (canal 2).

A Figura 3 mostra o cromatograma de parafinas/olefinas C₃ a C₅ na coluna de óxido de alumínio com a opção de backflush normal. É feito o backflush das parafinas C₆ e C₆+ para ventilação antes de entrarem na coluna analítica de alumina. O tempo de backflush foi otimizado para garantir a eluição completa de parafinas/olefinas C₅ sem que as parafinas C₆/C₆+ entrem na coluna analítica. O *cis*-2-Penteno eluiu antes de 180 segundos neste canal testado sob as condições analíticas aplicadas.

A Figura 4 mostra o cromatograma de gás de refinaria simulado no canal de 8 m, CP-Sil 5CB. Este canal é para análise de hidrocarbonetos C₆ e C₆+. O hexano foi bem separado das parafinas/olefinas C₅. A mistura de hidrocarbonetos C₆ a C₉ foi analisada em 80 segundos.

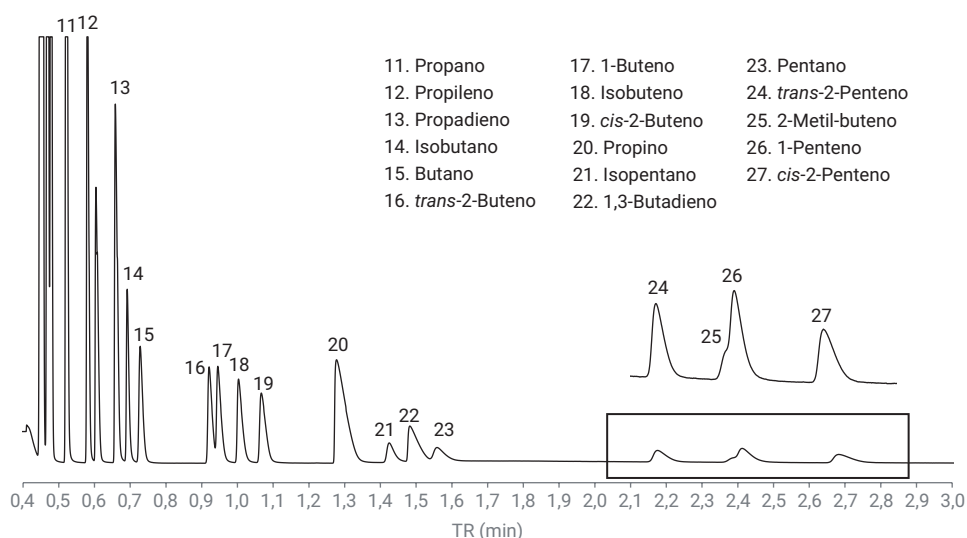


Figura 3. Padrão de gás de refinaria na coluna CP-AL₂O₃/KCL (opção BF normal) (canal 3).

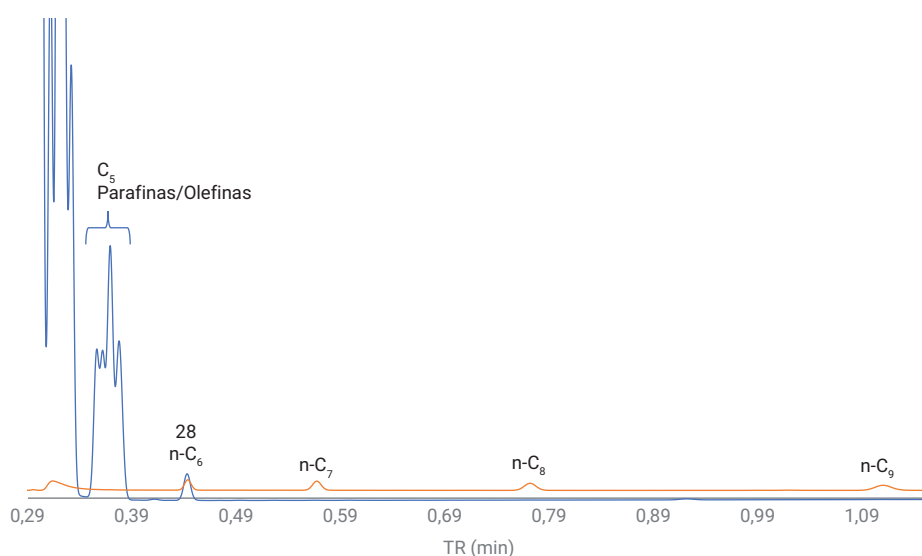


Figura 4. Padrão de gás de refinaria (traço azul) e mistura de hidrocarbonetos C₆ a C₉ (traço vermelho) em uma coluna de 8 m, CP-Sil 5CB (canal 4).

A Figura 5 mostra o cromatograma de parafinas/olefinas C₃ a C₅ e parafinas C₆/C₆+ agrupadas no canal CP-AL₂O₃/KCL BF2D. É feito o backflush das parafinas C₆/C₆+ por uma coluna de referência para o detector. O pico negativo resultante pode ser invertido como um pico positivo (pico 28) para quantificação. O tempo total de análise neste canal de teste é inferior a 120 segundos.

Comparando a Figura 3 e a Figura 5, a separação de 2-metil-buteno/1-penteno no canal CP-AL₂O₃/KCL BF2D é melhor do que na opção de backflush normal do CP-AL₂O₃/KCL. As fases estacionárias da pré-coluna são diferentes entre os dois tipos de opções de backflush da coluna de alumina. Além disso, o diâmetro interno da pré-coluna na opção BF2D é menor, o que ajuda a gerar picos mais estreitos de C₃ a C₅ quando eles entram na coluna analítica de alumina e, portanto, a resolução final é melhor.

Devido às fortes propriedades de adsorção da coluna revestida com alumina, alguns compostos como água ou dióxido de carbono podem se acumular na coluna, levando a uma mudança no tempo de retenção dos compostos analisados. Esse fenômeno é particularmente observado durante o funcionamento a baixas temperaturas da coluna (especialmente <100°C). Portanto, recomenda-se ativar a superfície da coluna periodicamente a uma temperatura mais alta³ para uma melhor estabilidade do TR.

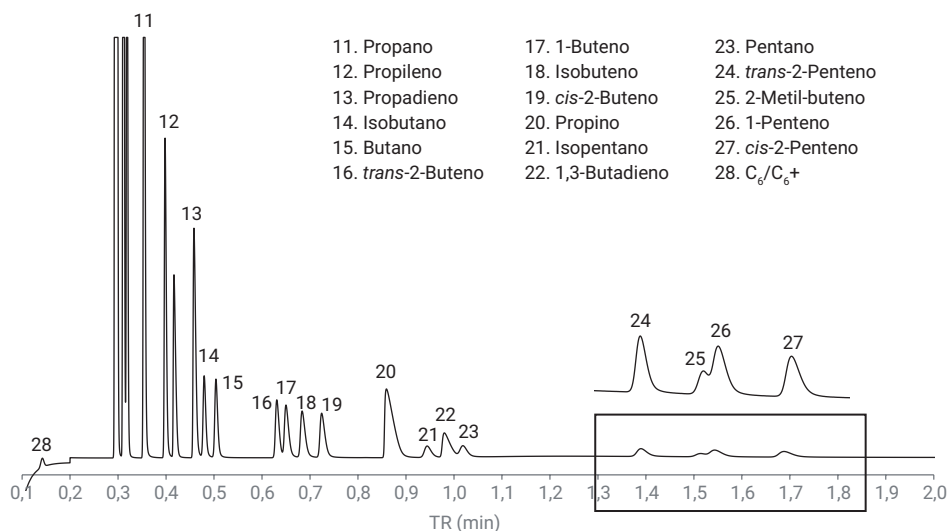


Figura 5. Parafinas/olefinas C₃ a C₅ na coluna CP-AL₂O₃/KCL com opção de backflush para detector.

Conclusão

Este estudo demonstra uma análise rápida de gás de refinaria com base no GC Agilent 990 Micro. Dois tipos de soluções RGA estão disponíveis. Ambas as abordagens podem analisar gás permanente, H₂S e parafinas/olefinas C₂ a C₅. Para parafinas C₆+, a configuração de três canais pode fornecer a quantidade total. A configuração de quatro canais pode fornecer informações detalhadas sobre hidrocarbonetos C₆/C₆+ individuais. A escolha de qual canal utilizar para análise de gás de refinaria depende da composição da amostra e dos requisitos de análise. Se os resultados da concentração individual de hidrocarbonetos mais pesados (≥C₆) não forem essenciais no controle de qualidade RGA e na otimização do processo da refinaria, a configuração de três canais é uma boa opção para análises mais rápidas dos gases da refinaria. Se forem necessárias informações detalhadas sobre um hidrocarboneto C₆+, a configuração de quatro canais é a solução recomendada.

Referências

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação SI-02233, **2012**.
2. Zhang, J. Ultra-Fast Refinery Gas Analysis With a 490 Micro GC 3-Channel Configuration Equipped With a Backflush-to-Detector Option, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5994-0040EN, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, Chapter 5, Gas-Solid Chromatography, Elsevier Inc., 2012.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 29 de agosto de 2019
5994-1043PTBR