

# Análisis Dual de Residuos de Aceite en LPG (ASTM D7756 / EN 16423) y Composición Hidrocarburos de LPG (ASTM D2163 e ISO 7941)

## Introducción

El control sobre el contenido de residuos de LPG es esencial en aplicaciones de uso final para automoción. Los residuos pueden provocar depósitos problemáticos que se acumularán y corroerán el tapón del filtro de combustible LPG, los reguladores de baja presión, el mezclador de combustible o el control de las solenoides.

El LPG puede contaminarse con residuos de hidrocarburos durante su producción o transporte. La contaminación por transporte resulta de compartir tuberías, válvulas y camiones utilizados para la distribución de otros productos. Las fuentes de producción como el proceso de desulfuración pueden contribuir a la absorción de aceite en la corriente de LPG.

El LPG comercial, especialmente para aplicaciones de automoción, debe cumplir con las especificaciones actuales del combustible.

## Nota de Aplicación

Autores:

Anita Ruissen y Lou Cheng de Da Vinci Laboratory Solutions

## Análisis de Residuos de Aceite en LPG

Las especificaciones del combustible en cuanto a residuos de aceite en LPG son recogidas en los Métodos ASTM D2158 o ASTM 15470-1. El Método ASTM D2158 es comúnmente conocido como método de la mancha de aceite. Después de evaporar 100 mililitros de LPG, el volumen restante de residuo es leído desde el tubo de vidrio de evaporación. Este volumen es una cuantificación utilizada para las especificaciones del combustible. Además, el residuo es disuelto en un disolvente y la solución resultante gotea lentamente en el papel de adsorción. El tamaño y la persistencia de la mancha que queda en el papel después de la evaporación del disolvente es la otra cuantificación, en teoría, del residuo de aceite en la muestra de LPG. Ambas cuantificaciones no son muy precisas.

EN 15470 determina el residuo de aceite mediante la realización de un análisis cromatográfico de gases del residuo que queda después de la evaporación de una muestra de LPG. EN 15471 utiliza el peso cuantificado que queda después de la evaporación de 100 ml de muestra de LPG.

## Análisis de composición del LPG

La industria necesita una alternativa que no sólo cuantifique el residuo sin evaporación del LPG sino que también acelere el tiempo de análisis y determine la composición de hidrocarburos de LPG.



Figura 1: GC Agilent & DVLS Liquefied Gas Injector

Existen varios métodos para la determinación de composición de hidrocarburos de LPG, tales como ASTM D2163 e ISO 7941.

Da Vinci Laboratory Solutions ha desarrollado una técnica alternativa para la determinación de residuos de aceite en corrientes C3 y C4 que cumple con las normas ASTM D7756 y EN 16423.

Este método utiliza una técnica de inyección directa del gas licuado presurizado dentro del GC por medio del inyector de gas licuado (LGI). Proporciona un método seguro y preciso para determinar el residuo de aceite.

Añadiendo una válvula de muestreo líquido (LSV) y un horno externo GC a esta instrumentación, permite el análisis de composición de hidrocarburos de LPG al mismo tiempo desde el mismo cilindro de muestra.

## Descripción Aplicación ASTM D7756/EN 16423

La aplicación ASTM D7756/ EN 16423 utiliza el inyector de Gas Licuado (LGI). Este inyector dedicado es capaz de inyectar gases licuados a temperatura ambiente directamente en la columna del GC. La muestra se inyecta bajo una presión constante. El análisis cromatográfico después de la introducción de la muestra se basa en la separación por puntos de ebullición de los residuos de aceite y contaminantes. El residuo total es cuantificado usando la suma de áreas de los componentes en el rango de C10 a C40. El resultado es reportado en partes por millón (w/w) de los residuos en LPG.

El GC configurado con el LGI se muestra en la Figura 1, un portal de inyección en columna, una salida de disolvente vapor y el detector de Ionización de Llama (FID).

La figura 2 muestra la configuración de pre-columna y columnas. La muestra se inyecta en una pre-columna Sulfinert de acero inoxidable. La pre-columna está conectada a una columna de retención no-polar, con una salida para el lavado de la matriz de LPG. Después del venteo de la matriz, la válvula se cierra y el flujo se dirige a una columna analítica para la separación de los diversos contaminantes presentes en el LPG.

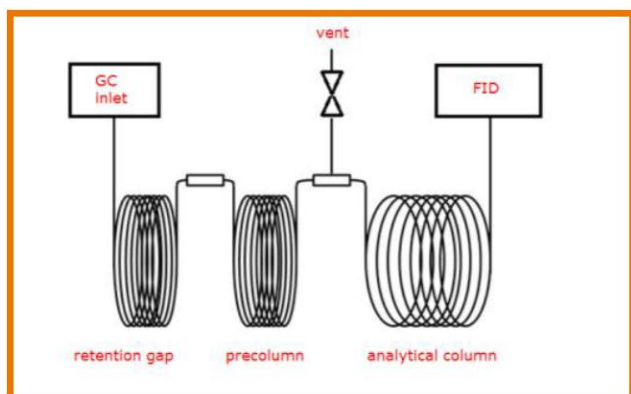


Figura 2: Configuración columna ASTM D7756

## Descripción Aplicación ASTM D2163 & ISO 7941

La mayoría de los métodos para el análisis de la composición de LPG recomiendan el uso de una válvula de muestreo de líquidos (LSV) para la introducción de la muestra LPG en el Split de entrada del GC.

El análisis de residuos de aceite en LPG y el análisis de composición se combinan mediante el montaje de la LSV en la línea "sample out" del LGI. Además del portal de inyección Cool on-Column y el detector para la aplicación D7756, el GC es equipado con un portal extra Split/Splitless y un detector FID para el análisis de composición como se muestra en la Figura 3.

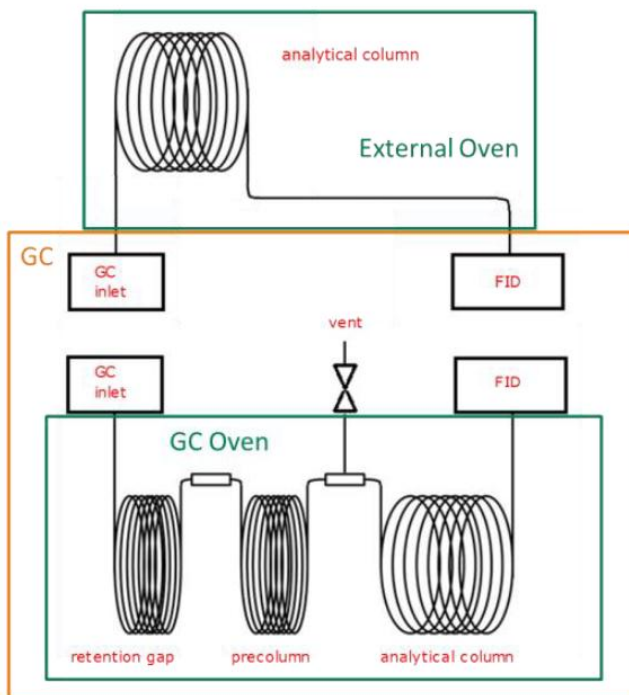


Figura 3: Configuración Columna ASTM D7756 & D2163

La inyección de la muestra en el portal de SSL vía LSV se realizó simultáneamente con la inyección del LGI.

La columna para el análisis de composición se instaló en un horno externo, permitiendo el funcionamiento simultáneo del programa de temperatura para la aplicación D7756 y el de análisis de composición. La Tabla 1 y 2 muestra los parámetros típicos del instrumento.

## Resultados Analíticos

El residuo de aceite fue añadido al LPG de automoción. Se realizó mediante la preparación de una solución madre de un aceite mineral estándar (aceite RIVM) en n-pentano. La solución madre se añadió a un cilindro de muestra y se llenó con LPG. La cantidad total de LPG añadido se determinó pesando el cilindro. Se aplicó una presión constante de 25 bar. La muestra se analizó siete veces con la instrumentación descrita anteriormente para la combinación del análisis de residuos en LPG y de composición de hidrocarburos.

La figura 4 muestra el cromatograma del análisis de residuos (D7756). La figura 5 muestra la composición de hidrocarburos LPG. La Tabla 3 muestra los datos de precisión.

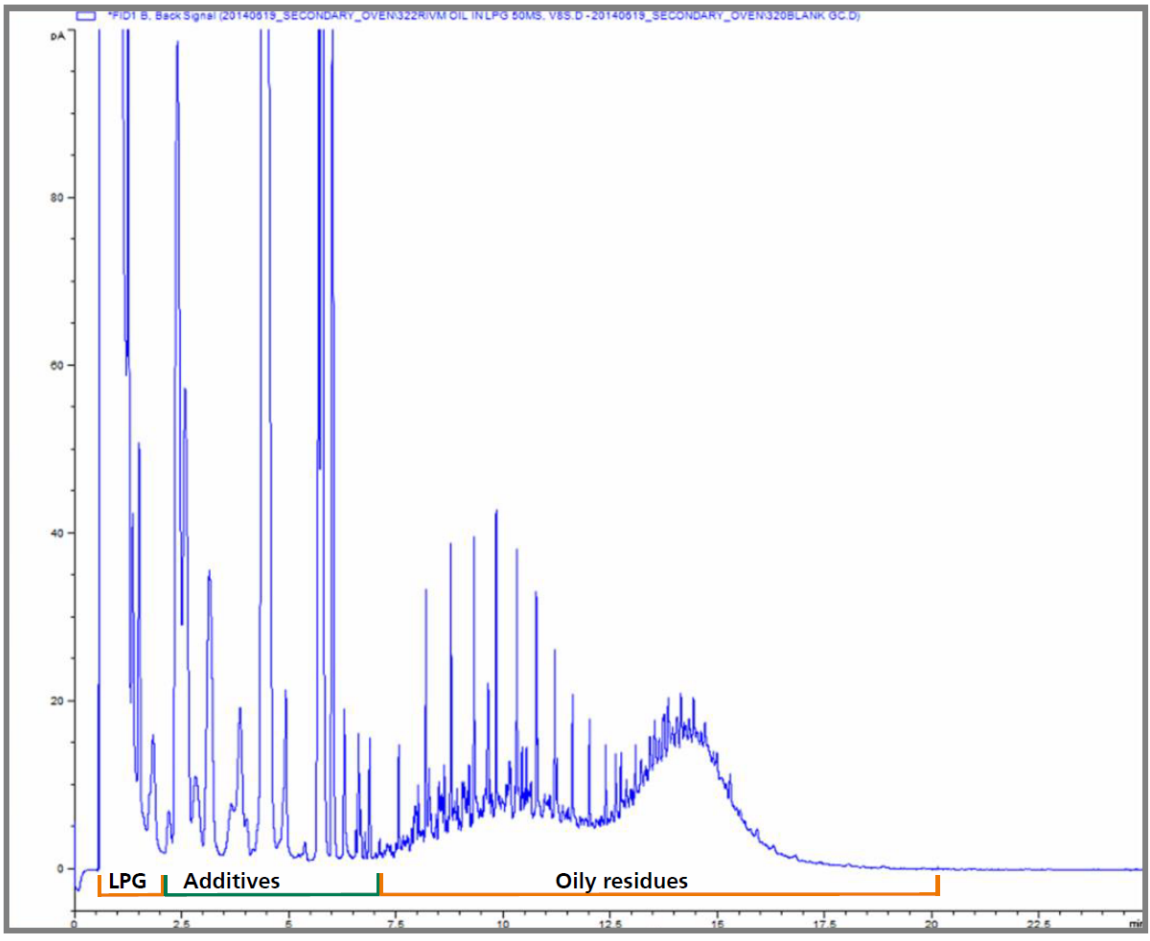
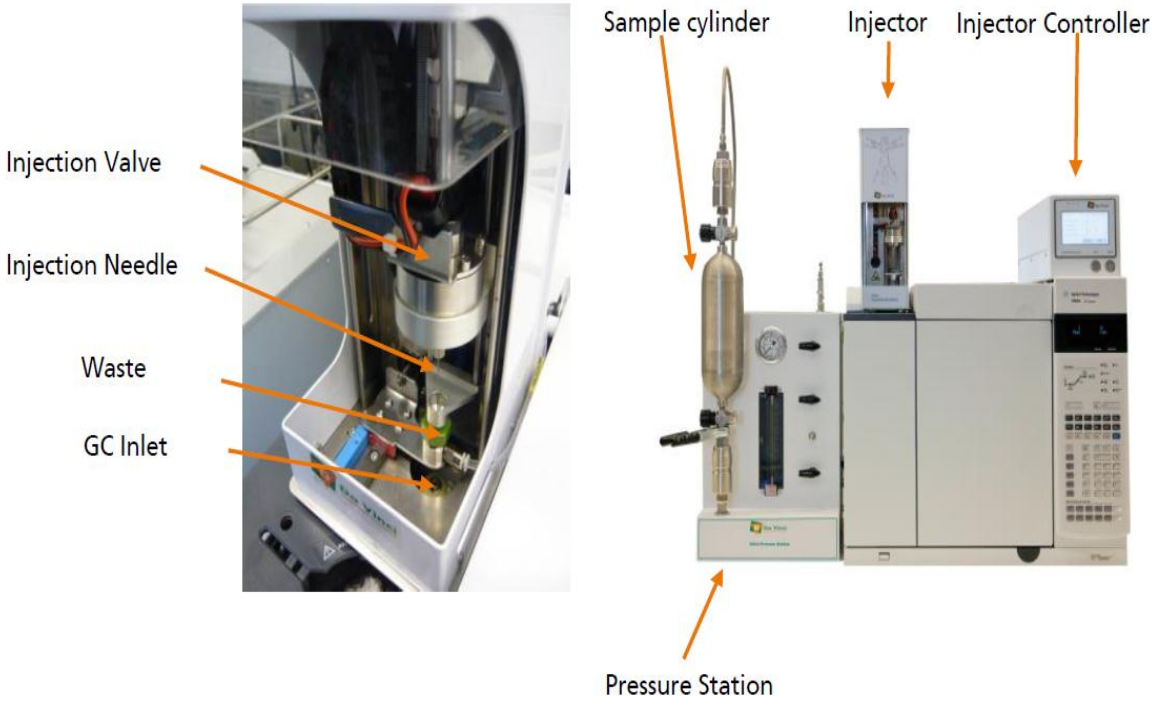


Figura 4: Cromatograma del análisis de residuos de aceite en LPG comercial (ASTM D7756).



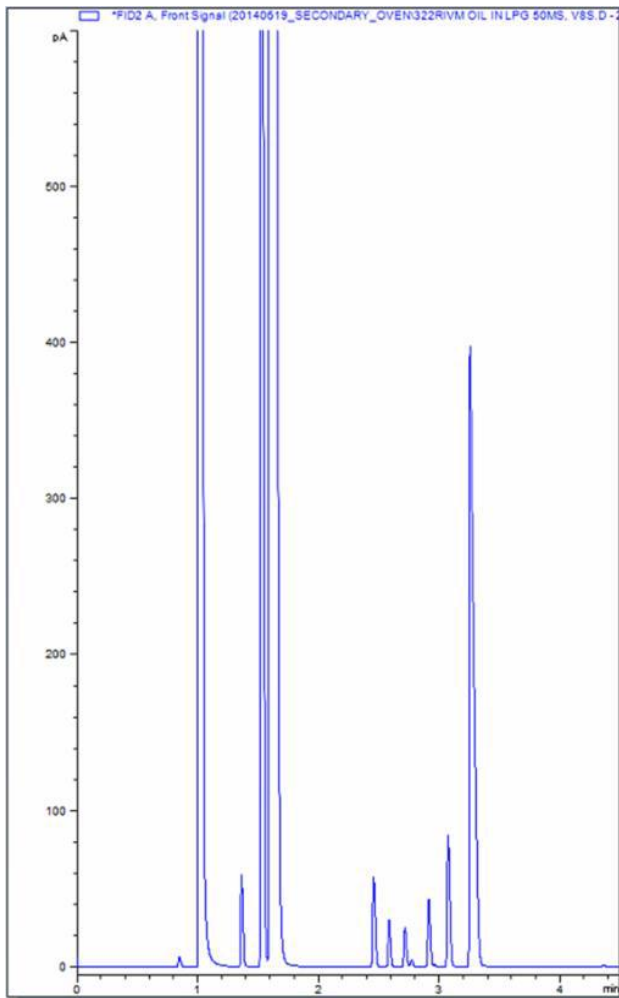


Figura 5: Cromatograma del Análisis Dual de composición de hidrocarburos

Instrument Parameters Oily Residues in LPG ASTM D7756/EN 16423		Instrument Parameters Compositional Analysis ASTM D2163/ISO 7941	
Oven initial	35°C (3 min)	Oven initial	80°C (0.5 min)
Rate	25°C/min	Rate	10°C/min
Oven final	325°C (10.4 min)	Oven final	200°C (1 min)
Inlet initial	55°C/min	Inlet	250°C/min
Rate	25°C/min	Split ratio	1:10
Inlet final	325°C	Column flow	4.0 mL/min
Column flow	6.0 mL/min	FID	250°C
FID	325°C	Hydrogen flow	35 mL/min
Hydrogen flow	35 mL/min	Air	350 mL/min
Air	350 mL/min	LSV sample volume	0.06 µL
Solvent vent time	8 sec		
LGI injection pulse	50 ms		

Tabla 1&2: Parámetros típicos del instrumento

Method	Oily Residues	Compositional analysis										
Component	Oily Residue	ethane	propane	propylene	i-butane	n-butane	t-2-butene	butene-1	i-butene	c-2-butene	i-pentane	n-pentane
Avg. Area Counts	4935.9	8.5	29415.9	71.7	2080.6	11117.7	83.7	42.4	38.1	59.6	123.4	1028.0
Stdev	77.6	0.2	488.3	1.1	31.6	166.9	1.3	0.7	0.5	0.9	1.8	14.7
%RSD	1.6	1.8	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.2	1.5	1.5	1.4
Maximum difference between the calculated concentrations of the 7 analyses	1.343 ppm	0.009 Vol%	0.088 Vol%	0.0004 Vol%	0.0119 Vol%	0.074 Vol%					0.001 Vol%	0.01 Vol%
Repeatability according to ASTM	5.159 ppm	0.0001 Vol%	0.777 Vol%	0.020 Vol%	0.077 Vol%	0.223 Vol%					0.023 Vol%	0.057 Vol%

Tabla 3: Residuo de aceite de acuerdo con la norma ASTM D7756 & composición de hidrocarburos LPG

Los datos de precisión demuestran que la repetibilidad de los resultados de los análisis con la instrumentación combinada para la determinación de residuos de aceite de acuerdo a D7756 y composición de hidrocarburos de LPG de acuerdo a D2163 cumple muy bien con los datos de precisión de los estudios entre laboratorios descritos por ASTM para ambos métodos.

## Conclusión

La técnica de muestreo de líquidos de alta presión fue desarrollada por Da Vinci Laboratory Solutions e introducida en 2010 con el inyector de Gas Licuado (LGI). El LGI está estandarizado como ASTM D7756 y EN 16423. Añadiendo un horno externo con configuración de válvula especial a la aplicación de toma de muestras líquidas a alta presión permite el análisis combinado de residuos de aceite en LPG y de composición de hidrocarburos de LPG.

Para el análisis de composición de LPG la aplicación LGI es ampliada con la configuración de una válvula tal como se describe en los métodos ASTM D2163 e ISO 7941. Los resultados analíticos demuestran que la repetibilidad cumple muy bien con ASTM D7756 y ASTM D2163.

### References:

1. ASTM D7756-13 :Standard Test Method for Residues in Liquefied Petroleum (LP) Gases by Gas Chromatography with Liquid, On-Column Injection
2. ASTM D2163 - 14e1 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/ Propene Mixtures by Gas Chromatography
3. ISO 7941:1988 Commercial propane and butane—analysis by gas chromatography
4. Application note: the Analysis of Di-Iso-Propanol-Amine (DIPA) in Liquefied Petroleum Gas (LPG) with the DVLS LGI Injector

### PARA MÁS INFORMACIÓN:



GALLPE-AC  
Soluciones y Servicios Profesionales, S.L.

Apartado 287  
28400 Collado Villalba (Madrid)  
Tel.: 91 849 90 18 • Fax: 91 849 90 24  
www.gallpe.com • info@gallpe.com