

Determinación de la composición de hidrocarburos y compuestos oxigenados en gas licuado del petróleo mediante el uso del gasificador de GC de Agilent y el sistema GC Agilent 8890

Autor

Li Wan
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Resulta complejo analizar el gas licuado del petróleo con gran precisión y exactitud. Se producirán discriminación y condensación a lo largo de la línea de transferencia, lo que hará que la reproducibilidad no resulte satisfactoria. La adsorción de componentes activos, como el metanol, puede provocar pérdida de sensibilidad. En esta nota de aplicación se utilizó el gasificador de GC de Agilent para analizar gas licuado del petróleo con impurezas oxigenadas. El gasificador dispone de un regulador reductor de presión que garantiza una rápida vaporización y simultánea de todos los componentes, proporcionando al GC muestras representativas. El vaporizador y la línea de transferencia del gasificador están calefactados y bien aislados con el fin de evitar la condensación. El capilar de la ruta de flujo está desactivado para eliminar el posible efecto de adsorción. Este compacto dispositivo se instala junto al inyector trasero del GC y se controla mediante el sistema de datos del sistema GC Agilent 8890. Se obtuvo una excelente reproducibilidad, con una RSD del área inferior al 1 %. Los compuestos oxigenados tuvieron un comportamiento lineal en su rango de concentración típico, con un valor de R^2 superior a 0,999. La precisión cuantitativa satisface los requisitos de la norma SH/T 0230-2019¹; además, el sistema ofrece una exactitud cuantitativa aceptable (85-115 %).

Introducción

Las técnicas de muestreo típicas para el gas licuado del petróleo incluyen un dispositivo de inyección de líquidos de alta presión, una válvula de muestreo de líquidos y una válvula de muestreo de gases acoplada con un vaporizador. La vaporización es un método relativamente simple para una aplicación de este tipo. Sin embargo, la mayor parte de los vaporizadores del mercado adolecen de un problema de reproducibilidad. En el proceso de muestreo, puede producirse una discriminación de analitos con puntos de ebullición bajos y altos debido a la vaporización y la condensación selectivas de los componentes pesados a lo largo de la línea de transferencia.

Con el fin de preservar la composición de la muestra entre los estados líquido y gaseoso, el gasificador de Agilent utiliza un regulador reductor de presión que puede crear una caída de presión grande y repentina para el líquido a alta presión que atraviese su orificio. Esto garantiza que todos los compuestos se vaporicen al mismo tiempo. Tanto el regulador como la línea de transferencia están calefactados para evitar la condensación. El capilar de la ruta de flujo está desactivado para evitar la adsorción de los componentes activos. El límite máximo de presión de la muestra es de 1.000 psi. La presión de salida del gasificador se configura en fábrica a $12 \pm 2,5$ psi. Proporciona una salida de presión homogénea para muestras con presiones diferentes, lo que resulta esencial para que el rendimiento de la GC sea reproducible.

En este dispositivo se analizaron algunas muestras de gas licuado del petróleo. Se obtuvo una excelente reproducibilidad (normalmente menor del 1 %). La linealidad de los compuestos oxigenados es excelente en el rango de concentración típico existente. Tanto los hidrocarburos como los compuestos oxigenados se cuantificaron siguiendo los criterios de precisión de la norma SH/T 0230-2019¹. La exactitud cuantitativa estuvo comprendida entre el 85 % y el 115 %.

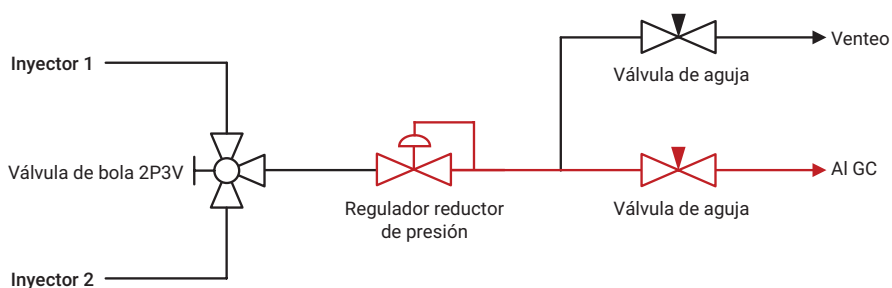
Experimento

El diagrama de la ruta de flujo del gasificador de GC de Agilent se muestra en la Figura 1. Los componentes principales del gasificador son:

- Dos inyectores para muestras gaseosas o licuadas, intercambiables mediante una válvula de dos posiciones y tres vías.
- Un regulador calefactado (el vaporizador), cuya temperatura se fija y controla mediante el sistema GC y se muestra en la interfaz de usuario de dicho sistema (IU local, navegador web o software de adquisición de datos).
- Una línea de transferencia calefactada a temperatura constante (100 °C).

- Una válvula de aguja mecánica de purga en la línea de venteo.
- Una válvula de aguja mecánica de ajuste del flujo de gas en la línea de muestra.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un sistema GC 8890 configurado con un gasificador, dos válvulas de muestreo de gases (GSV), un PCM, un inyector split/splitless desactivado y dos detectores de ionización de llama (FID). La Figura 2 muestra el diagrama de configuración y la Figura 3 muestra cómo se acopla el gasificador al sistema GC 8890. Las muestras de GLP primero se vaporizaron rápidamente en el gasificador y después se transfirieron a la válvula GSV para su inyección. Los hidrocarburos eluyeron primero a



Nota: 2P3V = 2 posiciones y 3 vías; el color rojo denota las piezas calefactadas.

Figura 1. Diagrama de la ruta de flujo del gasificador de GC.

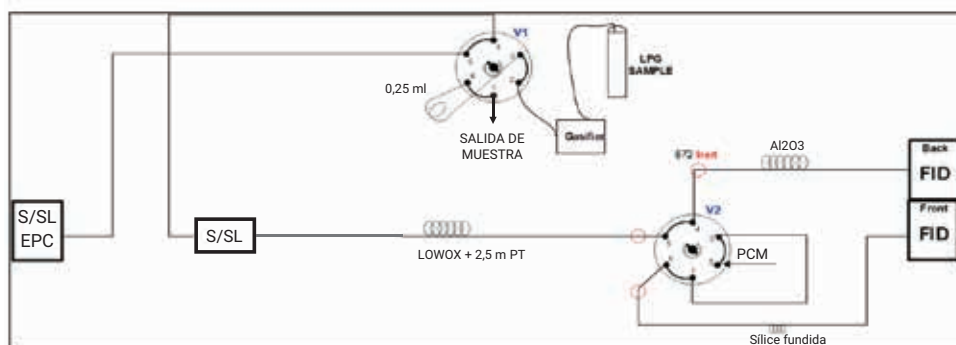


Figura 2. Diagrama de configuración del sistema GC 8890.



Figura 3. Gasificador de GC de Agilent instalado en el sistema GC Agilent 8890.

través de una columna Agilent Lowox de 10 m × 0,3 mm (referencia CP8587) y se separaron en una columna Agilent PLOT Al₂O₃ "M" de 30 m × 0,53 mm (referencia 19095P-M23). A continuación, la válvula 2 dirigió la muestra de compuestos oxigenados, que eluyeron más tarde, al otro detector FID para la separación y detección de los compuestos oxigenados. La muestra se analizó en modo split mediante el uso de un liner de split Agilent (referencia 5190-2295). Se utilizó el software Agilent OpenLab 2.4 para el control instrumental y la adquisición y el análisis de datos. Los datos se adquirieron a 5 y 20 Hz. En la Tabla 1 se indican las condiciones del instrumento.

Las muestras patrón de GLP (Tabla 2) y de gases de calibración de compuestos oxigenados (Tabla 3) se adquirieron a Air Liquide Corporation.

Tabla 1. Condiciones del instrumento.

Parámetro	Valor
Cromatógrafo de gases	Agilent 8890A
Gasificador	Vaporizador: 150 °C Línea de transferencia: 100 °C Flujo hacia la válvula GSV: 20 ml/min
Válvula de muestreo de gases	6 puertos, loop de 0,25 ml, 150 °C
Programación	0,01 min, válvula 1 abierta 0,5 min, válvula 1 cerrada 4 min, válvula 2 abierta 14 min, válvula 2 cerrada
SSL	200 °C, relación de split de 40:1
Flujo de la columna (He)	4,5 ml/min
Columna	Columna 1: Agilent HP-AL/M, 30 m × 0,53 mm, 15 µm (ref. 19095P-M23) Columna 2: Agilent Lowox, 10 m × 0,53 mm, 10 µm (ref. CP8587)
Horno	90 °C durante 1 min, de 6 a 168 °C
FID	300 °C H ₂ : 30 ml/min Aire: 400 ml/min N ₂ auxiliar: 25 ml/min

Tabla 2. Patrones de GLP.

Componente	Patrón 1 1 Mpa	Patrón 2 2 Mpa
	Concentración (% vol.)	
Propano (C3)	10,80 %	0,0596 %
Propileno (C3=)	2,03 %	0,0104 %
iso-butano (i-C4)	24,30 %	53,48 %
n-butano (n-C4)	27,23 %	5,04 %
trans-2-buteno (trs-C4=)	5,10 %	40,20 %
1-buteno (1-C4=)	5,06 %	NA
iso-buteno (i-C4=)	5,18 %	NA
cis-buteno (cis-C4=)	5,08 %	NA
1,3-butadieno (1,3-C4=)	0,473 %	NA
iso-pentano (i-C5)	4,82 %	0,0105 %
1-penteno (1-C5=)	4,82 %	0,00569 %
Dimetil éter	5,07 %	0,9860 %
Metil terc-butil éter	0,00968 %	0,0704 %
Metanol	0,0190 %	0,0682 %
Acetona	0,0100 %	0,0688 %

Tabla 3. Patrones de calibración para compuestos oxigenados.

Componente	Gas de calibración de compuestos oxigenados (gas de balance: N ₂)			
	Concentración (% vol.)			
Dimetil éter	0,0505 %	4,99 %	9,97 %	40,3 %
Metil terc-butil éter	0,0100 %	0,0994 %	0,496 %	1,01 %
Metanol	0,0101 %	0,103 %	0,528 %	1,03 %
Acetona	0,0100 %	0,101 %	0,499 %	1,03 %

Resultados y comentarios

Cromatograma

Esta aplicación se llevó a cabo de acuerdo con la norma SH/T 0230-2019 (similar a la norma ASTM D2163)². Los cromatogramas de los compuestos oxigenados típicos del GLP se muestran en las Figuras 4 y 5, y se obtuvieron con el patrón de GLP 1. La Figura 4 es un cromatograma de hidrocarburos obtenido mediante el detector FID trasero, mientras que la Figura 5 es un cromatograma de compuestos oxigenados obtenido con el detector FID delantero.

Cuantificación

Reproducibilidad y calibración de los hidrocarburos

Se utilizó el patrón de GLP 1 como gas de calibración de hidrocarburos. Se llevaron a cabo seis análisis consecutivos; la reproducibilidad de los hidrocarburos resultó excelente, con una RSD del área inferior al 1 % (Tabla 4).

El área promedio de cada componente se utilizó para calcular el factor relativo de respuesta respecto al n-butano (FRR_{n-C4}) según la Ecuación 1¹; los valores se muestran en la Tabla 5.

Ecuación 1.

$$f_{vi} = \frac{\frac{V_{Ti}}{A_{Ti}}}{\frac{V_{Ts}}{A_{Ts}}}$$

f_{vi} = factor relativo de respuesta para el componente i

V_{Ti} = porcentaje nominal en volumen del componente i (mol/mol)

V_{Ts} = porcentaje nominal en volumen del componente de balance (mol/mol)

A_{Ti} = área de pico del componente i (mol/mol)

A_{Ts} = área de pico del componente de balance (mol/mol)

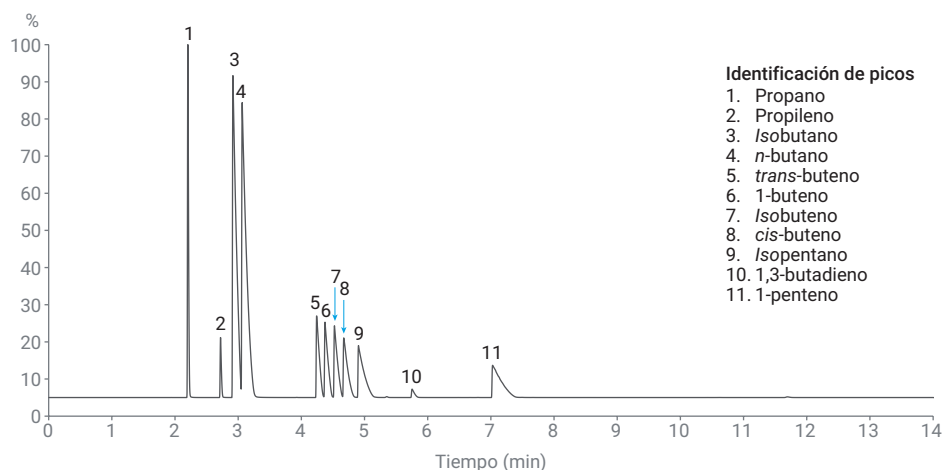


Figura 4. Cromatograma de los componentes hidrocarbonados obtenido con el detector FID trasero.

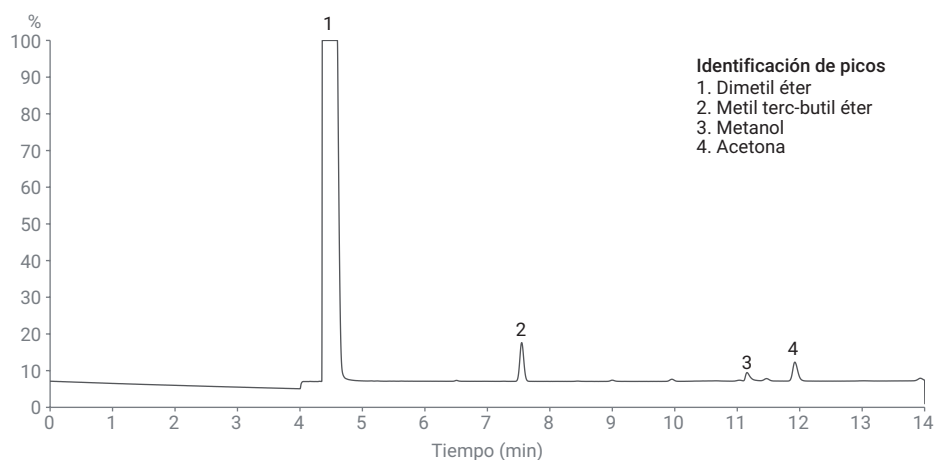


Figura 5. Cromatograma de los componentes oxigenados obtenido con el detector FID delantero.

Tabla 4. Reproducibilidad de los hidrocarburos.

Análisis	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
1	22553,8	4362,9	67025,5	75486,2	13842,0	13834,3	13779,8	14077,9	1368,62	16714,9	16054,0
2	22272,8	4303,9	66497,2	74998,6	13759,2	13764,3	13738,0	14004,3	1358,18	16711,6	15989,9
3	22318,4	4315,1	66528,3	74968,8	13761,1	13769,3	13730,9	14024,6	1358,56	16630,4	15971,4
4	22314,6	4311,4	66694,7	75234,7	13806,2	13808,6	13741,4	14044,4	1362,19	16689,0	16051,7
5	22298,0	4308,0	66656,7	75158,9	13792,2	13796,8	13772,4	14047,5	1361,31	16700,3	15989,4
6	22262,6	4302,4	66463,6	74950,7	13756,6	13758,3	13726,6	14003,9	1357,45	16680,0	15994,9
Media	22336,7	4317,3	66644,3	75133,0	13786,2	13788,6	13748,2	14033,8	1361,1	16687,7	16008,5
SD	108,7	22,8	207,7	206,9	34,0	29,8	22,4	28,6	4,1	31,0	35,2
RSD	0,5 %	0,5 %	0,3 %	0,3 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,3 %	0,2 %	0,2 %

Tabla 5. FRR_{n-C4} experimental.

Componente	C3	C3=	i-C4	n-C4	trs-C4=	1-C4=	cis-C4=	i-C4=	1,3-C4=	i-C5	1-C5=
FRR_{n-C4}	1,334	1,297	1,006	1,000	1,020	1,012	1,019	1,018	0,959	0,795	0,831

Reproducibilidad y calibración de los compuestos oxigenados

Se utilizaron cuatro gases de calibración de compuestos oxigenados para establecer la curva de calibración para el dimetil éter (DME), el metil terc-butil éter (MTBE), el metanol y la acetona, respectivamente. El capilar del nuevo dispositivo gasificador estaba desactivado para eliminar el posible efecto de adsorción. Tal como se muestra en la Figura 6, la calibración a partir de cuatro compuestos oxigenados en su rango de concentración típico en las muestras de GLP es bastante lineal ($R^2 > 0,999$). La Tabla 6 proporciona un resumen de la reproducibilidad ($n = 10$, RSD del área $< 1\%$) para cada nivel de concentración.

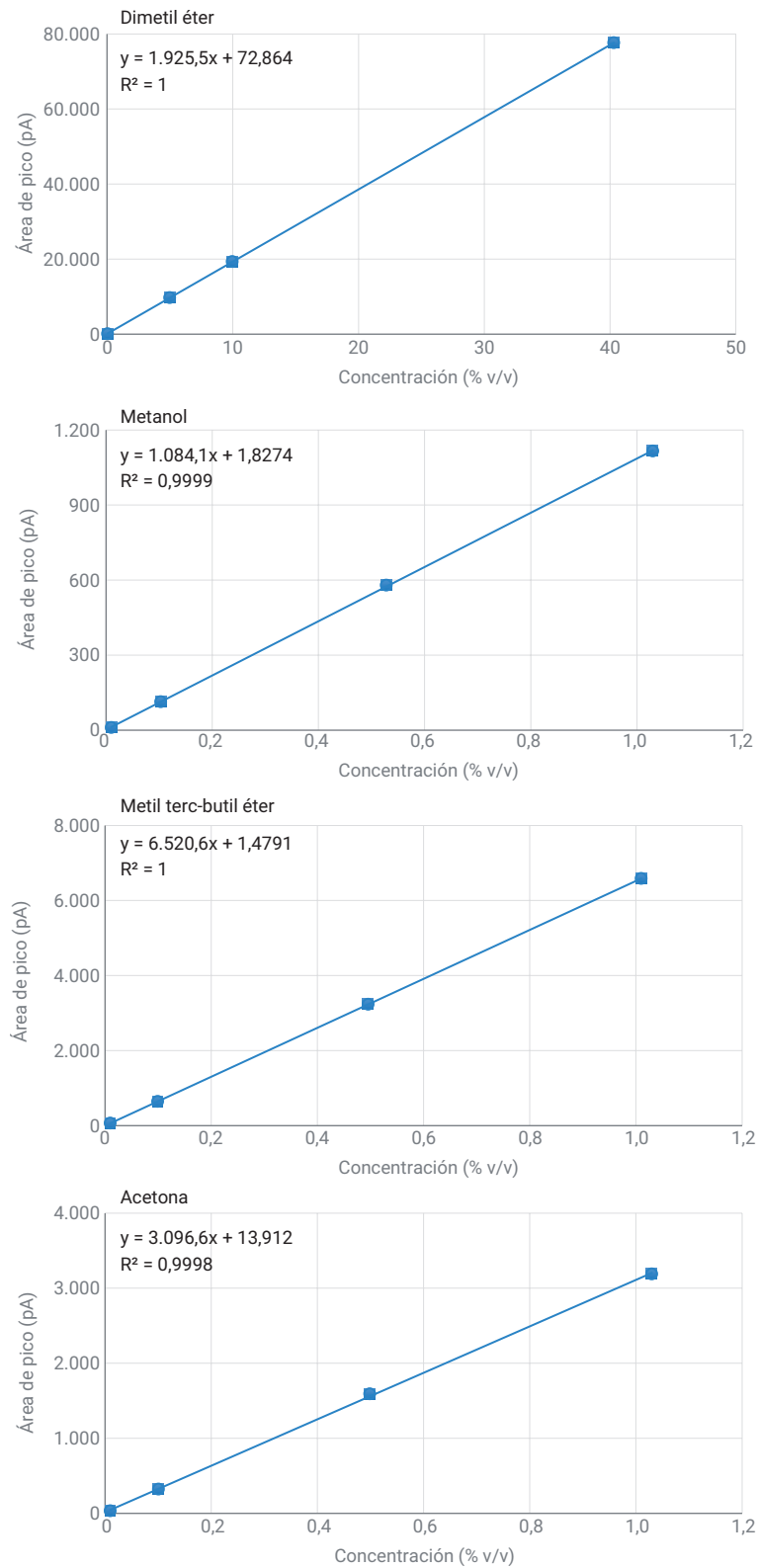


Figura 6. Curvas de calibración para cuatro compuestos oxigenados habituales en el GLP.

Cuantificación

El patrón de GLP 2 se analizó como muestra. Se utilizó la respuesta promedio de dos análisis consecutivos para calcular la concentración de compuestos oxigenados e hidrocarburos según las Ecuaciones 2 y 3, respectivamente. En la Tabla 7 se indican la precisión y la exactitud cuantitativa. La reproducibilidad para todos los componentes satisface los criterios de la norma SH/T 0230-2019¹. La exactitud cuantitativa se obtuvo seguidamente comparando las concentraciones experimental y certificada, y estuvo comprendida entre el 85 % y el 115 %.

Ecuación 2.

$$V_{Oj} = a_j A_{Oj} + b_j$$

V_{Oj} = porcentaje nominal en volumen del compuesto oxigenado j (mol/mol)

A_{Oj} = área de pico del compuesto oxigenado j

a_j, b_j = coeficiente de la pendiente y ordenada en el origen de la curva de calibración del compuesto oxigenado j

Ecuación 3.

$$V_{Ti} = \frac{f_{Vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{Vi} A_{Ti}} \times [100 - \sum_{j=1}^m V_{Oj}]$$

V_{Ti} = concentración del componente i en la muestra

f_{Vi} = factor relativo de respuesta para el componente i calculado según la Ec. 1

A_{Ti} = área de pico del componente i de la muestra

$\sum_{j=1}^m V_{Oj}$ = concentración total de "m" compuestos oxigenados calculada según la Ec. 2.

Tabla 6. Reproducibilidad y linealidad para los cuatro compuestos oxigenados analizados.

Componente	Reproducibilidad (RSD del área, n = 10)				R ²
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	
Dimetil éter	0,18 %	0,08 %	0,12 %	0,11 %	1
Metil terc-butil éter	0,30 %	0,09 %	0,18 %	0,11 %	1
Metanol	0,92 %	0,49 %	0,73 %	0,2 %	0,9999
Acetona	0,21 %	0,11 %	0,38 %	0,45 %	0,9998

Tabla 7. Exactitud de la cuantificación y reproducibilidad.

Componente oxigenado	Concentración certificada	Concentración experimental		Exactitud		Reproducibilidad (r)			
	% vol.	Análisis 1 x_1 (% vol.)	Análisis 2 x_2 (% vol.)	Análisis 1	Análisis 2	Ecuación $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Verificación → $ x_1 - x_2 < r$
DME	0,986	0,879	0,894	89,2 %	90,6 %	$0,202 \cdot x^{0,749}$	0,185	0,015	✓
MTBE	0,0704	0,0730	0,0744	103,8 %	105,7 %	$0,142 \cdot x^{0,876}$	0,014	0,001	✓
Metanol	0,0682	0,0619	0,0596	90,8 %	87,3 %	$0,238 \cdot x^{0,870}$	0,021	0,002	✓
Acetona	0,0688	0,0699	0,0712	101,6 %	103,5 %	$0,148 \cdot x^{0,676}$	0,025	0,001	✓
Propano	0,0596	0,0621	0,0615	104,2 %	103,2 %	$0,098 \cdot x^{0,550}$	0,0212	0,0006	✓
Propileno	0,0104	0,0096	0,0094	92,5 %	90,2 %	$0,039 \cdot x^{0,719}$	0,0014	0,0002	✓
iso-butano	53,48	53,19	53,19	99,5 %	99,5 %	$0,056 \cdot x^{0,772}$	1,2037	0,0007	✓
n-butano	5,040	5,156	5,154	102,3 %	102,3 %	$0,086 \cdot x^{0,409}$	0,1682	0,0016	✓
trans-2-buteno	40,20	40,48	40,47	100,7 %	100,7 %	$0,100 \cdot x^{0,775}$	1,7601	0,0128	✓
iso-pentano	0,0105	0,0111	0,0111	106,1 %	105,4 %	$0,100 \cdot x^{0,864}$	0,0020	0,0001	✓
1-penteno	0,00569	0,00647	0,00628	113,7 %	110,3 %	$0,197 \cdot x^{1,068}$	0,0009	0,0002	✓

Conclusión

El gasificador de GC de Agilent es adecuado para el análisis de compuestos oxigenados del GLP, proporcionando una excelente reproducibilidad del área (RSD < 1 %) tanto para hidrocarburos como para compuestos oxigenados. El capilar desactivado del gasificador ayuda a obtener una linealidad excelente para los compuestos oxigenados en sus rangos de concentración típicos. La precisión cuantitativa satisface los requisitos de la norma SH/T 0230-2019¹; además, el nivel de exactitud cuantitativa es aceptable. Este dispositivo miniaturizado se instaló lo más próximo posible a la válvula de muestreo de gases del sistema GC, con el fin de reducir los posibles puntos fríos. El control y la monitorización se realizan mediante la interfaz de usuario del sistema GC, lo que ofrece un método sencillo y práctico para realizar análisis de GLP con confianza.

Referencias

1. SH/T 0230-2019. "Determination of composition in liquefied petroleum gases by gas chromatography".
2. ASTM D2163-14. "Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography".

www.agilent.com/chem

DE.3666435185

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Impreso en EE. UU., 20 de octubre de 2020
5994-2623ES

