

Determinación de la composición de hidrocarburos en gas licuado del petróleo mediante el uso del gasificador de GC de Agilent y el sistema Micro GC Agilent 990

Autor

Li Wan
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Resulta complejo analizar el gas licuado del petróleo (GLP) 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. En esta nota de aplicación se presenta un método rápido y fiable para el análisis de gas licuado del petróleo mediante el uso del gasificador de GC de Agilent y el sistema Micro GC Agilent 990.

Introducción

La precisión y la exactitud de la distribución de componentes hidrocarbonados del gas licuado del petróleo (GLP) son importantes para la venta de este material al usuario final. 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 GC 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, un valor seguro para proteger el dispositivo de inyección del sistema Micro GC (tolerancia máxima de 14,5 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 esta nota de aplicación se ha acoplado al gasificador de GC con el sistema Micro GC 990 para proporcionar un análisis rápido y fiable del gas licuado del petróleo.

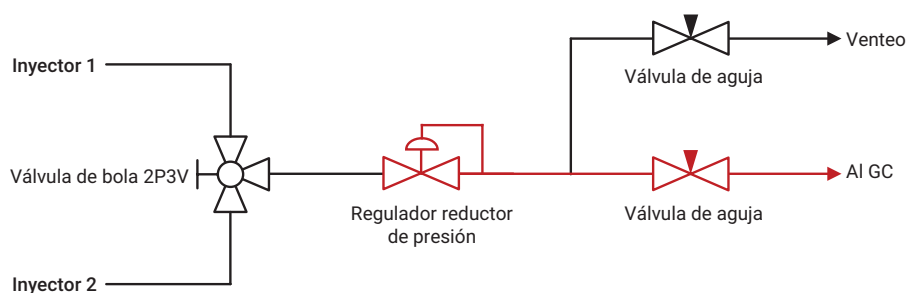
Experimento

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando el sistema Micro GC 990 configurado con un gasificador.

En la Figura 1 se muestra cómo se acopla el gasificador al sistema Micro GC 990. El diagrama de la ruta de flujo del gasificador se muestra en la Figura 2.



Figura 1. Gasificador de GC G3535A de Agilent instalado en el sistema Micro GC Agilent 990.



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

Figura 2. Diagrama de la ruta de flujo del gasificador de GC.

Se utilizó un canal de retroflujo Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 8 m para el análisis de hidrocarburos en GLP. En la Tabla 1 se indican las condiciones del instrumento.

Las muestras patrón de GLP se

adquirieron a Air Liquide Corporation. En la Tabla 2 se incluye la información de la muestra.

Tabla 1. Condiciones del instrumento.

Gasificador	
Temperatura del vaporizador	150 °C
Temperatura de la línea de transferencia	100 °C
Sistema Micro GC Agilent 990 Agilent J&W CP-Sil 5CB de 8 m, retroflujo	
Gas portador	Helio
Presión en la cabeza de columna	150 kPa
Temperatura de la columna	100 °C
Tiempo de inyección	40 ms
Tiempo de retroflujo	NA
Señal invertida	No
Temperatura de entrada de la muestra y del inyector	110 °C

Tabla 2. Patrones de GLP.

Componente (% vol.)	Patrón 1 (2 Mpa)	Patrón 2 (5 Mpa)
Etano (C2)	0,00460 %	0,0900 %
Propano (C3)	19,69 %	10,81 %
iso-butano (i-C4)	20,40 %	30,00 %
n-butano (n-C4)	58,41 %	58,77 %
iso-pentano (i-C5)	1,030 %	0,101 %
1-penteno (1-C5=)	0,208 %	0,104 %
n-pentano (n-C5)	0,109 %	0,102 %
n-hexano (n-C6)	0,0515 %	0,0107 %
n-heptano (n-C6)	0,0483 %	NA
n-octano (n-C6)	0,0491 %	NA

Resultados y comentarios

Reproducibilidad

Se utilizó el patrón de GLP 1 como gas de calibración de hidrocarburos. Se llevaron a cabo cincuenta análisis consecutivos. La reproducibilidad para los hidrocarburos es excelente, con una RSD del área inferior al 1 % y una RSD del tiempo de retención (TR) inferior al 0,2 %, como se muestra en la Tabla 3. La Figura 3 es la superposición de 50 cromatogramas.

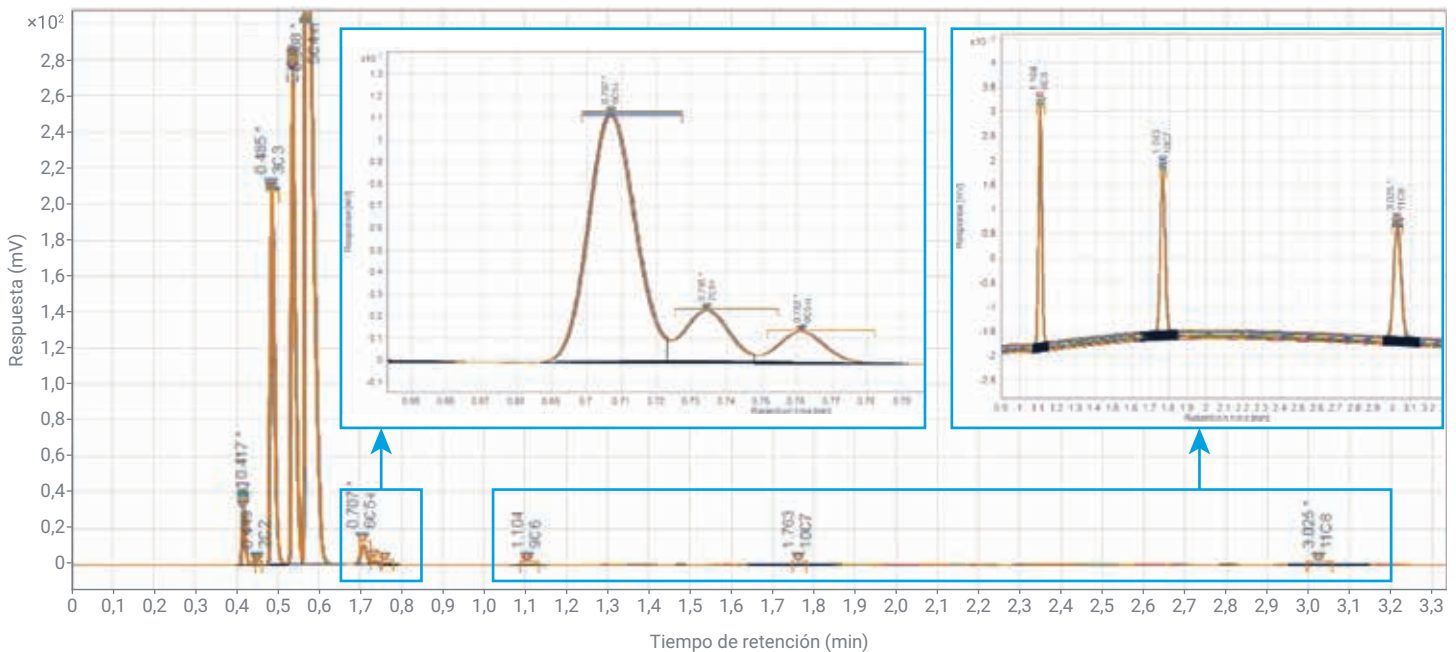


Figura 3. Superposición de cincuenta análisis del patrón de calibración de GLP.

Tabla 3. Reproducibilidad y FRR_{n-C4} experimental obtenidos con el patrón de calibración de GLP.

Componente	Promedio (n = 50) TR (s)	% RSD del TR	Promedio (n = 50) Área de pico (mV·s)	% RSD del área	FRR_{n-C4} experimental.
C2	0,449	0,17 %	0,029	0,89 %	1,49
C3	0,485	0,17 %	143,92	0,17 %	1,285
<i>i</i> -C4	0,535	0,14 %	186,18	0,31 %	1,029
<i>n</i> -C4	0,567	0,18 %	548,68	0,34 %	1
<i>i</i> -C5	0,707	0,13 %	10,59	0,40 %	0,914
1-C5=	0,735	0,12 %	2,18	0,63 %	0,896
<i>n</i> -C5	0,761	0,12 %	1,35	0,38 %	0,759
<i>n</i> -C6	1,104	0,08 %	0,62	0,42 %	0,781
<i>n</i> -C7	1,762	0,04 %	0,63	0,65 %	0,722
<i>n</i> -C8	3,023	0,02 %	0,68	0,47 %	0,683

Arrastre

El efecto de arrastre se evaluó alternando el análisis de las muestras de calibración y los blancos. Entre el análisis de la muestra y el análisis posterior del blanco, se purgó el sistema con N₂ (flujo de venteo del gasificador: 100 ml/min) durante 2 minutos. La tasa de arrastre es inferior al 0,4 % (arrastre < 2 ppm para C6+), comparando la respuesta de cada componente en el análisis del blanco y el análisis de la muestra.

Precisión y exactitud de la cuantificación

La exactitud de la cuantificación del sistema Micro GC con el gasificador se evaluó comparando la concentración experimental determinada con la concentración nominal. Se analizó el patrón de GLP 2 de tal modo que simulara una muestra real en las mismas condiciones experimentales que el patrón de calibración. Los cromatogramas se muestran en la Figura 4; asimismo, el rendimiento en términos de RSD del área y RSD del TR se presenta en la Tabla 5.

Para cada componente presente en el patrón de calibración, se usó el área de pico promedio para calcular el factor relativo de respuesta con respecto al *n*-butano (FRR_{n-C4}) según la Ecuación 1¹. Los resultados de la calibración se muestran en la Tabla 3. A continuación, se calculó la concentración experimental del patrón de GLP 2 de acuerdo con la Ecuación 2¹. El error relativo entre la concentración experimental determinada y la concentración nominal para cada componente es inferior al 10 %. Aunque la norma SH/T 0230-2019¹ no incluye especificaciones con respecto a la exactitud del método, el método con gasificador y sistema Micro GC consigue una exactitud que resulta aceptable para los análisis cuantitativos por GC habituales.

Para evaluar la reproducibilidad del método, se utilizaron las concentraciones experimentales obtenidas mediante dos análisis consecutivos del patrón de GLP 2. La reproducibilidad (*r*) de los dos análisis consecutivos se calculó según los requisitos de las normas SH/T 0230-2019¹ y ASTM D2163-14². El valor *r* calculado para todos los componentes del patrón de GLP 2 es inferior a la concentración promedio de los dos análisis, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 4. Efecto de arrastre.

Área de pico (mV·s)	Análisis de muestra	Análisis de arrastre	% arrastre
C2	0,029	0	0,00 %
C3	143,84	0,152	0,11 %
<i>i</i> -C4	186,79	0,289	0,15 %
<i>n</i> -C4	550,79	0,709	0,13 %
<i>i</i> -C5	10,69	0,021	0,20 %
1-C5=	2,194	0,003	0,14 %
<i>n</i> -C5	1,381	0,002	0,14 %
<i>n</i> -C6	0,616	0,001	0,16 %
<i>n</i> -C7	0,62	0,002	0,32 %
<i>n</i> -C8	0,668	0,002	0,30 %

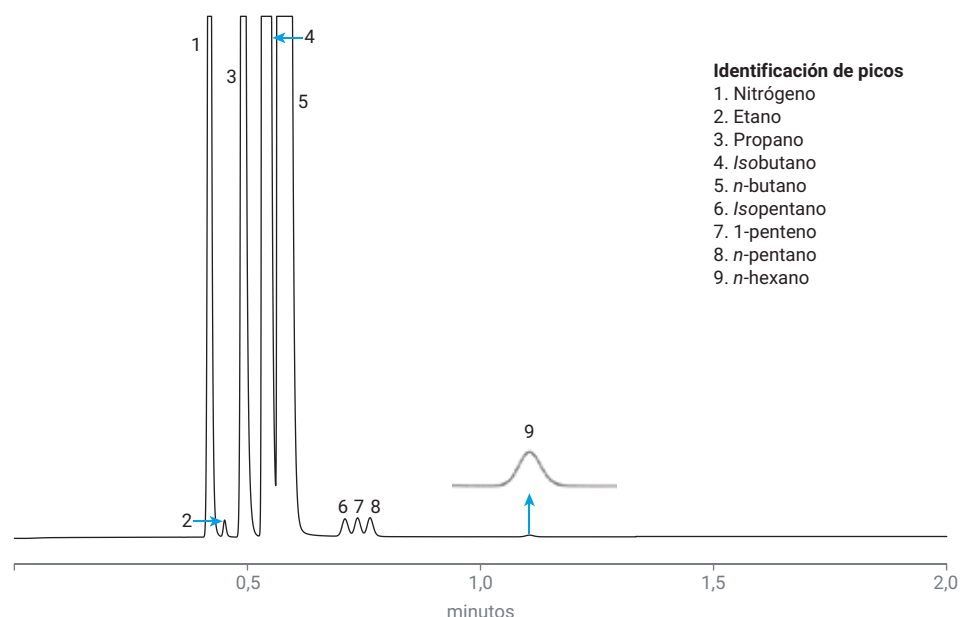


Figura 4. Cromatograma del patrón de GLP 2.

Tabla 5. Exactitud de la cuantificación de hidrocarburos en GLP.

Componente	Promedio (n = 10) TR (s)	% RSD del TR	Promedio (n = 10) Área de pico (mV·s)	% RSD del área	Concentración experimental (% vol.)	Concentración nominal (% vol.)	Exactitud
C2	0,451	0,07 %	0,49	0,33 %	0,08 %	0,09 %	90,90 %
C3	0,489	0,08 %	75,85	0,31 %	10,92 %	10,81 %	101,00 %
i-C4	0,534	0,14 %	257,4	0,19 %	29,67 %	30,00 %	98,90 %
n-C4	0,566	0,05 %	526,89	0,15 %	59,01 %	58,77 %	100,40 %
i-C5	0,709	0,05 %	1,051	0,36 %	0,11 %	0,10 %	106,60 %
1-C5=	0,736	0,05 %	1,047	0,13 %	0,11 %	0,10 %	101,10 %
n-C5	0,763	0,05 %	1,111	0,22 %	0,09 %	0,10 %	92,60 %
n-C6	1,105	0,04 %	0,127	0,58 %	0,01 %	0,01 %	103,70 %

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)

Ecuación 2

$$V_{Ti} = \frac{f_{vi} A_{Ti}}{\sum_{i=1}^n f_{vi} A_{Ti}}$$

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

f_{vi} : factor relativo de respuesta para el componente i calculado según la Ecuación 1

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

Tabla 6. Reproducibilidad de la cuantificación de hidrocarburos en GLP.

Hidrocarburo Componente	Concentración experimental		Reproducibilidad (r)			
	Análisis 1 x_1 (% vol.)	Análisis 2 x_2 (% vol.)	Ecuación $x = (x_1 + x_2)/2$	r	$ x_1 - x_2 $	Verificación→ $ x_1 - x_2 < r$
C2	0,0817 %	0,0816 %	$0,108 \cdot X^{0,7824}$	0,0137	0,0001	✓
C3	10,944 %	10,939 %	$0,098 \cdot X^{0,550}$	0,3654	0,0056	✓
i-C4	29,685 %	29,680 %	$0,056 \cdot X^{0,772}$	0,7673	0,0051	✓
n-C4	58,973 %	58,983 %	$0,086 \cdot X^{0,409}$	0,4557	0,0103	✓
i-C5	0,107 %	0,107 %	$0,100 \cdot X^{0,864}$	0,0145	0,0001	✓
1-C5=	0,105 %	0,105 %	$0,197 \cdot X^{1,068}$	0,0177	0,0003	✓
n-C5	0,0940 %	0,0942 %	$0,044 \cdot X^{0,4}$	0,0171	0,0002	✓
n-C6	0,0111 %	0,0112 %	$0,341 \cdot X^{0,75}$	0,0117	0,0001	✓

Nota: Las especificaciones de reproducibilidad para el conjunto de compuestos desde C2 hasta 1-C5= corresponden a la norma SH/T 0230-2019. Dicha norma no incluye especificaciones para n-C5 o n-C6; los valores que se indican proceden de la norma ASTM D2163-2014.

Conclusión

El gasificador de GC de Agilent acoplado con el sistema Micro GC Agilent 990 es apto para el análisis de la composición de hidrocarburos del GLP, proporcionando una excelente reproducibilidad del área (RSD < 1 %) y del TR (RSD < 0,2 %). El sistema es rápido y puede completar un análisis de C2-C6 en dos minutos como máximo. La precisión cuantitativa satisface los requisitos de la norma SH/T 0230-2019¹; además, el sistema ofrece una exactitud cuantitativa aceptable (error relativo < 10 %). El control y la monitorización del dispositivo se realizan mediante la interfaz de usuario del sistema GC, lo que ofrece un método sencillo, rápido 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.3724074074

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2020
Impreso en EE. UU., 22 de octubre de 2020
5994-2624ES

