

Analisi del gas di raffineria con il Micro GC Agilent 990

Autore

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introduzione

L'analisi dei gas di raffineria (RGA) è una metodologia di test basata su cromatografia comunemente usata per caratterizzare i gas prodotti durante la raffinazione del greggio, incluse emissioni (industriali), fiamme e flussi da reforming. Sebbene la composizione dei gas sia variabile, generalmente questi contengono paraffine da C_1 a C_5 , paraffine C_6+ , olefine da C_2 a C_5 e gas non condensati.

Il Micro GC 990 Agilent offre una RGA rapida, con un tempo di analisi significativamente inferiore a quello di un GC da laboratorio di routine, passando per esempio da 6-8 a 2-3 minuti.

In precedenza sono state sviluppate due soluzioni per RGA basate sul Micro GC Agilent 490.^{1,2} Una è una configurazione a quattro canali che analizza gas permanenti eccetto CO_2 sul canale a setaccio molecolare, paraffine/olefine C_2 , diossido di carbonio (CO_2) e solfuro di idrogeno (H_2S) sul canale PoraPLOT U, paraffine/olefine da C_3 a C_5 su un canale in allumina e paraffine C_6+ sul canale CP-Sil 5CB. La seconda soluzione RGA è una configurazione a tre canali in cui i canali 1 e 2 sono gli stessi di quella a quattro canali. Il terzo è un canale in allumina con opzione da backflush a rivelatore (BF2D) che separa le paraffine/olefine da C_3 a C_5 e sottopone le paraffine C_6/C_6+ a backflush come picco aggregato, mentre raggiungono il rivelatore, per la misura complessiva di C_6/C_6+ . Questo studio dimostra due approcci alla RGA basati sul Micro GC 990 per l'analisi del gas di raffineria simulato.

Strumentazione

Canale 1

Un canale CP-Molesieve 5 Å di 10 m con opzione backflush tradizionale (BF) per l'analisi di gas permanenti eccetto CO₂. L'opzione RTS viene utilizzata per una migliore stabilità dei tempi di ritenzione a lungo termine.

Canale 2

Un canale CP-PoraPLOT U di 10 m con opzione backflush tradizionale per l'analisi di CO₂, paraffine/olefine C₂ e H₂S. Il Micro GC 990 usa una tecnica di disattivazione del metallo proprietaria per rivestire la superficie del percorso del campione, inclusa la porta d'ingresso del campione e i relativi tubi di collegamento a ciascun canale, e migliorare l'inerzia, agevolando quindi la rivelazione dei componenti attivi come H₂S a livelli bassi di ppm con valori soddisfacenti del rapporto segnale-rumore.

Canale 3 per la soluzione a quattro canali

Un canale CP-AL₂O₃/KCL di 10 m con opzione backflush tradizionale per l'analisi di paraffine/olefine da C₃ a C₅.

Canale 3 per la soluzione a tre canali

Un canale CP-AL₂O₃/KCL di 10 m con opzione da backflush a rivelatore per l'analisi di paraffine/olefine da C₃ a C₅ e pacchetti di paraffine C₆/C₆+

Canale 4

Un canale diretto CP-Sil 5CB lungo 8 m per l'analisi di paraffine C₆ e C₆+

Tabella 1. Configurazione di due soluzioni per RGA.

Configurazione RGA 1	Composti da analizzare	Configurazione RGA 2	Composti da analizzare
10 m, CP-MoleSieve 5 Å, backflush (RTS)	Gas permanenti eccetto CO ₂	10 m, CP-MoleSieve 5 Å, backflush (RTS)	Gas permanenti eccetto CO ₂
CP-PoraPLOT U di 10 m, backflush	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S	CP-PoraPLOT U di 10 m, backflush	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , H ₂ S
CP-AL ₂ O ₃ /KCL di 10 m, backflush	Paraffine C ₃ -C ₅ e olefine C ₃ -C ₅	CP-AL ₂ O ₃ /KCL di 10 m, da backflush a rivelatore	Paraffine C ₃ -C ₅ e olefine C ₃ -C ₅ ; idrocarburi totali C ₆ /C ₆ +
CP-Sil 5CB di 8 m, diretta	Dettagli sugli idrocarburi C ₆ e C ₆ +		

Tabella 2. Condizioni analitiche di ciascun canale.

Tipo di canale	CP-MoleSieve 5 Å di 10 m, (RTS) backflush	CP-PoraPLOT U di 10 m, backflush	CP-AL ₂ O ₃ /KCL di 10 m, backflush	8 m, CP-Sil 5CB, diretto	CP-AL ₂ O ₃ /KCL di 10 m, da backflush a rivelatore
Gas carrier	Argon	Elio	Elio	Elio	Elio
Temperatura dell'iniettore	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
Tempo di iniezione	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms
Pressione in testa alla colonna	200 kPa	150 kPa	100 kPa	200 kPa	300 kPa
Temperatura della colonna	80 °C	100 °C	90 °C	150 °C	100 °C
Tempo di backflush	7 secondi	7,5 secondi	25 secondi	NA	4,5 secondi
Segnale di inversione	NA	NA	NA	NA	Da 5 a 12 secondi

Tabella 3. Campione di gas di raffineria simulato.

N. picco	Composto	Concentrazione
1	Idrogeno	12,9%
2	Ossigeno	0,098%
3	Azoto	Bilancio
4	Metano	4,99%
5	Monossido di carbonio	0,989%
6	Diossido di carbonio	2,96%
7	Etilene	2,07%
8	Etano	3,94%
9	Acetilene	1,06%
10	Solfuro di idrogeno	1%
11	Propano	1,99%
12	Propilene	0,980%
13	Propadiene	1,01%
14	Isobutano	0,295%

N. picco	Composto	Concentrazione
15	Butano	0,295%
16	trans-2-butene	0,303%
17	1-butene	0,295%
18	Isobutene	0,307%
19	cis-2-butene	0,306%
20	Propino	1,01%
21	Isopentano	0,104%
22	1,3-butadiene	0,311%
23	Pentano	0,097%
24	trans-2-pentene	0,098%
25	2-metil-butene	0,049%
26	1-pentene	0,104%
27	cis-2-pentene	0,094%
28	Esano	0,024%

Le figure 1A e 1B mostrano i cromatogrammi di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e monossido di carbonio separati su una colonna CP-Molesieve 5 Å. Quando i gas permanenti, esclusa la CO₂, vengono trasportati alla colonna a setaccio molecolare, la funzione backflush si attiva automaticamente a un tempo di backflush prestabilito al fine di invertire il flusso nella precolonna e spingere i componenti più pesanti fuori dal vent. In questo test, il gas carrier per la determinazione dell'idrogeno è l'argon. L'eluizione del monossido di carbonio avviene in meno di 100 secondi.

La figura 2 mostra il cromatogramma di diossido di carbonio, etilene, etano, acetilene e H₂S nella colonna CP-PoraPLOT U. La simmetria della forma del picco di H₂S è dovuta all'inerzia del percorso del campione. L'eluizione di H₂S avviene in meno di 60 secondi.

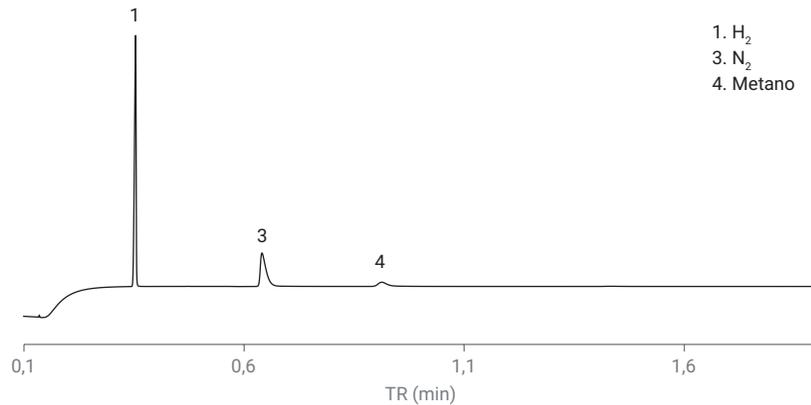


Figura 1A. RGA simulata sulla colonna CP-Molesieve 5 Å (canale 1).

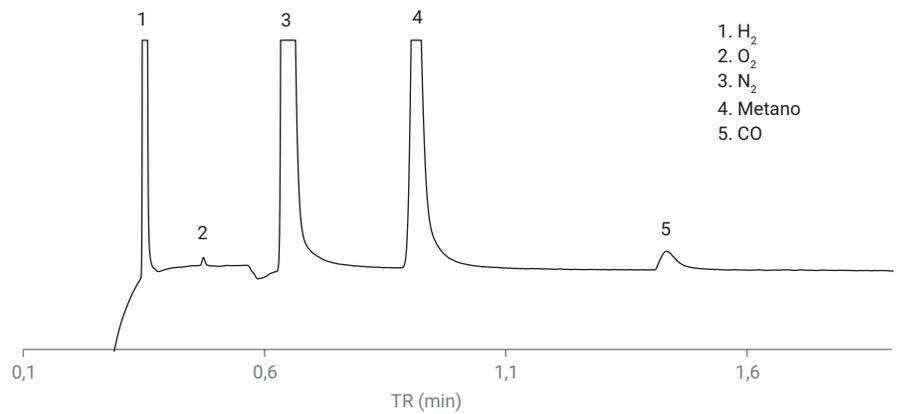


Figura 1B. RGA simulata sulla colonna CP-Molesieve 5 Å (canale 1) (cromatogramma ingrandito).

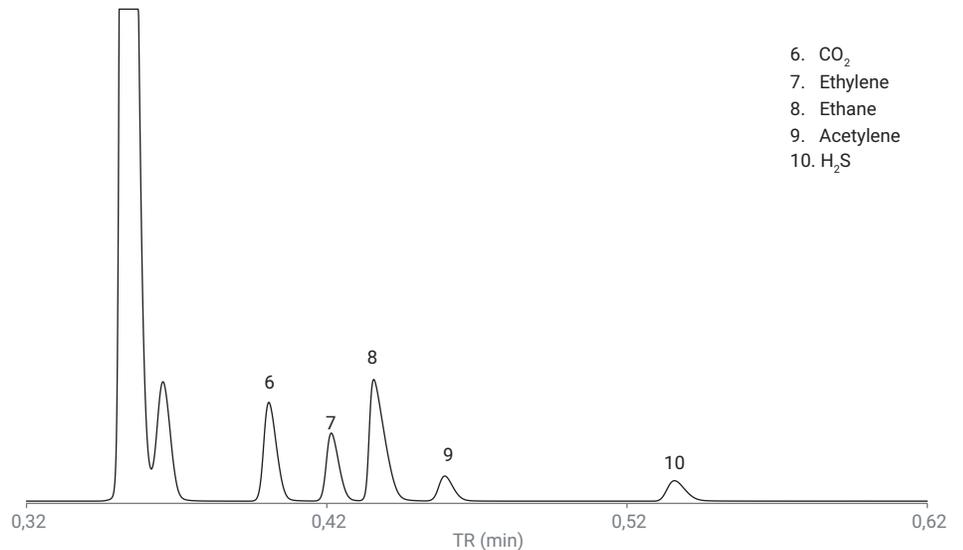


Figura 2. RGA simulata sulla colonna CP-PoraPLOT U (canale 2).

La Figura 3 mostra il cromatogramma delle paraffine/olefine da C₃ a C₅ sulla colonna in ossido di alluminio con opzione backflush tradizionale. La paraffine C₆ e C₆+ sono sottoposte a backflush mentre raggiungono il vent prima di entrare nella colonna analitica in allumina. Il tempo di backflush è stato ottimizzato per assicurare la completa eluizione di paraffine/olefine C₅ senza che le paraffine C₆/C₆+ penetrino nella colonna analitica. Il *cis*-2-pentene è stato eluito in meno di 180 secondi su questo canale testato nelle condizioni analitiche applicate.

La figura 4 mostra il cromatogramma del gas di raffineria simulato sul canale CP-Sil 5CB di 8 m. Questo canale è per l'analisi di idrocarburi C₆ e C₆+. L'esano è stato separato bene dalle paraffine/olefine C₅. La miscela di idrocarburi da C₆ a C₉ è stata analizzata in meno di 80 secondi.

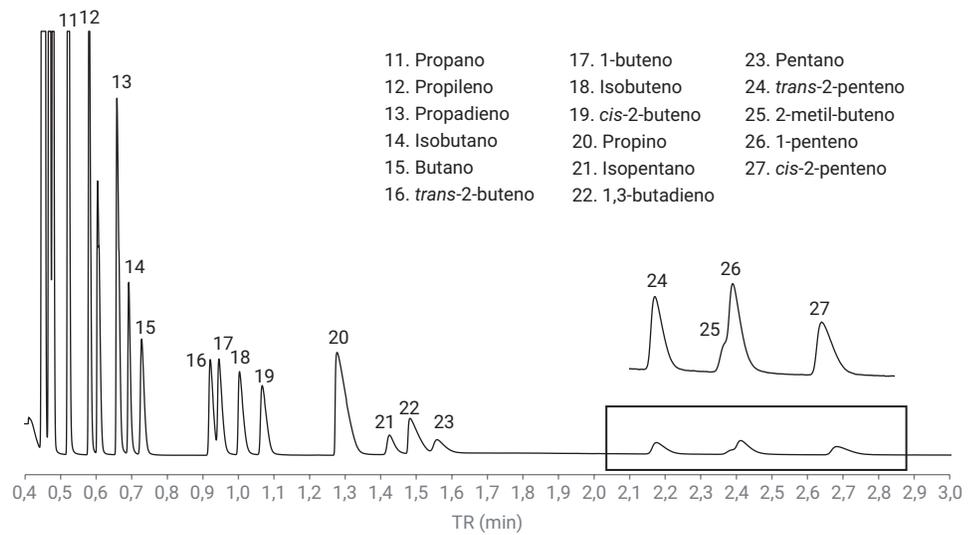


Figura 3. Standard di gas di raffineria sulla colonna CP-AL₂O₃/KCL (opzione BF tradizionale) (canale 3).

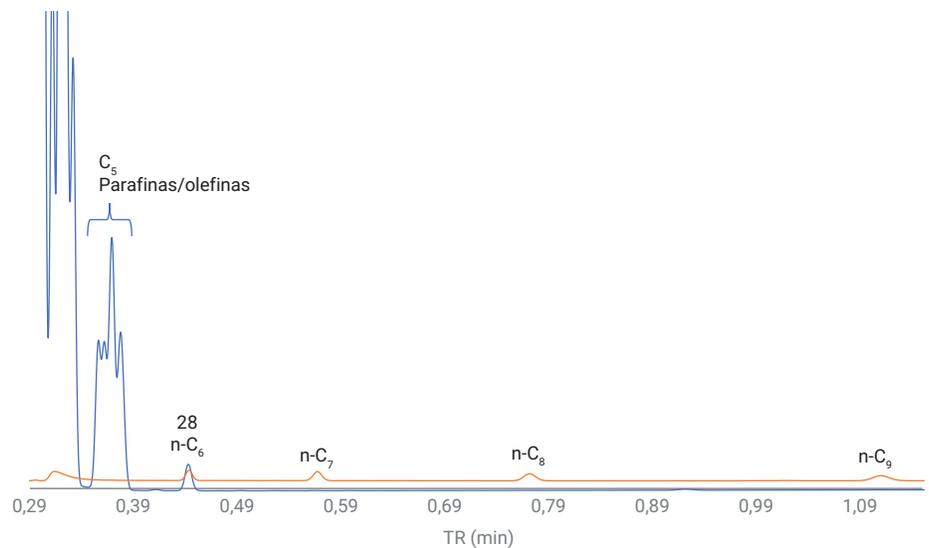


Figura 4. Standard di gas di raffineria (traccia blu) e miscela di idrocarburi da C₆ a C₉ (traccia rossa) su una colonna CP-Sil 5CB di 8 m (canale 4).

La figura 5 mostra il cromatogramma delle paraffine/olefine da C₃ a C₅ e del pacchetto di paraffine C₆/C₆+ sul canale CP-AL₂O₃/KCL BF2D. Le paraffine C₆/C₆+ sono sottoposte a backflush attraverso una colonna di riferimento prima di arrivare al rivelatore. Per la quantificazione, il picco negativo risultante può essere invertito come picco positivo (picco 28). Il tempo di analisi totale su questo canale test è inferiore a 120 secondi.

Confrontando la figura 3 e la figura 5, la separazione di 2-metil-butene/1-pentene sul canale CP-AL₂O₃/KCL BF2D risulta migliore rispetto a quella sul CP-AL₂O₃/KCL con opzione backflush tradizionale. Le fasi stazionarie della precolonna sono diverse nelle due tipologie di opzioni backflush per colonna in allumina. Inoltre, la precolonna con opzione BF2D presenta un diametro interno minore che contribuisce a generare picchi più stretti da C₃ a C₅ quando questi entrano nella colonna analitica di allumina, garantendo così una migliore risoluzione finale.

Per effetto delle elevate proprietà di adsorbimento della colonna rivestita di allumina è possibile che alcuni composti come l'acqua o il diossido di carbonio si accumulino sulla colonna, portando perciò a una variazione del tempo di ritenzione dei composti analizzati. Questo fenomeno è particolarmente visibile durante le operazioni a basse temperature di colonna (specialmente <100 °C). Pertanto, per una migliore stabilità del tempo di ritenzione, è consigliabile attivare periodicamente³ la superficie della colonna a una temperatura maggiore.

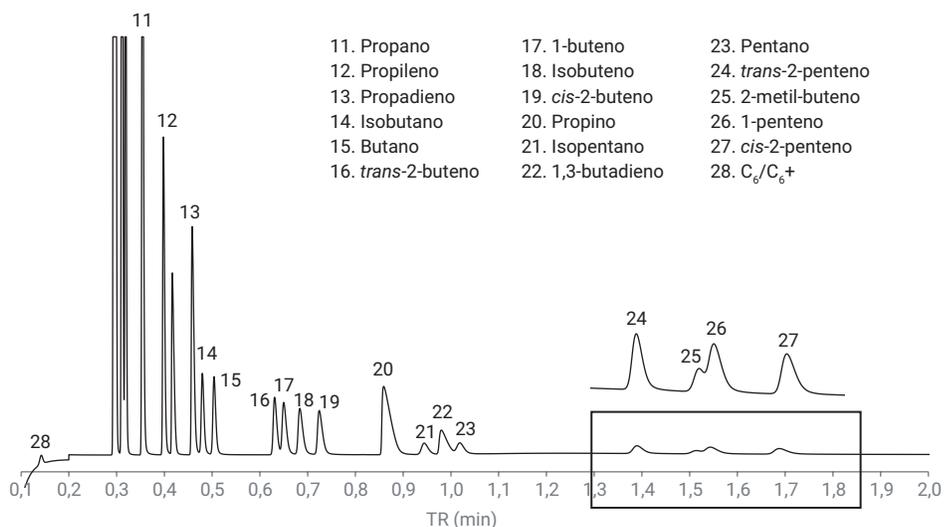


Figura 5. Paraffine/olefine da C₃ a C₅ sulla colonna CP-AL₂O₃/KCL con opzione da backflush a rivelatore.

Conclusione

Questo studio dimostra il processo di analisi rapida dei gas di raffineria basato sul Micro GC Agilent 990. Sono disponibili due tipologie di soluzioni RGA. Entrambi gli approcci sono in grado di analizzare gas permanenti, H₂S e paraffine/olefine da C₂ a C₅. Per le paraffine C₆+, la configurazione a tre canali è in grado di fornire la quantità totale. La configurazione a quattro canali è in grado di offrire informazioni dettagliate sui singoli idrocarburi C₆/C₆+. La scelta dell'opzione più adatta per il gas di raffineria dipende dalla composizione del campione e dai requisiti d'analisi. Se i risultati della concentrazione dei singoli idrocarburi più pesanti (≥C₆) non sono fondamentali durante l'ottimizzazione del controllo qualità della RGA e del processo di raffinazione, la configurazione a tre canali è una buona scelta per un'analisi dei gas di raffineria più rapida. Se si necessita di informazioni dettagliate sull'idrocarburo C₆+, la configurazione a quattro canali è la soluzione più indicata.

Bibliografia

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *Agilent Technologies Application Note*, pubblicazione numero 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, *Agilent Technologies Application Note*, pubblicazione numero 5994-0040EN, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, capitolo 5, *Gas-Solid Chromatography*, Elsevier Inc., 2012.

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 29 agosto 2019
5994-1043ITE