

# Analyse de gaz de raffinerie avec le Micro GC Agilent 990

## Auteur

Jie Zhang  
Agilent Technologies, Inc.

## Introduction

L'analyse des gaz de raffinerie (RGA) est une méthode d'essai basée sur la chromatographie en phase gazeuse couramment utilisée pour caractériser les gaz produits lors du raffinage du pétrole brut, notamment les rejets de cheminée, les flammes et les flux de reformat. Bien que la composition des gaz varie, ils contiennent généralement des paraffines de  $C_1$  à  $C_5$ , des paraffines supérieures à  $C_6$ , des oléfines de  $C_2$  à  $C_5$  et des gaz non condensés.

Le Micro GC Agilent 990 offre une solution RGA rapide pouvant réduire de manière significative le temps d'analyse d'une GC de laboratoire de routine en le ramenant par exemple de 6-8 minutes à 2 ou 3 minutes.

Deux types de solutions RGA ont déjà été développées à partir du Micro GC Agilent 490.<sup>1,2</sup> L'une d'elles est une configuration à quatre voies qui analyse les gaz permanents, à l'exception du  $CO_2$ , sur la voie à tamis moléculaire, les paraffines/oléfines en  $C_2$ , le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) sur la voie PoraPLOT U, les paraffines/oléfines de  $C_3$  à  $C_5$  sur une voie d'alumine, et les paraffines supérieures à  $C_6$  sur la voie CP-Sil 5CB. L'autre solution RGA est une configuration à trois voies où les voies 1 et 2 sont les mêmes que dans la configuration à quatre voies. La troisième voie est une voie d'alumine avec une option rétrobalayage jusqu'au détecteur (BF2D) qui sépare les paraffines/oléfines de  $C_3$  à  $C_5$  avant de rétrobalayer les paraffines en  $C_6$ /supérieures à  $C_6$  sous forme d'un pic commun jusqu'au détecteur qui en mesure la totalité. Cette étude illustre deux approches de RGA basées sur le Micro GC 990 pour l'analyse de gaz de raffinerie simulé.

## Instruments

### Voie 1

Voie CP-Molesieve 5 Å Agilent de 10 m avec option traditionnelle de rétrobalayage (BF) pour l'analyse des gaz permanents, à l'exception du CO<sub>2</sub>. L'option RTS est utilisée pour une meilleure stabilité à long terme des temps de rétention.

### Voie 2

Voie CP-PoraPLOT U de 10 m avec option traditionnelle de rétrobalayage (BF) pour l'analyse du CO<sub>2</sub>, des paraffines/oléfinés en C<sub>2</sub>, et de H<sub>2</sub>S. Le Micro GC 990 utilise une technique de désactivation du métal exclusive pour recouvrir la surface du circuit des échantillons, y compris le port de l'injecteur d'échantillon et ses tubes de raccordement à chaque voie, afin d'offrir une meilleure inertie et de permettre ainsi une meilleure détection des composants actifs tels que H<sub>2</sub>S à des niveaux de quelques ppm avec des valeurs signal sur bruit (S/B) satisfaisantes.

### Voie 3 pour la solution à quatre voies

Voie CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL de 10 m avec option rétrobalayage normal pour l'analyse des paraffines/oléfinés de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>.

### Voie 3 pour la solution à trois voies

Voie CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL de 10 m avec option rétrobalayage jusqu'au détecteur pour l'analyse des paraffines/oléfinés de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> et du regroupement des paraffines en C<sub>6</sub>/supérieures à C<sub>6</sub>.

### Voie 4

Voie CP-Sil 5CB droite de 8 m pour l'analyse des paraffines en C<sub>6</sub> et supérieures à C<sub>6</sub>.

Tableau 1. Configuration des deux solutions de RGA.

Configuration de RGA 1	Composés à analyser	Configuration de RGA 2	Composés à analyser
CP-MoleSieve 5 Å à rétrobalayage de 10 m (RTS)	Gaz permanents à l'exception du CO <sub>2</sub>	CP-MoleSieve 5 Å à rétrobalayage de 10 m (RTS)	Gaz permanents à l'exception du CO <sub>2</sub>
CP-PoraPLOT U à rétrobalayage de 10 m	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	CP-PoraPLOT U à rétrobalayage de 10 m	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL à rétrobalayage de 10 m	Paraffines en C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> et oléfines en C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL de 10 m avec rétrobalayage jusqu'au détecteur	Paraffines en C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> et oléfines en C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> ; total des hydrocarbures en C <sub>6</sub> /supérieurs à C <sub>6</sub>
CP-Sil 5CB droite de 8 m	Détails des hydrocarbures en C <sub>6</sub> /supérieurs à C <sub>6</sub>		

Tableau 2. Conditions analytiques de chaque voie.

Type de voie	CP-MoleSieve 5 Å à rétrobalayage (RTS) de 10 m	CP-PoraPLOT U à rétrobalayage de 10 m	CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL à rétrobalayage de 10 m	CP-Sil 5CB droite de 8 m	CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCL à rétrobalayage jusqu'au détecteur de 10 m
Gaz vecteur	Argon	Hélium	Hélium	Hélium	Hélium
Température de l'injecteur	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
Durée d'injection	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms	40 ms
Pression en tête de colonne	200 kPa	150 kPa	100 kPa	200 kPa	300 kPa
Température de colonne	80 °C	100 °C	90 °C	150 °C	100 °C
Temps de rétrobalayage	7 secondes	7,5 secondes	25 secondes	S.o.	4,5 secondes
Inversion du signal	S.o.	S.o.	S.o.	S.o.	De 5 à 12 secondes

Tableau 3. Échantillon de gaz de raffinerie simulé.

Pic n°	Composé	Concentration	Pic n°	Composé	Concentration
1	Hydrogène	12,9 %	15	Butane	0,295 %
2	Oxygène	0,098 %	16	trans-2-Butène	0,303 %
3	Azote	Complément	17	1-Butène	0,295 %
4	Méthane	4,99 %	18	Isobutène	0,307 %
5	Monoxyde de carbone	0,989 %	19	cis-2-Butène	0,306 %
6	Dioxyde de carbone	2,96 %	20	Propyne	1,01 %
7	Éthylène	2,07 %	21	Isopentane	0,104 %
8	Éthane	3,94 %	22	1,3-Butadiène	0,311 %
9	Acétylène	1,06 %	23	Pentane	0,097 %
10	Sulfure d'hydrogène	1 %	24	trans-2-Pentène	0,098 %
11	Propane	1,99 %	25	2-Méthyl-butène	0,049 %
12	Propylène	0,980 %	26	1-Pentène	0,104 %
13	Propadiène	1,01 %	27	cis-2-Pentène	0,094 %
14	Isobutane	0,295 %	28	Hexane	0,024 %

Les chromatogrammes de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du méthane et du monoxyde de carbone séparés sur une colonne CP-Molesieve 5 Å sont présentés aux figures 1A et 1B. Lorsque les gaz permanents, à l'exception du CO<sub>2</sub>, pénètrent dans la colonne à tamis moléculaire, la fonction de rétrobalayage est activée automatiquement pour un temps prédéfini afin d'inverser le flux dans la précolonne et de balayer les composants les plus lourds jusqu'à l'évent. Dans ce test, l'argon est le gaz vecteur pour la détermination de l'hydrogène. Le monoxyde de carbone élué en 100 secondes.

Le chromatogramme du dioxyde de carbone, de l'éthylène, de l'éthane, de l'acétylène et de H<sub>2</sub>S sur la colonne CP-PoraPLOT U est présenté sur la figure 2. La forme du pic de H<sub>2</sub>S est symétrique en raison de l'inertie du circuit de l'échantillon. H<sub>2</sub>S élué en 60 secondes.

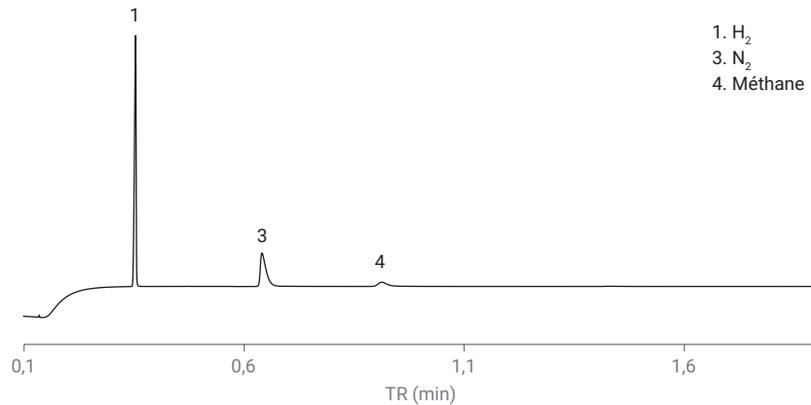


Figure 1A. RGA simulée sur colonne CP-Molesieve 5 Å (voie 1).

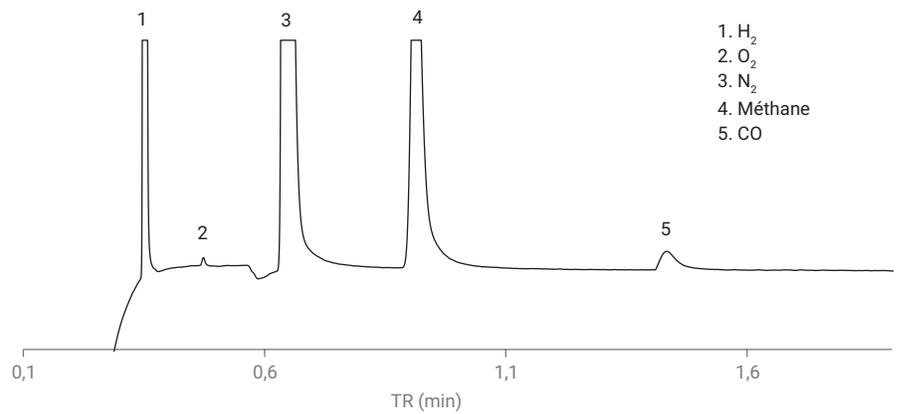


Figure 1B. RGA simulée sur colonne CP-Molesieve 5 Å (voie 1) (chromatogramme agrandi).

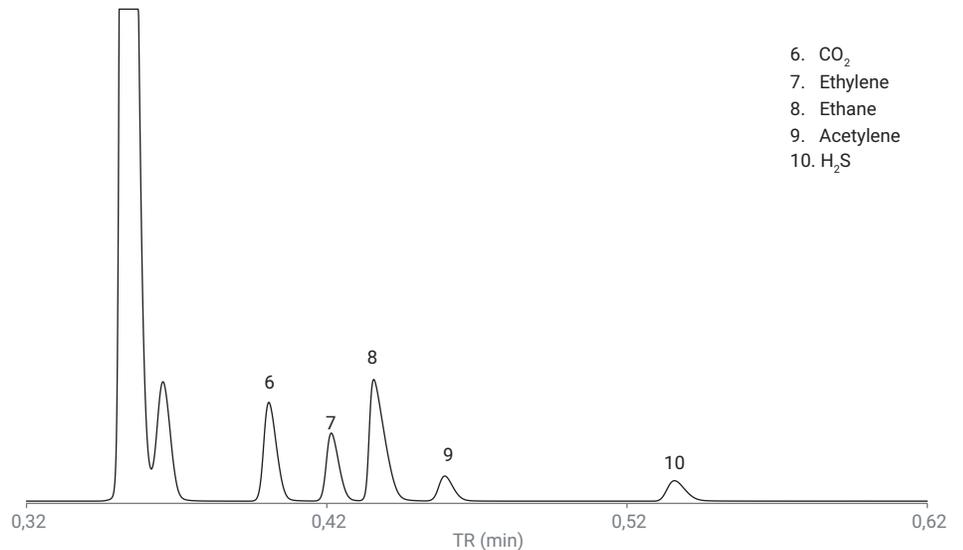


Figure 2. RGA simulée sur colonne CP-PoraPLOT U (voie 2).

Le chromatogramme des paraffines/oléfines de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> sur la colonne en oxyde d'aluminium avec l'option rétrobalayage normal est présenté sur la figure 3. Les paraffines en C<sub>6</sub> et supérieures à C<sub>6</sub> sont rétrobalayées jusqu'à l'évent avant de pénétrer dans la colonne analytique en alumine. Le temps de rétrobalayage a été optimisé pour assurer l'élution complète des paraffines/oléfines en C<sub>5</sub> sans que les paraffines en C<sub>6</sub> et supérieures à C<sub>6</sub> ne pénètrent dans la colonne analytique. Le *cis*-2-pentène a élué en moins de 180 secondes sur cette voie testée dans les conditions analytiques appliquées.

Le chromatogramme du gaz de raffinerie simulé sur la voie CP-Sil 5CB de 8 m est illustré sur la figure 4. Cette voie sert à l'analyse des hydrocarbures en C<sub>6</sub> et supérieurs à C<sub>6</sub>. L'hexane est bien séparé des paraffines/oléfines en C<sub>5</sub>. Le mélange d'hydrocarbures de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub> a été analysé en 80 secondes.

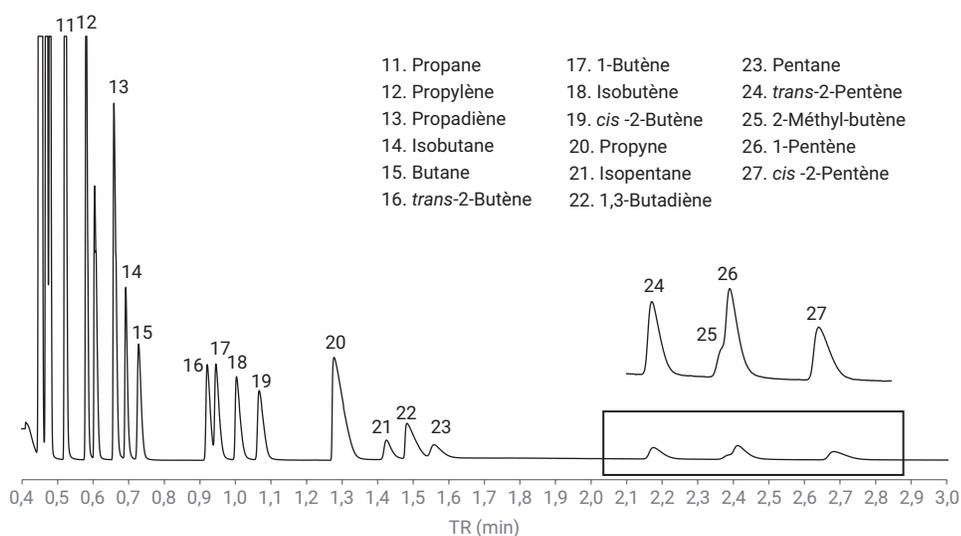


Figure 3. Étalon de gaz de raffinerie sur colonne CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL (option BF normal) (voie 3).

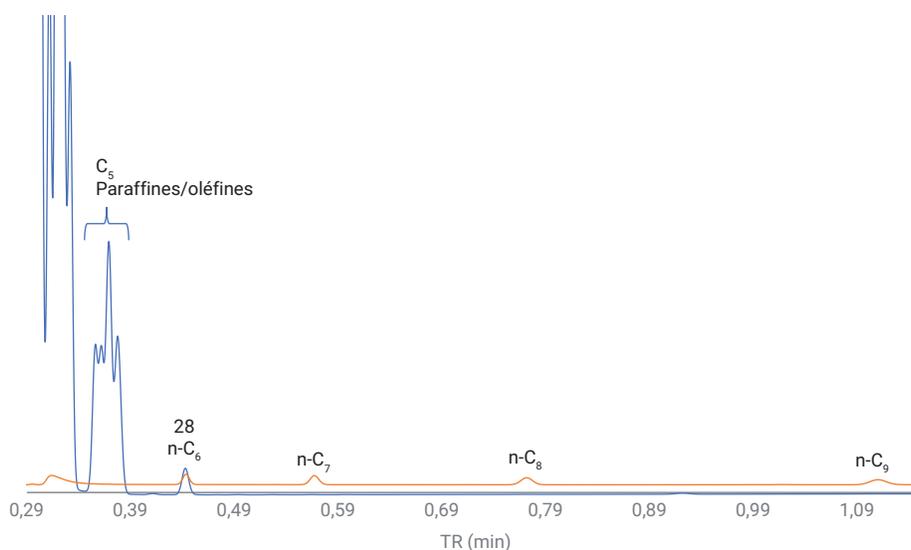


Figure 4. Étalon de gaz de raffinerie (tracé bleu) et mélange d'hydrocarbures de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub> (tracé rouge) sur colonne CP-Sil 5CB de 8 m (voie 4).

Le chromatogramme des paraffines/oléfines de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> et du mélange de paraffines en C<sub>6</sub> et supérieures à C<sub>6</sub> sur la voie CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL BF2D est présenté sur la figure 5. Les paraffines en C<sub>6</sub> et supérieures à C<sub>6</sub> sont rétrobalayées à travers une colonne de référence jusqu'au détecteur. Le pic négatif obtenu peut être inversé en pic positif (pic 28) pour la quantification. Le temps d'analyse total sur cette voie de test est inférieur à 120 secondes.

En comparant les figures 3 et 5, la séparation de 2-méthyl-butène/1-pentène sur la voie CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL BF2D est meilleure que sur la voie CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL avec l'option rétrobalayage normal. Les phases stationnaires de la précolonne sont différentes entre les deux types d'options de rétrobalayage pour la colonne d'alumine. De plus, le diamètre intérieur de la précolonne de l'option BF2D est plus petit, ce qui aide à générer des pics plus étroits pour les composés de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> lorsqu'ils pénètrent dans la colonne analytique d'alumine, offrant ainsi une meilleure résolution finale.

En raison des fortes propriétés adsorbantes de la colonne recouverte d'alumine, certains composés tels que l'eau ou le dioxyde de carbone peuvent s'accumuler dans la colonne, modifiant ainsi le temps de rétention des composés analysés. Ce phénomène s'observe notamment lors d'un fonctionnement à basses températures de colonne (particulièrement <100 °C). Il est donc recommandé d'activer périodiquement<sup>3</sup> la surface de la colonne à une température plus élevée pour une meilleure stabilité des TR.

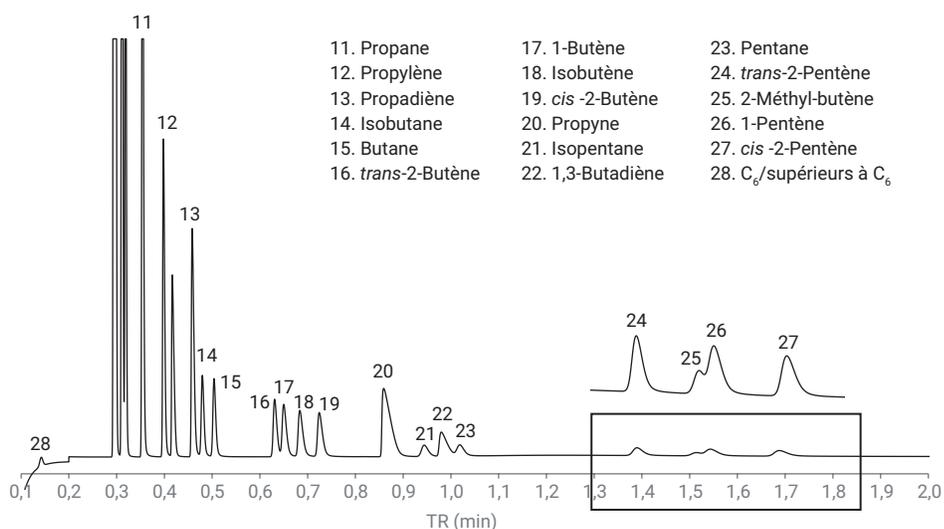


Figure 5. Paraffines/oléfines de C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub> sur la colonne CP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCL avec option rétrobalayage jusqu'au détecteur.

## Conclusion

Cette étude fait état de l'analyse rapide de gaz de raffinerie basée sur le Micro GC Agilent 990. Deux types de solutions RGA sont disponibles. Les deux approches permettent l'analyse des gaz permanents, de H<sub>2</sub>S, et des paraffines/oléfines de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>. Pour les paraffines supérieures à C<sub>6</sub>, la configuration à trois voies est capable de produire la quantité totale. La configuration à quatre voies peut donner des informations détaillées sur les différents hydrocarbures en C<sub>6</sub> et supérieurs à C<sub>6</sub>. Le choix entre ces deux configurations pour l'analyse des gaz de raffinerie dépend de la composition des échantillons et des exigences de l'analyse. Si les résultats individuels de la concentration des hydrocarbures plus lourds (≥ C<sub>6</sub>) ne sont pas indispensables au contrôle-qualité de la RGA et à l'optimisation de la procédure de raffinage, la configuration à trois voies représente un bon choix pour l'analyse rapide du gaz de raffinerie. Si des informations détaillées sur les hydrocarbures supérieurs à C<sub>6</sub> sont nécessaires, la configuration à quatre voies est la solution préconisée.

## Références

1. Duvekot, C. Fast Refinery Gas Analysis Using the Agilent 490 Micro GC QUAD, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 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, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-0040EN, **2018**.
3. Poole, C. F., Ed.; Gas Chromatography, Chapter 5, Gas-Solid Chromatography, Elsevier Inc., 2012.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Imprimé aux États-Unis, le 29 août 2019  
5994-1043FR