

Analyse rapide en une minute de gaz naturel à l'aide de l'option rétrobalayage jusqu'au détecteur du Micro GC Agilent 990

Auteur

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introduction

L'analyse de gaz naturel (NGA) est l'une des principales applications du Micro GC Agilent 990. Il existe actuellement quatre analyseurs de gaz naturel (NGA) basés sur la plateforme du Micro GC Agilent 990.¹ La configuration de ces différents analyseurs dépend de la composition du gaz naturel et des composés d'intérêt. Chacun des quatre analyseurs suit le même principe pour l'analyse des hydrocarbures, à savoir la séparation complète des différents hydrocarbures cibles à des fins de qualification et de quantification. Selon ce principe, le temps d'analyse des analyseurs de gaz naturel Micro GC 990 dépend du temps nécessaire aux hydrocarbures les plus lourds pour éluer sur des colonnes CP-Sil 5CB. Il est difficile de réduire ce délai en dessous d'une minute avec l'analyseur de gaz naturel Micro GC Agilent 990 sachant que pendant ce court laps de temps, les composants les plus lourds ne peuvent éluer totalement de la colonne analytique. De plus, les hydrocarbures qui éluent tardivement se caractérisent souvent par un pic large, affectant ainsi l'intégration et la détection.

Avec les solutions traditionnelles d'analyse de gaz naturel basées sur une plateforme GC classique, les hydrocarbures en C_6 /supérieurs à C_6 (composants lourds) sont généralement analysés par rétrobalayage sous forme d'un pic commun à détecter. L'approche par rétrobalayage (BF) peut réduire significativement le temps total d'analyse. Une idée similaire a été mise en œuvre par Agilent dans le Micro GC 990 avec le développement d'une option de rétrobalayage jusqu'au détecteur sur une voie CP-Sil 5CB de 8 m pour permettre de séparer les hydrocarbures en C_3 à C_5 dans un profil d'empreinte en une minute, et de rétrobalayer les hydrocarbures en C_6 /supérieurs à C_6 sous forme d'un pic commun dans l'analyse du gaz naturel.²

Les utilisateurs qui recherchent un délai d'exécution plus rapide et acceptent de quantifier les hydrocarbures supérieurs à C_6 en utilisant le facteur de réponse de l'hexane disposent d'un choix idéal pour accélérer l'analyse du gaz naturel avec l'option rétrobalayage jusqu'au détecteur (BF2D). Cette note d'application décrit la solution d'analyse du gaz naturel en une minute à l'aide de l'option BF2D du Micro GC 990.

Tableau 1. Composition du gaz naturel simulé.

Composé	Concentration (% mol)
Azote	1,01
Oxygène	0,02
Dioxyde de carbone	5
Méthane	Complément
Éthane	1,5
Propane	0,40
Isobutane	0,05
Butane	0,05
2,2-Diméthylpropane	0,01
Isopentane	0,03
Pentane	0,03
2,2-Diméthylbutane	0,01
Hexane	0,005
Heptane	0,005
Octane	0,005
N-nonane	0,005

Instruments

Voie 1

Une voie HayeSep A droite de 40 cm a été utilisée pour l'analyse de l'air, du méthane, du dioxyde de carbone, de l'éthane et du propane. Les chromatogrammes du gaz naturel simulé de la voie 1 sont représentés sur les figures 1A et 1B. L'air, le méthane, le dioxyde de carbone, l'éthane et le propane ont été correctement séparés. Le propane élué à 53 secondes et peut servir de composant de liaison entre les voies 1 et 2. L'analyse est réalisée en une minute.

Tableau 2. Méthode d'analyse de gaz naturel sur les voies HayeSep A et BF2D CP-Sil 5CB.

Type de voie	40 cm, HayeSep A, droite	8 m, CP-Sil 5CB, BF2D
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Température de l'injecteur	110 °C	110 °C
Durée d'injection	40 ms	40 ms
Pression en tête de colonne	280 kPa	150 kPa
Température de colonne	80 °C	72 °C
Temps de rétrobalayage	S.o.	7 secondes
Inversion du signal	S.o.	De 9 à 19 secondes

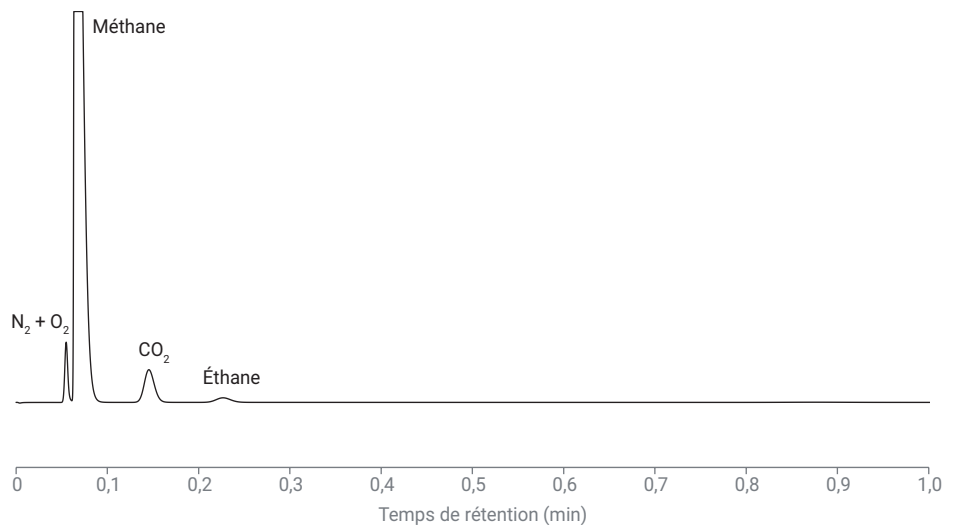


Figure 1A. Chromatogramme de l'air, du méthane, du dioxyde de carbone et de l'éthane sur la voie HayeSep A.

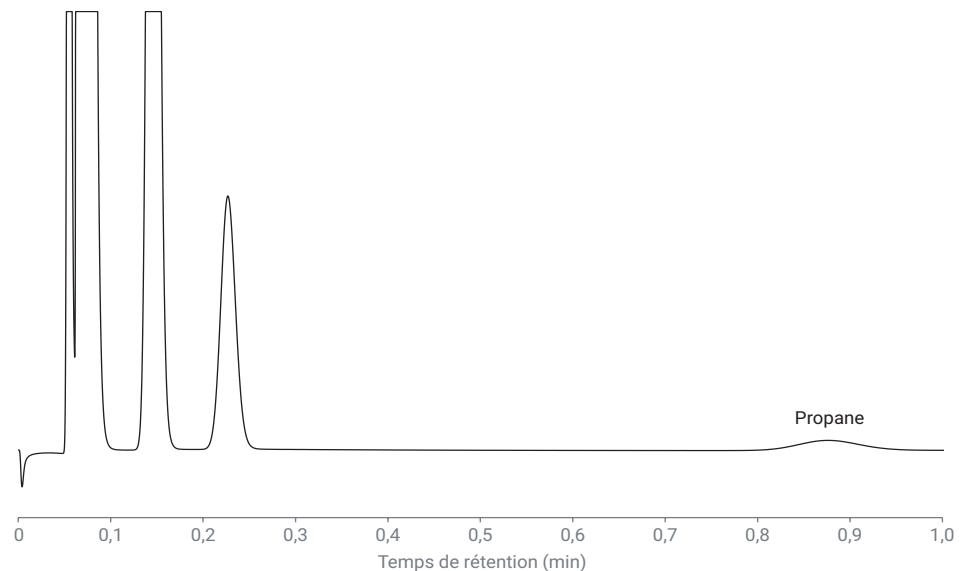


Figure 1B. Chromatogramme agrandi du propane sur la voie HayeSep A.

Voie 2

Une voie CP-Sil 5CB de 8 m avec option BF2D a été utilisée pour l'analyse du propane, du butane, de l'isobutane, du pentane, de l'isopentane, du 2,2-diméthylpropane, et des hydrocarbures en C₆/supérieurs à C₆.

Le chromatogramme des hydrocarbures en C₃ à C₆/supérieurs à C₆ est illustré à la figure 2. Les composés en C₃ à C₅ sont bien séparés après l'éthane. Le pic commun des composés en C₆/supérieurs à C₆ élué avant le pic méthane/air. Une précolonne spécialement sélectionnée est utilisée dans la voie BF2D CP-Sil 5CB de 8 m pour faciliter la séparation efficace des hydrocarbures en C₆/supérieurs à C₆ et du méthane. Avant que le pentane ne pénètre dans la colonne analytique, le gaz vecteur traverse la précolonne jusqu'à la colonne analytique. Une fois le pentane parvenu dans la colonne analytique, la vanne de rétrobalayage est activée et le gaz vecteur pénètre simultanément dans la précolonne et la colonne analytique. Le flux de la précolonne est inversé pour balayer le pic commun des composés en C₆/supérieurs à C₆ vers la colonne de référence pour la détection. Un pic négatif sera détecté lorsque le groupe de composés traversera le détecteur TCD. Ce pic négatif est inversé, en temps réel, en pic positif pour faciliter l'intégration. Cette inversion du signal réalisée dans une plage de temps prédéfinie est une fonctionnalité conçue pour la voie BF2D dans les systèmes de données chromatographiques Agilent : OpenLab CDS, OpenLab ChemStation, OpenLab EZChrom et Prostation pour Micro GC 990 PRO.

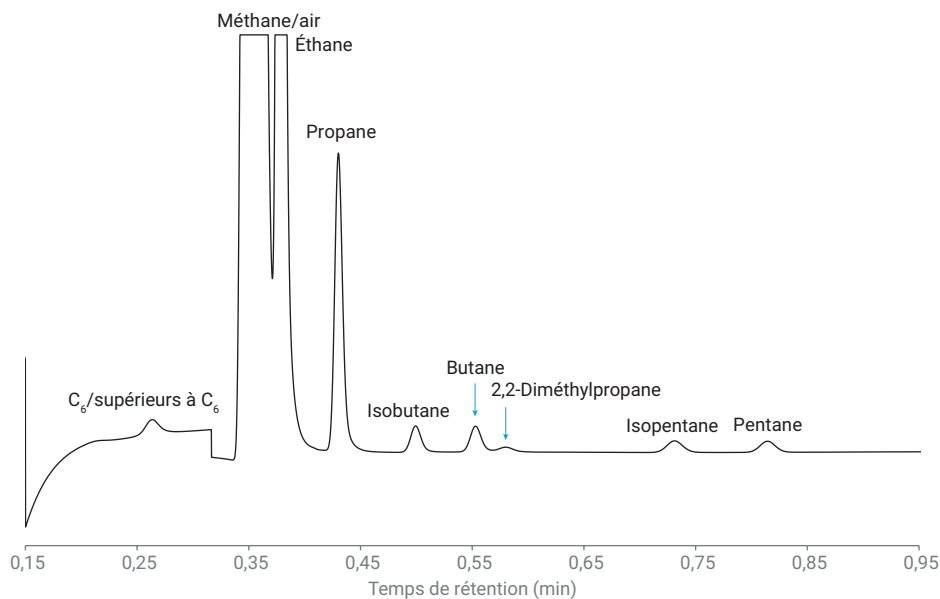


Figure 2. Chromatogramme du gaz naturel simulé sur la voie BF2D CP-Sil 5CB de 8 m.

Il est indispensable de trouver le temps de rétrobalayage adéquat pour détecter le pic commun des hydrocarbures en C₆/supérieurs à C₆. Le temps de rétrobalayage approprié pour chaque voie BF2D se situe généralement dans une courte fenêtre temporelle. La voie BF2D livrée offre un temps de rétrobalayage prédéfini, pré-réglé en usine d'après un ensemble de conditions données. Les utilisateurs peuvent utiliser les mêmes conditions et le temps de rétrobalayage prédéfini dans leurs propres analyses, ou se servir de la valeur pré-réglée en usine comme référence dans des conditions d'analyse différentes pour une optimisation plus poussée. Dans cette expérience, le temps de rétrobalayage était de sept secondes, et le pentane a élué à environ 52 secondes. Le temps d'analyse total était inférieur à 60 secondes, avec séparation à la ligne de base des pics des hydrocarbures en C₆/supérieurs à C₆, du propane, du butane, de l'isobutane, du pentane et de l'isopentane.

Parmi les quatre analyseurs de gaz naturel Micro GC 990 actuels, l'analyseur de gaz naturel A (version étendue) assure la séparation la plus rapide des hydrocarbures lourds. Nous avons analysé le gaz naturel simulé (jusqu'à C₉) sur l'analyseur de gaz naturel A (version étendue) et comparé sa vitesse à la solution BF2D. Il lui a fallu environ 75 secondes pour détecter le pic de n-C₉, là où l'approche basée sur le BF2D a réalisé l'analyse en une minute, soit une vitesse 20 % supérieure. Plus les hydrocarbures à analyser sont lourds, plus la solution basée sur le BF2D présente un avantage marqué en termes de rapidité.

Le tableau 3 illustre la reproductibilité des aires et des temps de rétention (TR) de l'analyse du gaz naturel en se basant sur l'option BF2D CP-Sil 5CB de 8 m. La reproductibilité des aires se situait entre 0,1 % et 3,1 %, en fonction de la concentration des composants. La reproductibilité des temps de rétention allait de 0,005 % à 0,1 %. La bonne reproductibilité de l'instrument a démontré que l'analyse du gaz naturel en une minute constituait une solution fiable.

Conclusion

Une solution d'analyse rapide du gaz naturel a été développée sur la plateforme Micro GC Agilent 990. Une configuration à deux voies avec pour la première, une colonne HayeSep A droite, et pour la seconde, une colonne BF2D CP-Sil 5CB, a été utilisée pour analyser le gaz naturel en une minute. Le méthane, l'air, le dioxyde de carbone, l'éthane et le propane ont été analysés sur la voie HayeSep A. Le propane, le butane, l'isobutane, le pentane, l'isopentane, le 2,2-diméthylpropane, et les hydrocarbures en C₆/supérieurs à C₆ ont été séparés sur la voie BF2D CP-Sil 5CB. La reproductibilité du système est bonne. Par rapport aux autres analyseurs de gaz naturel Micro GC 990, cette solution rapide peut améliorer encore plus la vitesse de l'analyse du gaz naturel.

Tableau 3. Reproductibilité des temps de rétention (TR) et des aires de 20 analyses sur les voies HayeSep A et BF2D CP-Sil 5CB.

Pic n°	Composé	TR (min)	Écart-type relatif du TR (%)	Aire (mv × s)	Écart-type relatif de l'aire (%)
1	Azote/oxygène	0,055	0,046	10,54	0,66
2	Méthane	0,065	0,061	414,66	0,06
3	Dioxyde de carbone	0,146	0,035	19,323	0,08
4	Éthane	0,227	0,034	4,04	0,15
5	Propane	0,430	0,009	3,503	0,65
6	Isobutane	0,499	0,008	0,404	0,56
7	Butane	0,553	0,007	0,418	0,74
8	2,2-Diméthylpropane	0,580	0,012	0,111	3,1
9	Isopentane	0,731	0,005	0,274	1,0
10	Pentane	0,814	0,006	0,257	1,2
11	C ₆ /supérieurs à C ₆	0,264	0,09	0,338	3,0

Références

1. Analyse rapide de gaz naturel avec l'analyseur de gaz naturel Micro GC Agilent 990, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-1040FR, **2019**.
2. One-Minute NGA Analysis Based on a Backflush-to-Detector Channel, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-9401EN, **2018**.

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 26 septembre 2019
5994-1041FR