

Анализ нефтехимических газов на микро-ГХ Agilent 990

Автор

Че Чанг (Jie Zhang)
Agilent Technologies, Inc.

Введение

Для характеристики нефтехимических газов, получаемых в ходе переработки сырой нефти, в том числе выбросов из дымовых труб, пламени и получаемых в ходе риформинга, часто применяется газовая хроматография. Хотя состав этих газов различается, они, как правило, включают в себя насыщенные углеводороды от C_1 до C_5 , насыщенные углеводороды с длиной цепи C_6 и выше, ненасыщенные углеводороды от C_2 до C_5 и постоянные газы.

Микро-ГХ Agilent 990 — это решение для быстрого анализа нефтехимических газов, которое позволяет значительно сократить продолжительность анализа по сравнению с обычным лабораторным ГХ, например с 6–8 до 2–3 минут.

На базе микро-ГХ Agilent 490 ранее разработаны две системы для анализа нефтехимических газов^{1,2}. Одна из них — с четырьмя каналами, которая позволяет определять постоянные газы, за исключением CO_2 , на канале с колонкой молекулярные сита, насыщенные и ненасыщенные углеводороды C_2 , диоксид углерода (CO_2) и сероводород (H_2S) на канале с колонкой PorapLOT U, насыщенные и ненасыщенные углеводороды от C_3 до C_5 на канале с колонкой, заполненной оксидом алюминия, и насыщенные углеводороды C_6 и выше на канале с колонкой CP-Sil 5CB. Вторая система для анализа нефтехимических газов имеет три канала. Первый и второй из них идентичны четырехканальной конфигурации. Третий канал с колонкой, заполненной оксидом алюминия, и с опцией обратной продувки на детектор (BF2D) разделяет насыщенные и ненасыщенные углеводороды от C_3 до C_5 , в то время как насыщенные углеводороды C_6 и выше выдуваются на детектор в виде общего пика для измерения содержания суммы углеводородов C_6 и выше. Данное исследование демонстрирует два подхода к анализу нефтехимических газов с помощью микро-ГХ Agilent 990 на примере анализа искусственного нефтехимического газа.

Оборудование

Канал 1

Канал с 10 м колонкой CP-Molesieve 5 Å с обычной обратной продувкой на сброс для определения постоянных газов, за исключением CO₂.

Для увеличения долговременной стабильности времен удерживания применяется функция RTS.

Канал 2

Канал с 10 м колонкой CP-PoraPLOT U с обычной обратной продувкой на сброс

для определения CO₂, насыщенных и ненасыщенных углеводородов C₂ и H₂S. Поверхности тракта прохождения пробы микро-ГХ Agilent 990, в том числе порт для ввода пробы и трубки, соединяющие его с каналами, обработаны патентованным деактивирующим покрытием, что позволяет определять активные соединения, такие как H₂S, в концентрациях порядка единиц ppm с удовлетворительным отношением «сигнал — шум».

Канал 3 в четырехканальной системе

Канал с 10 м колонкой CP-AL₂O₃/KCL с обычной обратной продувкой на сброс для определения насыщенных и ненасыщенных углеводородов от C₃ до C₅.

Канал 3 в трехканальной системе

Канал с 10 м колонкой CP-AL₂O₃/KCL с обратной продувкой на детектор для определения насыщенных и ненасыщенных углеводородов от C₃ до C₅ и общего содержания насыщенных углеводородов C₆ и выше.

Таблица 1. Конфигурация двух систем для анализа нефтехимических газов

Конфигурация 1	Определяемые соединения	Конфигурация 2	Определяемые соединения
10 м, CP-Molesieve 5 Å, с обратной продувкой и RTS	Постоянные газы, за исключением CO ₂	10 м, CP-Molesieve 5 Å, с обратной продувкой и RTS	Постоянные газы, за исключением CO ₂
10 м, CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S	10 м, CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S
10 м, CP-AL ₂ O ₃ /KCL, с обратной продувкой	Насыщенные углеводороды от C ₃ до C ₅ и ненасыщенные от C ₃ до C ₅	10 м, CP-AL ₂ O ₃ /KCL, с обратной продувкой на детектор	Насыщенные углеводороды от C ₃ до C ₅ и ненасыщенные от C ₃ до C ₅ , а также общее содержание углеводородов C ₆ и выше
8 м, CP-Sil 5CB, прямой	Подробная информация об углеводородах C ₆ и выше		

Таблица 2. Условия проведения анализа для каждого канала

Тип канала	10 м, CP-Molesieve 5 Å, с обратной продувкой и RTS	10 м, CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	10 м, CP-AL ₂ O ₃ /KCL, с обратной продувкой	8 м, CP-Sil 5CB, прямой	10 м, CP-AL ₂ O ₃ /KCL, с обратной продувкой на детектор
Газ-носитель	Аргон	Гелий	Гелий	Гелий	Гелий
Температура устройства ввода пробы	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
Время ввода пробы	40 мс	40 мс	40 мс	40 мс	40 мс
Давление на входе колонки	200 кПа	150 кПа	100 кПа	200 кПа	300 кПа
Температура колонки	80 °C	100 °C	90 °C	150 °C	100 °C
Включение обратной продувки	7 с	7,5 с	25 с	Н/П	4,5 с
Инвертирование сигнала	Н/П	Н/П	Н/П	Н/П	5–12 с

Таблица 3. Состав пробы искусственного нефтехимического газа

Номер пика	Соединение	Концентрация	Номер пика	Соединение	Концентрация
1	Водород	12,9%	15	Бутан	0,295%
2	Кислород	0,098%	16	транс-Бутен-2	0,303%
3	Азот	До 100%	17	Бутен-1	0,295%
4	Метан	4,99%	18	Изобутен	0,307%
5	Моноксид углерода	0,989%	19	цис-Бутен-2	0,306%
6	Диоксид углерода	2,96%	20	Пропин	1,01%
7	Этилен	2,07%	21	Изопентан	0,104%
8	Этан	3,94%	22	1,3-Бутадиен	0,311%
9	Ацетилен	1,06%	23	Пентан	0,097%
10	Сероводород	1%	24	транс-2-Пентен	0,098%
11	Пропан	1,99%	25	2-Метилбутен	0,049%
12	Пропилен	0,980%	26	1-Пентен	0,104%
13	Пропадиен	1,01%	27	цис-2-Пентен	0,094%
14	Изобутан	0,295%	28	Гексан	0,024%

Канал 4

Канал с 8 м колонкой CP-Sil 5CB для определения насыщенных углеводородов C₆ и выше.

На рис. 1А и 1В показаны хроматограммы смеси водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода на колонке CP-Molesieve 5Å. В то время как постоянные газы, за исключением CO₂, попадают в колонку молекулярные сита, опция обратной продувки активируется в заданный момент времени и выдувает тяжелые компоненты из предколонки на сброс. В данном эксперименте для определения водорода в качестве газа-носителя использовался аргон. Монооксид углерода элюируется менее чем за 100 с.

На рис. 2 показана хроматограмма смеси диоксида углерода, этилена, этана, ацетилена и H₂S на колонке CP-PoraPLOT U. Благодаря инертности тракта прохождения пробы пик H₂S сохраняет симметричную форму. H₂S элюируется менее чем за 60 с.

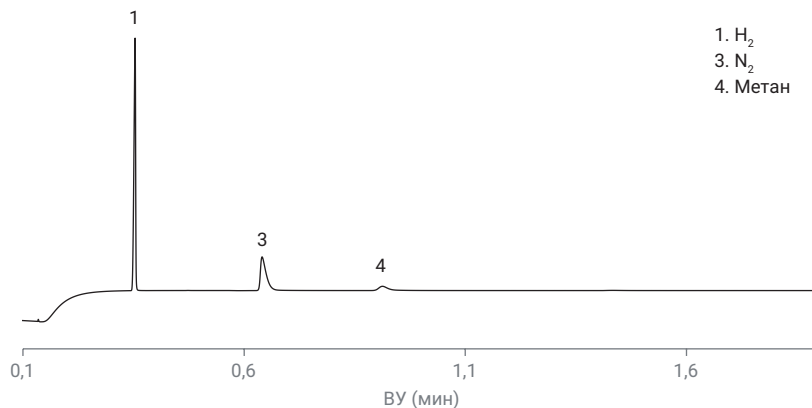


Рис. 1А. Хроматограмма искусственного нефтехимического газа на колонке CP-Molesieve 5 Å (канал 1)

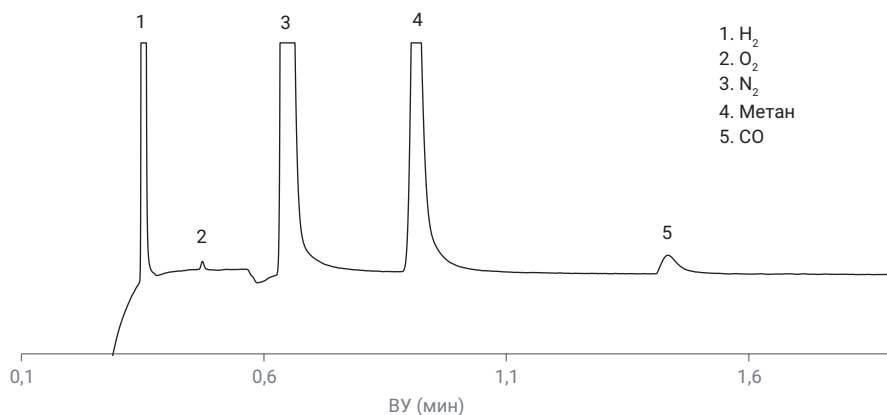


Рис. 1В. Хроматограмма искусственного нефтехимического газа на колонке CP-Molesieve 5 Å (канал 1) (увеличенный масштаб)

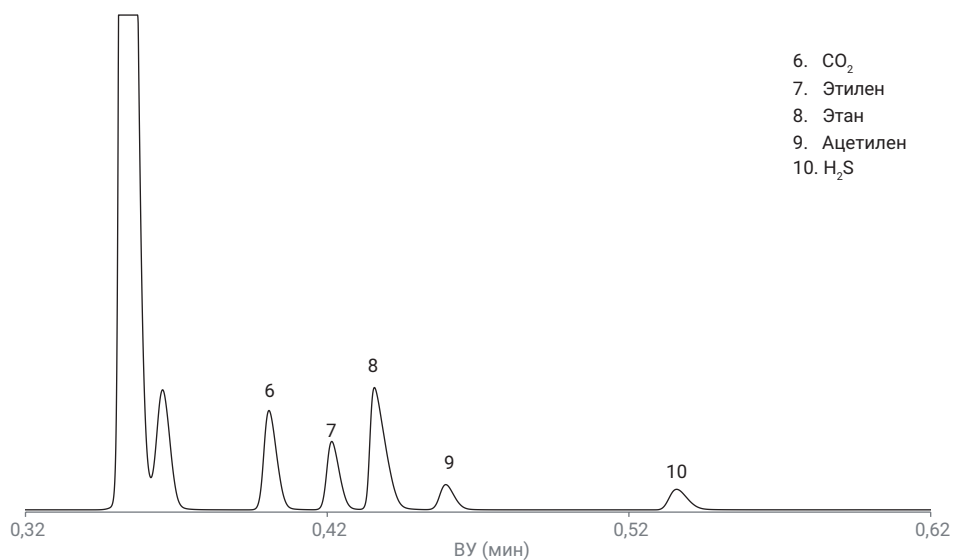


Рис. 2. Хроматограмма искусственного нефтехимического газа на колонке CP-PoraPLOT U (канал 2)

На рис. 3 приведена хроматограмма насыщенных и ненасыщенных углеводородов от C₃ до C₅ на колонке, заполненной оксидом алюминия и с обычной функцией обратной продувки. Насыщенные углеводороды C₆ и выше выдуваются на сброс до попадания в аналитическую колонку. Момент начала обратной продувки был оптимизирован таким образом, чтобы гарантировать, что насыщенные и ненасыщенные углеводороды до C₅ попадут в аналитическую колонку полностью, а насыщенные углеводороды C₆ и выше в нее не попадут. В условиях данного эксперимента на испытуемом канале *цис*-2-пентен элюировался менее чем за 180 с.

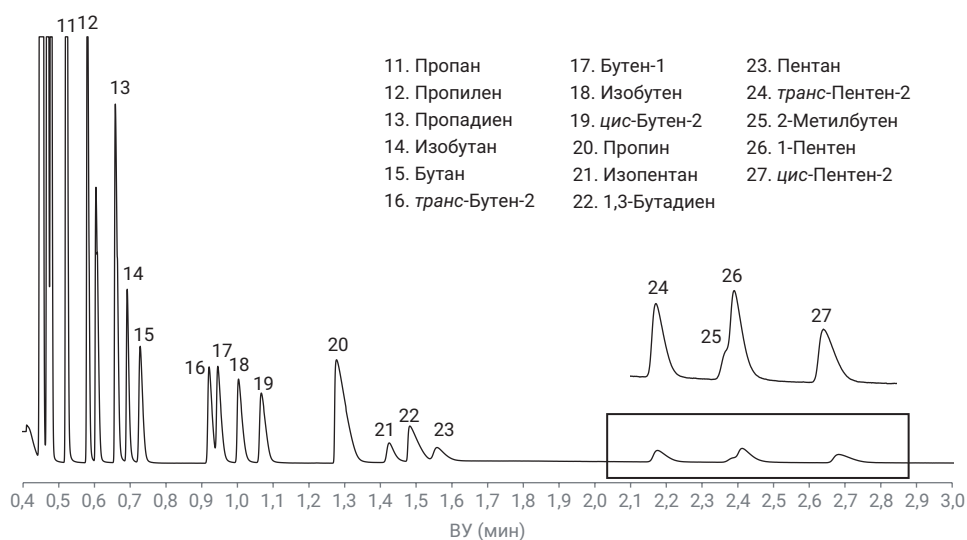


Рис. 3. Хроматограмма стандарта нефтехимического газа на колонке CP-AL₂O₃/KCL (с обычной обратной продувкой) (канал 3)

На рис. 4 приведена хроматограмма искусственного нефтехимического газа, полученная с помощью канала с колонкой CP-Sil 5CB длиной 8 м. Этот канал предназначен для определения углеводородов C₆ и выше. Гексан на хроматограмме хорошо отделен от насыщенных и ненасыщенных углеводородов C₅. Смесь углеводородов от C₆ до C₉ была проанализирована за менее чем 80 с.

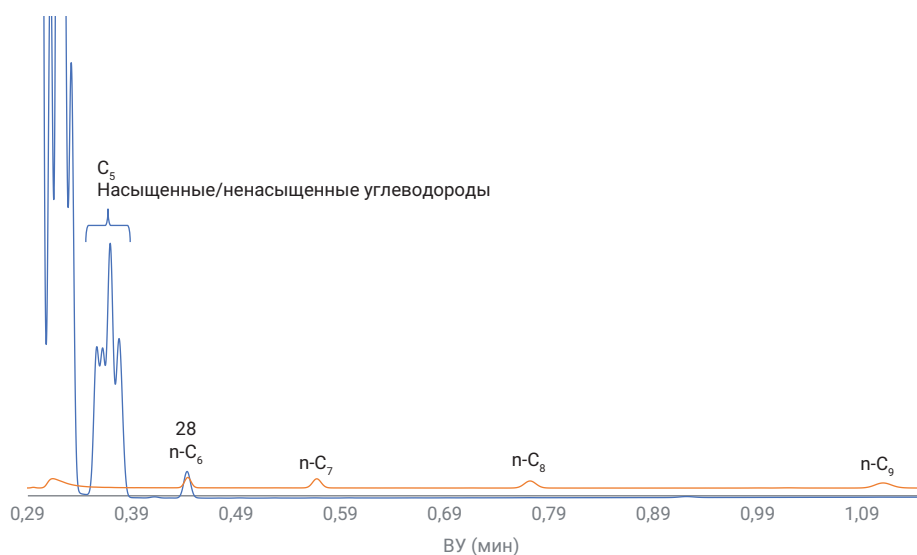


Рис. 4. Хроматограммы стандарта нефтехимического газа (голубая линия) и смеси углеводородов от C₆ до C₉ (красная линия) на колонке CP-Sil 5CB длиной 8 м (канал 4)

На рис. 5 приведена хроматограмма насыщенных и ненасыщенных углеводородов от C₃ до C₅ с общим пиком насыщенных углеводородов C₆ и выше, полученная на канале колонки CP-AL₂O₃/KCL с опцией обратной продувки на детектор. Насыщенные углеводороды C₆ и выше при этом выдуваются через эталонную колонку на детектор. Полученный отрицательный пик может быть инвертирован в положительный (пик 28) для количественного анализа. Весь анализ на этом канале колонки занимает менее 120 с.

Сравнивая хроматограммы на рис. 3 и 5, можно заметить, что на канале CP-AL₂O₃/KCL с опцией обратной продувки на детектор 2-метилбутен намного лучше отделяется от 1-пентена, чем на канале CP-AL₂O₃/KCL с обычной опцией обратной продувки на сброс. Это происходит потому, что неподвижные фазы предколонки на этих двух каналах различаются. Кроме того, внутренний диаметр предколонки в канале с опцией обратной продувки на детектор меньше, благодаря чему пики углеводородов от C₃ до C₅ в момент их попадания в аналитическую колонку получают уже, что приводит к лучшему разрешению.

Из-за высокой адсорбционной способности колонки, покрытой оксидом алюминия, некоторые соединения, такие как вода и диоксид углерода, могут накапливаться в ней, что приводит к изменению времен удерживания определяемых соединений. Этот феномен особенно сильно проявляется при работе при низкой температуре колонки (особенно ниже 100 °C). Поэтому для повышения стабильности времен удерживания рекомендуется периодически³ активировать поверхность колонки при повышенной температуре.

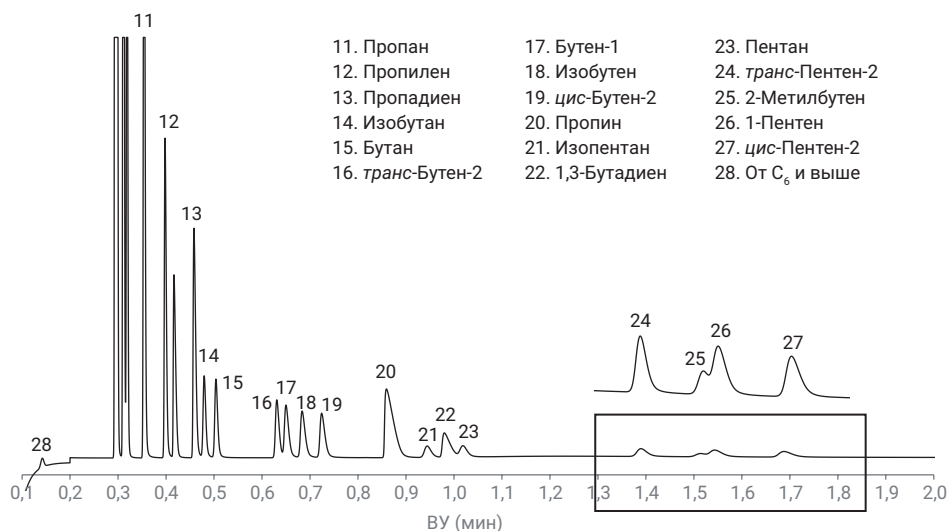


Рис. 5. Хроматограмма насыщенных и ненасыщенных углеводородов от C₃ до C₅ на колонке CP-AL₂O₃/KCL с функцией обратной продувки на детектор

Выводы

Исследование демонстрирует быстрый анализ нефтехимических газов на микро-ГХ Agilent 990. Для анализа нефтехимических газов доступны две системы. Обе позволяют определять неконденсирующиеся газы, H₂S и насыщенные и ненасыщенные углеводороды от C₂ до C₅. Кроме того, трехканальная система может определять общее количество насыщенных углеводородов C₆ и выше. Четырехканальная система позволяет получить подробную информацию о содержании каждого из углеводородов C₆ и выше. Какую из них выбрать для анализа нефтехимических газов — зависит от состава пробы и требований к анализу. Трехканальная система является отличным выбором для быстрого анализа нефтехимических газов, если концентрации каждого из тяжелых углеводородов (C₆ и выше) не важны для контроля качества нефтехимического газа и оптимизации процесса переработки нефти. Если

нужна подробная информация об углеводородах C₆ и выше, рекомендуется система с четырьмя каналами.

Литература

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *рекомендации по применению Agilent Technologies*, номер публикации 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, *рекомендации по применению Agilent Technologies*, номер публикации 5994-0040EN, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, Chapter 5, Gas-Solid Chromatography, Elsevier Inc., 2012.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 29 августа 2019 г.
5994-1043RU

 **Agilent**
Trusted Answers