Process Gas Chromatography (PGC) innføring

v/ Rolf Skatvedt, Trainor Automation AS

Innledning

Optimal naturgass analyse basert på gass kromatografi oppnås når prøve behandling og produkt analyse gjøres på en slik måte at hverken komposisjon eller omgivelser har forandret seg i løpet av denne prosessen. Det er 3 grunnleggende basis elementer knyttet til det å oppnå representativitet i forbindelse med en gass kromatografi analyse:

1. Prøvetaking inklusivt behandling og transport
2. Gass kromatografi (Gas Chromatography – GC)
3. Kalkulasjoner relatert til data

On-line (kontinuerlig) kromatografi

On-line (kontinuerlig) kromatografi er beskrivende for et system hvor en GC er permanent koplet til et prøvetaking punkt via et prøvebehandlingsystem. GC'en kan installeres på mange forskjellige måter, men den bør som hovedregel installeres så nærme prøvetaking punktet som mulig, svært ofte er dette gjort ved å plassere GC(ene) i et analysehus som er plassert relativt nært prøvetaking punktet.

Nasjonale og internasjonale standarder kan sette begrensninger med hensyn på hvor analysator kan installeres i forhold til prøvepunkt. Prøven bør før den tas inn til selve analysatoren gå gjennom en regulator som holder trykket til ca 1 barG. Prosess regulator og regulator knyttet til standarden (kaliberingsgass) som skal brukes i forbindelse med kalibering av analysator skal være instilt på samme uløpstrykk.

Sylindere / flasker med bæregass og kalibreringsgass er tilleggsutstyr som er installert i tilknyttning til denne type installasjoner. Sanntids målinger er knyttet til at GC data kommuniseres til en computer, ofte det vi kaller en flow computer som gir muligheter for at kalkulasjoner gjøres i felt.

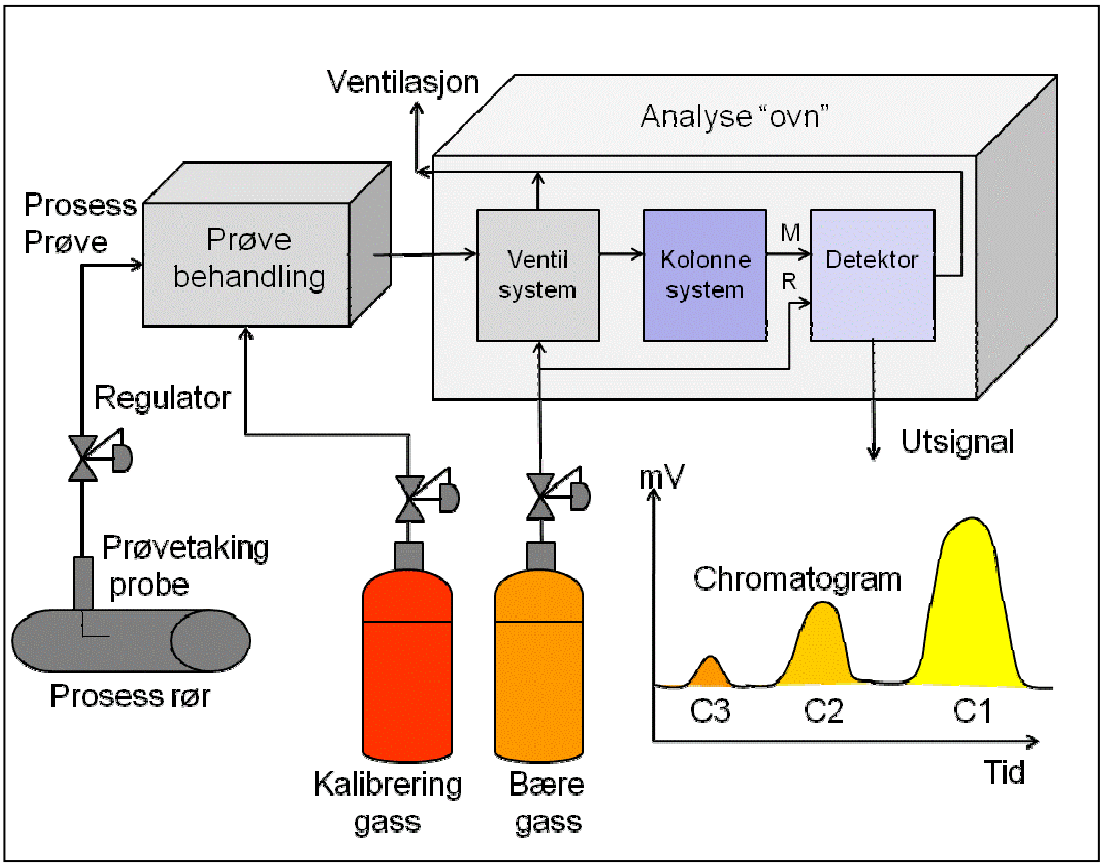
Fjern diagnostikk og operasjon gjennom bruk av standard data kommunikasjon løsninger er vanlig i slike oppsett. Vanlige kommunikasjonsbærere er radio, telefon, internett eller satelitt.

Gass kromatografi systemer

Kromatografi er knyttet til det å separere komponenter basert på deres affinitet (tiltrekning) til 2 separate faser. Stasjonær og mobil fase er de to fasene som danner grunnlaget for gass kromatografi. Den mobile fasen er det vi gjerne omtaler som bæregass (vanligvis helium for naturgass analyser opptil C6+ komposisjon). Den stasjonære fasen utgjøres av kromatogafen / analysastorens kolonne(r). Et kromatografi system er satt sammen av komponentene / delsystemene:

- Prøvetaking inklusiv behandling og transport
- Ventiler
- Kolonner
- Detektor

Se figur 1 for en blokkmessig beskrivelse av et gass kromatografi system.



Figur 1: Blokkmessig beskrivelse av et gass kromatografi system.

Prøvetaking systemet er konstruert for å introdusere prøven for selve analysatoren på en slik måte at den har de samme egenskapene som der hvor prøven ble foretatt hva gjelder egenskaper som ønskes analysert.

Alle komponenter i prøvetakingssystemet bør materialmessig minimum være laget i 316 rustfritt stål. Videre bør man sørge for at temperaturen i systemet alltid er 20 til 50 grader over prøvegassens hydrokarbon duggpunkt. Systemet må sørge for at prøve som stammer fra foregående prøve er fjernet før ny prøve introduseres til analysatoren. Denne type kondisjonering kan bestå av evakuering gjennom helium spyling, neste prøve spyling eller kombinasjon av forskjellige spyle teknikker.

Ventiler knyttet til kromatografen / analysatoren er konstruert for prøve injeksjon og/eller forandre flytretningen til gassprøven. Injeksjonsventilen har en prøve sløyfe (volum) som den kan injesere inn i kolonne systemet. Kolonnene er konstruert for å separere de forskjellige komponentene i naturgass, mens kolonne vekslingsventilene gir mulighet for overføre dem til detektor i ønsket rekkefølge.

Pakkede og kapillær kolonner er de vi vanligvis finner i naturgass kromatografi. Pakkede kollonner er fremdeles den mest vanlige typen i forbindelse med online naturgass GC'er og er vanligvis 1/16" fleksible rustfri stålrør (tube) med tilnærmet 0,5 mm innvendig diameter. Det er et antall forskjellige kolonne materialer tilgjenglig for naturgass analyser, hvor valg avhenger av gitt applikasjon. Kapilære kolonner benyttes vanligvis i forbindelse med utvidede analyser og har tilnærmet 0,1 mm som indre diameter.

De 2 detektorene som er vanligst å finne i forbindelse med naturgass analyser er basert på termisk ledningsevne (TCD) eller flamme basert ionisering (FID). Vanligvis benyttes TCD

detektorer i forbindelse med C6+ naturgass analyser, mens FID detektorer benyttes i laboratorier for utvidede analyser.

Kurven som utgangsignalet fra detektoren genererer kaller vi et kromatogram. Bæregassens strømningsrate og temperaturen til kolonner, etc må holdes konstant for at man skal oppnå kromatogrammer med god repeterbarhet og derav god nøyaktighet.

Det er behov for å kontrollere parametere som strømningsrate, temperatur og trykk da de forskjellige gasskomponentene identifiseres og tildeles konsentrasjonsverdier basert på retensjon (gjennomløps) tider. Retensjonstid er normalt definert til å være tiden fra analyse start til komponentens topp-punkt tegnes av i kromatogrammet. Dersom strømningsrate og temperatur holdes konstant, vil retensjonstiden være tilnærmet konstant. Retensjonstid er den primære måte å identifisere de forskjellige gass komponentene som naturgass ønskes analysert i forhold til.

Komponent konsentrasjon bestemmes ved å sammenlikne arealet under ”peeken” / kurven som en identifisert komponent i en gitt gassprøve tegner opp mot et areal som ble produsert når en standard (kalibreringsgass) var koplet opp mot GC’en.
Konsentrasjon til en gitt gass komponent i en prøve som tas inn til GC’en kan beregnes basert på formelen:

$$C_u = \frac{A_u}{A_s} * C_s$$

hvor
Cu = konsentrasjon til gass komponent i prøve
Cs = konsentrasjon til gass komponent i en gitt standard
Au = Arealet som som tegnes opp for gass komponent ved analyse av prøve
As = Arealet som som tegnes opp for gass komponent ved analyse av standard

eller

$$\text{Komponent konsentrasjon} = \text{Peek Areal} * \text{Respons Faktor}$$

$$\text{Respons Faktor} = \frac{\text{Konsentrasjon}_{\text{(kalibreringsgass)}}}{\text{Peek Areal}}$$

Forskjellige kombinasjoner av kolonner, ventiler og detektorer er brukt i forskjellige naturgass analyser. Det viktigste i forbindelse med kromatografi systemer er at det produseres repeterbare resultater fra tilførte kvalitet standarder.

Kjøp alltid en standard som inneholder alle komponentene en gass prøve skal analyseres med hensyn på. Blandingen til kalibrering standarden er referansen som alle komponentene sammenliknes mot. Det er ekstremt viktig at alle standarder er gravimetrisk blandet og har sertifiserbare verdier med hensyn på mol prosent og duggpunkt. Nedenfor er det gitt et eksempel på konsentrasjonsverdier knyttet til en standard for naturgass analyse opptil C6+

Komponent	Mol %
N2	2,5
CO2	1,00
C1	89,564
C2	4,99
C3	0,999
IC4	0,305
NC4	0,309
NeoC5	0,101
IC5	0,100
NC5	0,102
C6+	0,030
Totalt	100

Forskjellige internasjonalt aksepterte metoder beskrevet i standarder fra eksempelvis ISO, GPA, etc fortelller i detaljer gjeldende krav og prosedyrer knyttet til naturgass analyser basert på gass kromatografi. Disse standardene gir oss retningslinjer for hvordan man skal sjekke GC'en sin repeterbarhet, reproduserbarhet, og linearitet. I forbindelse med online GC'er bør det benyttes normaliserte verdier i forbindelse med data beregninger og også la normaliseringsfaktoren inngå som en del av GC'ens tilstandskontroll.

Kontrolleren (Controller)

Gass kromatografi kontrolleren eller det vi i dag gjerne klassifiserer som en computer er synonym til den menneskelige "hjerne", mens det som er plassert i "ovnen", dvs ventiler, kolonner og detektor(er) kan sees på som "hjerte", begge like essensielle i det å ha en oppegående GC.

Kontrolleren styrer hendelsene som foregår i "ovnen", men for å kunne gjøre de riktige ting til rett tid, ref at dette er basert på et sekvensprogram kalt metode, må kunnskap om hver kolonne være kjent.

Normalt er en GC designet av en konstruktør som har valgt kolonner og tidsstyring (normalt ventiler som styres av eller på) i henhold til erfaring knyttet til en gitt applikasjon, eksempelvis naturgass analyse opptil C6+. For GC brukere er hovedpremissene knyttet til funksjonalitet og styring lagt på plass av konstruktøren og i så måte ligger brukerens oppgave først og fremst i det å gjøre seg kjent og også forstå dokumentasjon som med følger en GC leveranse, her nevnes spesielt samspillet mellom operasjons data (trykk, flow og andre innstillinger ved overlevering), flytdiagram, metode og den enkelte kolonne sin oppgave og virkemåte.

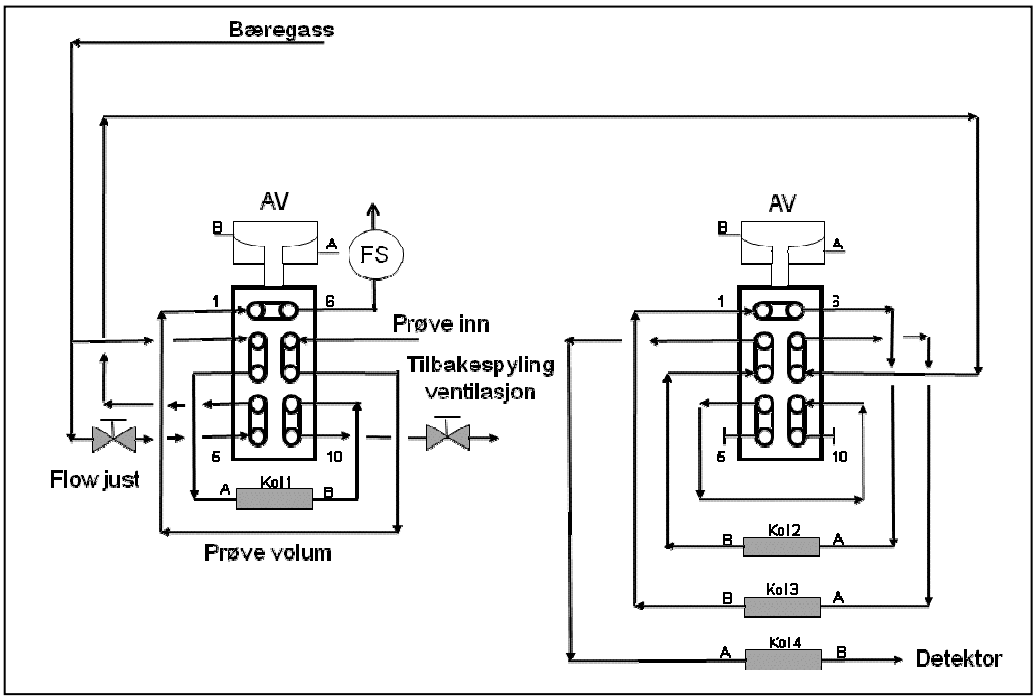
Som tidligere sagt styrer kontrolleren hva som skal skje i "ovnen" til gitte tider for på den måten å få til god separasjon og derav evne til å måle de enkelte komponenter så nøyaktig som mulig på kortest mulig tid. Best mulig nøyaktighet på kortest mulig tid krever kompromisser og svært ofte også økende kompleksitet i form av flere "ovn" komponenter og mer intrikate metoder.

Ofte ser vi at kompleksiteten blir for høy for personell som ikke på daglig basis jobber med GC'er og resultatet av det som var tenkt som en justering kan bli nærmest havari. Kanskje

burde man i større grad vurdere oppetid kontra syklustid når man går til anskaffelse av online prosess GC'er, ref at GC'er trenger pleie og omsorg som en "baby" dersom de skal fungere korrekt over tid.

Kolonne veksling

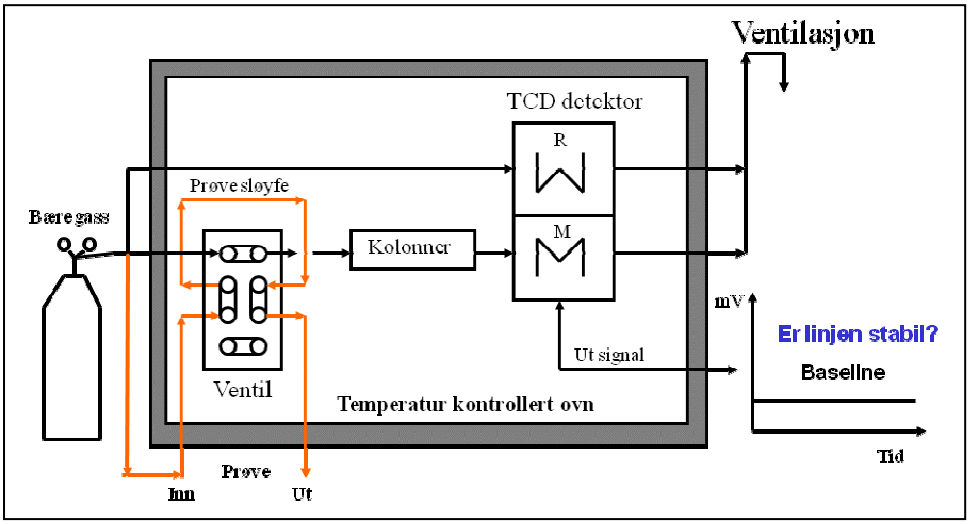
Kolonne veksling er basert på at vi skifter strømningsretning gjennom kolonnene som er plassert i GC "ovnen". Omdirigering av strømningsretningene er en del av det å få kortest mulig analyse / syklus tid. Normalt skjer kolonne vekslingen ved at kontrolleren styrer det vi kaller kolonne vekslingsventiler, se figur 2 som et eksempel på ventil & kolonne konfigurasjon.



Figur 2: Eksempel på ventil & kolonne konfgurasjon

Ventil styringer gir opphav til trykkbølger og strømningsrate variasjoner, hvilket igjen fører til at utgangsignalet fra detektor forandrer seg og skaper "peeker" i kromatogrammet som ikke skyldes gass komponenter som det analyseres med hensyn på, men rett og slett er en funksjon av ventil vekslingen, se figur 3 som viser hvordan man kan finne "peeker" i kromatogrammet som skyldes kolonne veksling eller andre metode aktiviteter.

Dersom"peekene" grunnet ventil veksling ikke er identifisert vil de kunne bli påvist som falske "peeker" eller ennå mer kritisk bli en del av en komponent som skal måles og derav gi opphav til målefeil.



Figur 3: Sjekk av ”falske” kromatogram ”peeker”

Benchmark (kjøring av metode og fremskaffelse av responsfaktorer uten at de blir oppdatert) av GC’er med og uten kalibreringsgass, men med full metode gjennomgang er derfor viktig å gjennomføre regelmessig slik at man gjennom opptegnede kromatogrammer kan etablere ”footprint” med hensyn på GC tilstand. ”Footprint” oppfølging kombinert med statistiske analyser vil være verdifullt i forbindelse med normal drift, men ennå mer betydningsfullt i forbindelse med feilsøking / feilretting eller fullstendig GC overhaling (skifte av kolonner, etc.).

Prøvetaking / prøvebehandling systemet

Prøvetaking / prøvebehandling systemet i forbindelse med GC’er er plassert der for å tilpasse prøven til de krav som er fremsatt av GC leverandøren. En GC er en ømfintlig analysator og krever således at prøven som kommer inn er fri for faste partikler helt ned i mikro / nano størrelse (eksempelvis sot) og at den ikke inneholder aerosoler (væske dråper /film oppløst i gassen).

Det å hindre utkondensering av de tyngste gasskomponentene gjennom det å ha full kontroll på fasekonvolutten knyttet til gitt prøve er viktig, og i så måte vil tilførsel av varme være en viktig faktor i det å hindre utkondensering

Forandring i prøvebehandling systemet eksempelvis ved at prosess betingelser og filtreringer ikke lenger er optimalt tilpasset hverandre vil føre til forandringer i GC’ens oppførsel og derav mulighet for feilmålinger. Feil og forandringer i prøvebehandling systemet kan oppdages og korrigeres for før det er for sent dersom det legges inn tett GC oppfølging i form av ”footprint” og statistiske analyser. En GC er stabil så lenge den jobber under stabile forhold og mates med prøver som holder seg innenfor analysatorens spesifikasjoner.

Behandling av innsamlede data

Etter at GC har blitt nøyaktig kalibrert / justert og konsentrasjonene til gass komponentene i en gass prøve bestemt kan man foreta ta flere kalkulasjoner som gir en beskrivelse av gassens totale verdi med hensyn på eksempelvis brennverdi, kompressibilitet, densitet, osv. Kalkulasjonene som gjøres må ha sporbarhet til internasjonalt aksepterte metoder dersom de

skal ha verdi og det finnes således også her standarder fra organisasjoner som ISO, AGA, GPA, osv.

Konklusjon

Fundamentalt for å oppnå nøyaktige resultater fra et kromatografi system er at det er etablert kvalitetsprosedyrer med hensyn på prøvetaking, transport, behandling, kromatografi og data beregninger / kalkulasjoner. Det er flere teknikker knyttet til det å ta prøve av naturgass og i så måte bør laboratorie og måleteknisk personell være felles enige om hvilke metoder som er mest passende for et gitt system. Laboratorier og on-line analyse systemer bør auditeres / verifisers på regulær basis med hensyn på repeterbarhet. Kalkulasjoner må også verifiseres og oppdateres med med hensyn på gjeldende standarder, osv. Enhvert avvik fra industri standarder vil gi uønskede resultater