

# Biogas-Analyzer auf Basis des Agilent 990 Micro GC

## **Autor**

Jie Zhang  
Agilent Technologies, Inc.

## **Zusammenfassung**

Diese Application Note stellt eine Methode zur Biogas-Analytik mit zwei Versionen des Agilent 990 Micro GC Biogas-Analyzers vor. Der 990 Micro GC Biogas-Analyzer ist für die Analyse von reinem Biogas vorgesehen. Der erweiterte 990 Micro GC Biogas-Analyzer eignet sich für die Analyse von Biogas-Proben, die mit anderen Kohlenwasserstoffströmen gemischt sind.

## Einführung

Biogas entsteht durch den anaeroben bakteriellen Abbau von organischem Material. Zu den Ausgangsmaterialien der Biogasproduktion gehören verschiedene Arten von organischem Material. Abwasser, Gülle, organische Industrieabfälle und Energiepflanzen sind die häufigsten Rohstoffe.

Die Hauptkomponenten von Biogas sind Methan und Kohlenstoffdioxid. Methan ist eine wertvolle Energiequelle und hat ein breites Anwendungsspektrum, weshalb Biogas als alternative Energiequelle genutzt wird. Um den Heizwert von Biogas zu erhöhen, ist es manchmal erforderlich, etwas Kohlenstoffdioxid zu entfernen oder es mit anderen Kohlenwasserstoffströmen zu vermischen. Neben Methan, Kohlenstoffdioxid und einigen Kohlenwasserstoffen sind Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff weitere niederprozentige Gaskomponenten im Biogas. Einige der Komponenten leisten keinen Beitrag zum Energiegehalt, andere sind korrosiv und potenziell giftig. Es ist wichtig, die Zusammensetzung und Konzentration des Biogases zu kennen, bevor es in das Netz eingespeist wird.

Der 990 Micro GC ermöglicht eine schnelle und präzise Gasanalyse. Es verfügt über bis zu zwei analytische Kanäle im Basisgehäuse für die Gasanalyse. Zwei Gehäuse können kombiniert werden, um bis zu vier Kanäle für die Analyse von Gasen mit komplexer Zusammensetzung, wie Raffineriegas und Erdgas, aufzunehmen. Die Agilent 990 Micro GC Biogas-Analyzer sind aus den 490-Modellen hervorgegangen.<sup>1</sup> Sie ermöglichen die Analyse von Biogas mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Die 990 Biogas-Analyzer werden werkseitig abgestimmt und mit optimierten Methoden, Werksprüfergebnissen, Checkout-Proben und Bedienungsanleitung an den Kunden ausgeliefert.

## Biogas-Analyzer

Es gibt zwei Arten von Analyzern, die auf der 990 Micro GC-Plattform für die Biogas-Analyse basieren. Für die reine Biogas-Analyse wird der 990 Micro GC-Biogas-Analyzer empfohlen. Es besteht aus zwei analytischen Kanälen. Einer ist ein Kanal mit 10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å-Säule für die Permanentgas-, Kohlenstoffmonoxid- und Methananalyse, der andere ist ein Kanal mit 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U-Säule für die Kohlenstoffdioxid- und Schwefelwasserstoffanalyse. Beide Kanäle sind mit einer Backflush-Option ausgestattet, um die Analysensäule vor schwereren Komponenten zu schützen und die Säulenleistung sowie die langfristige Stabilität der Retentionszeit zu gewährleisten. Die Option für die Stabilität der Retentionszeit (RTS) ist eine Standardkonfiguration im 990 Micro GC CP-Molesieve 5Å, 10 m Backflush-Kanal.

Um den Brennwert von Biogas zu erhöhen, werden manchmal kohlenwasserstoffhaltige Gasströme mit reinem Biogas vermischt. In solchen Fällen ist der erweiterte 990 Micro GC-Biogas-Analyzer die erste Wahl für die Analyse der Biogas-Zusammensetzung. Der erweiterte Analyser verfügt über drei Kanäle: Kanal 1 ist 10 m J&W CP-Molesieve 5Å Backflush, Kanal 2 ist 10 m J&W CP-PoraPLOT U Backflush und Kanal 3 ist 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB, direkt. Die Kanäle 1 und 2 ermöglichen die Analyse von Permanentgasen, Methan, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S und leichten Kohlenwasserstoffen wie Ethan und Propan. Kanal 3 dient zur Analyse von höher siedenden Kohlenwasserstoffen von C<sub>3</sub> bis C<sub>9</sub>.

## Experimentelles

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Konfigurationen der Biogas-Analyzer sowie die typischen Analysebedingungen der verschiedenen Kanäle.

**Tabelle 1:** Kanal-Konfiguration der Agilent 990 Micro GC-Biogas-Analyzer.

	Agilent 990 Micro GC-Biogas-Analyzer	Erweiterter Agilent 990 Micro GC Biogas-Analyzer
Kanal 1	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, Backflush, RTS	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, Backflush, RTS
Kanal 2	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, Backflush	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, Backflush
Kanal 3	n. z.	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB, direkt
Biogas-Zusammensetzung	Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Kohlenwasserstoffe C <sub>2</sub> bis C <sub>9</sub>

**Tabelle 2:** Eine Übersicht über typische Analysebedingungen für Biogas-Analyzer.

	10 m Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å, Backflush, RTS	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, Backflush	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB, direkt
Trägergas	Argon	Helium	Helium
Säulenvordruck	200 kPa	150 kPa	175 kPa
Säulentemperatur	80 °C	80 °C	70 °C
Injektionszeit	40 ms	40 ms	40 ms
Backflush-Zeit <sup>1</sup>	10 Sekunden	11,8 Sekunden	n. z.
Signalumkehr	Ja	Nein	Nein
Probeneinlass- und Injektortemperatur	110 °C	110 °C	110 °C

<sup>1</sup> Die Backflush-Zeit ist abhängig vom Säulenkanal und sollte für jede Säule exakt abgestimmt werden.

## Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt das Chromatogramm für die Permanentgas-Analyse auf dem Backflush-Kanal mit 10 m J&W CP-Molesieve 5Å-Säule. Zur Analyse von Wasserstoff über einen weiten Konzentrationsbereich wird Argon als Trägergas verwendet. Im Biogas gibt es aufgrund seines Produktionsprozesses große Mengen an Kohlenstoffdioxid. Die Leistung der Molesieve 5Å-Säule ist anfällig gegenüber Feuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid. Um die Molesieve 5Å-Säule vor CO<sub>2</sub> und Feuchtigkeit zu schützen, wurde die Backflush-Option verwendet. Durch Festlegen der richtigen Backflush-Zeit eluieren Helium, Neon, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlenstoffmonoxid in die Analysensäule, bevor die Backflush-Funktion (BF) ausgelöst wird. Beim Umschalten des BF-Ventils wird der Gasstrom in der Vorsäule umgekehrt, um die Feuchtigkeit, Kohlenstoffdioxid und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zur Entlüftung auszuspülen. Darüber hinaus ist zwischen dem dynamischen elektronischen Gassteuerungsmodul und dem Säulenmodul eine Option für die Stabilität der Retentionszeit (RTS) installiert. RTS arbeitet als Filter zur Entfernung von Feuchtigkeit, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Trägergas, was für die langfristige Stabilität der Retentionszeit des Molesieve 5Å-Kanals von Vorteil ist.

Der Kanal mit 10 m langer J&W CP-PoraPLOT U-Säule wird für die Kohlenstoffdioxid- und Schwefelwasserstoffanalyse eingesetzt. Für die Biogas-Mischung mit Kohlenwasserstoffströmen werden auch Ethan und Propan auf dem PPU-Kanal analysiert. Abbildung 2 zeigt die Basislinientrennung von Kohlenstoffdioxid, Ethan, Schwefelwasserstoff und Propan.

Kohlenwasserstoffe, die höher als C<sub>3</sub> sind, werden aus der Vorsäule zurückgeführt, um die Analysendauer zu verkürzen, was dazu beiträgt, eine saubere Basislinie für den nächsten Lauf zu erzeugen. Der Probenflussweg vom Probeneinlass zum Säulenkopf der Vorsäule wird durch die proprietäre

UltiMetal-Technik von Agilent deaktiviert. Sie reduziert die Adsorption von Schwefelwasserstoff und trägt dazu bei, die Peakform zu verbessern, die Peakintegration einfacher und präziser zu gestalten, was zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Schwefelwasserstoffanalyse führt.

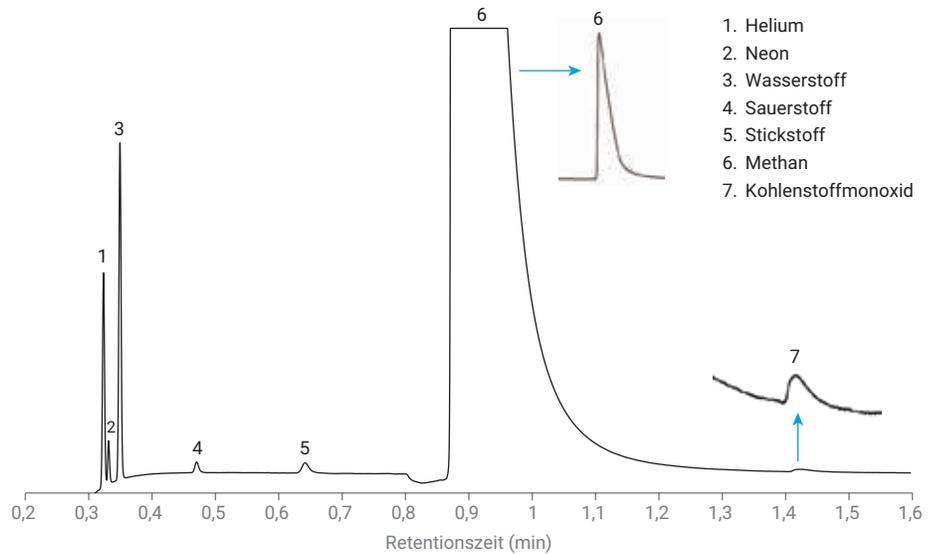


Abbildung 1: Chromatogramm von Permanentgasen auf dem Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å-Kanal.

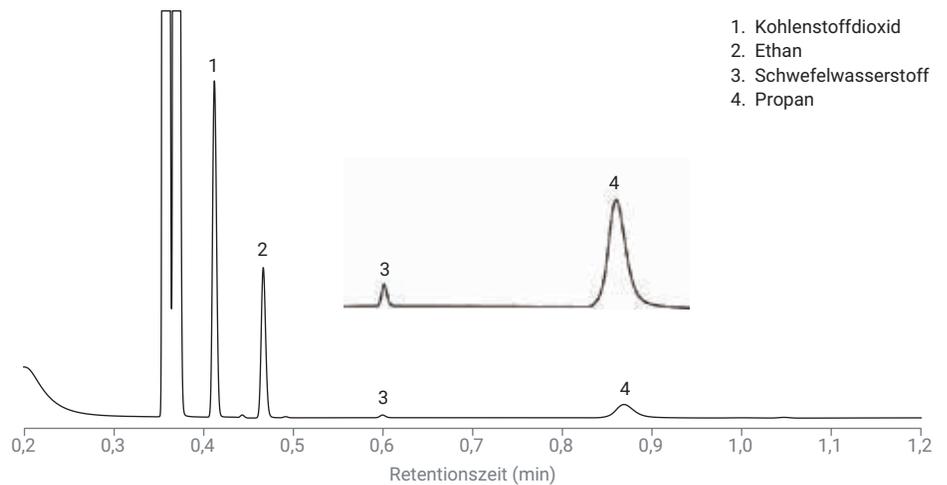
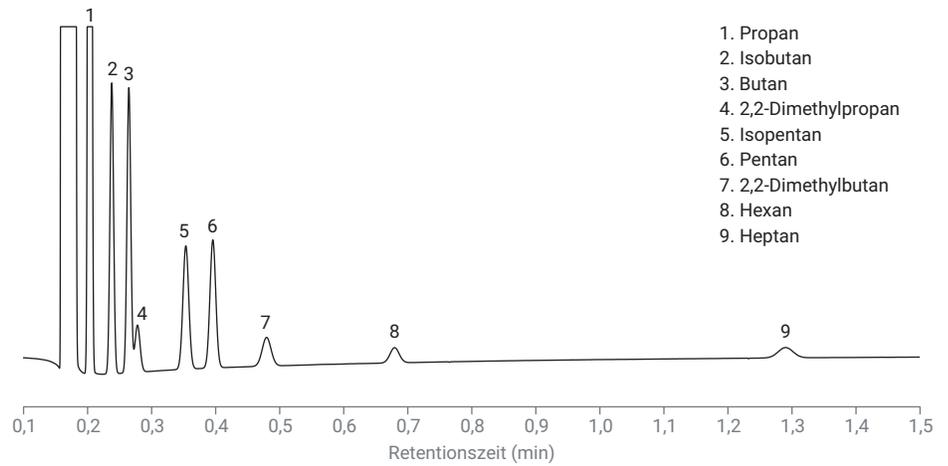
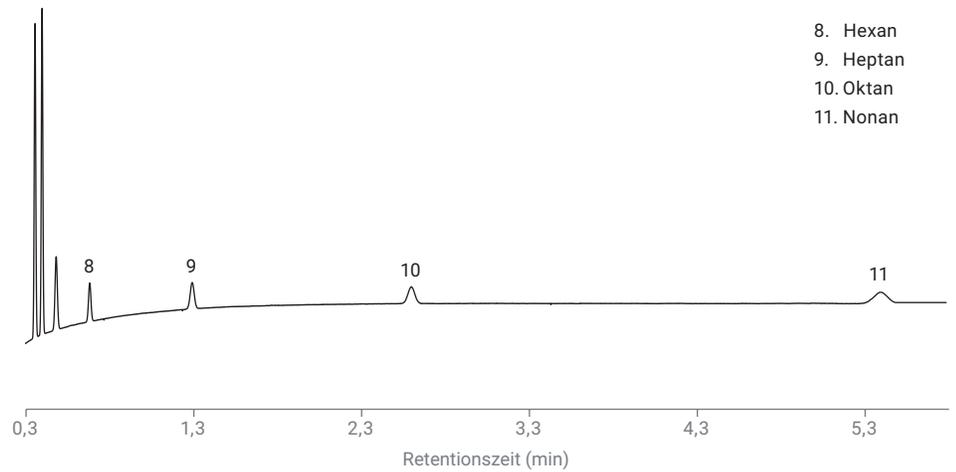


Abbildung 2: Chromatogramm von Kohlenstoffdioxid, Ethan, Schwefelwasserstoff und Propan auf dem Backflush-Kanal mit 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U-Säule.

Die höhersiedenden Kohlenwasserstoffe von Propan bis *n*-Nonan werden auf dem Kanal mit 6 m J&W CP-Sil 5 CB-Säule analysiert. Die Chromatogramme in den Abbildungen 3 und 4 zeigen eine gute Trennung der Zielkomponenten. Dieser Kanal trägt dazu bei, die Biogas-Analytik vom reinen Biogas bis hin zur Mischung mit Erdgas oder Flüssiggas zu erweitern.



**Abbildung 3:** Chromatogramm der Kohlenwasserstoffmischung von Propan bis Heptan auf dem Kanal mit 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB-Säule.



**Abbildung 4:** Chromatogramm von Oktan und *n*-Nonan auf dem Kanal mit 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB-Säule.

Tabelle 3 tabelliert die Flächen- und Retentionszeit-Reproduzierbarkeit einer simulierten Biogas-Probe, die mit der erweiterten Version des Biogas-Analyzers analysiert wurde. Die RT-Reproduzierbarkeit lag zwischen 0,002 % und 0,027 %. Die Flächenreproduzierbarkeit lag je nach Komponentenkonzentration zwischen 0,032 % und 2,0 %. Im Allgemeinen gilt: Je höher die Konzentration, desto besser die Wiederholbarkeit der Quantifizierung. Für Komponenten mit einer Konzentration von mehr als 1 % sind, Flächenreproduzierbarkeiten kleiner als 0,5 % leicht zu erreichen, wie z. B. für Methan, CO<sub>2</sub> und Ethan. Die Konzentrationen von He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in der Testprobe liegen nahe beieinander, zwischen 500 und 1000 ppm. Argon als Trägergas zu verwenden, hilft, das Ansprechen für H<sub>2</sub> und He dramatisch zu erhöhen, weshalb ihre Flächenreproduzierbarkeit besser war als für O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Die hervorragende Leistung bezüglich der RT-Präzision und der Flächenreproduzierbarkeit in Tabelle 3 basiert auf der präzisen pneumatischen und thermischen Steuerung des 990 Micro GC.

## Abschließende Bemerkungen

Für die Biogas-Analyse stehen zwei Arten von Agilent 990 Micro GC-Analysern zur Verfügung. Einer davon ist für die Analyse von reinem Biogas: Er ist mit zwei Kanälen ausgestattet. Die Analyse von Permanentgasen und Methan erfolgt auf dem Kanal mit 10 m langer J&W CP-Molesieve 5Å-Säule. Für die Wasserstoffbestimmung über einem weiten Konzentrationsbereich wird Argon als Trägergas eingesetzt. Die Analyse von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff erfolgt auf dem Kanal mit 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U-Säule. Der beschichtete inerte Probenflussweg sorgt für eine gute

**Tabelle 3:** RT- und Flächenwiederholbarkeit einer simulierten Biogas-Probe, die mit der erweiterten Version des Biogas-Analyzers analysiert wurde.

Verbindungen	RT (min)	RT RSD%	Fläche (mV × s)	Fläche RSD%	Analyse-Kanal-Nr.
Helium	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Neon	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Wasserstoff	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Sauerstoff	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Stickstoff	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Methan	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Kohlenstoffmonoxid	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Kohlenstoffdioxid	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Ethan	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Schwefelwasserstoff	0,599	0,007	0,047	1,102	2
Propan	0,869	0,009	0,786	0,284	2
Isobutan	0,238	0,005	0,787	0,019	3
Butan	0,264	0,005	0,813	0,032	3
Isopentan	0,353	0,004	0,539	0,236	3
2,2-Dimethylpropan	0,278	0,006	0,169	0,121	3
Pentan	0,396	0,004	0,555	0,129	3
2,2-Dimethylbutan	0,480	0,005	0,192	0,337	3
Hexan	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Heptan	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Oktan	2,596	0,017	0,129	1,066	3
Nonan	5,382	0,002	0,137	1,70	3

Peakform von Schwefelwasserstoff. Die J&W CP-Molesieve 5Å- und CP-PoraPLOT U-Kanäle sind als Backflush-Option konfiguriert, um die Analysensäule vor starken Verunreinigungen zu schützen und so die Basislinie zu verbessern und die Analysendauer zu verkürzen.

Die erweiterte Version des Biogas-Analyzers ist mit drei Kanälen ausgestattet. Die Kanäle 1 und 2 sind identisch mit denen des Basis-Biogas-Analyzers. Der PPU-Kanal löst CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Ethan und Propan auf. Kanal 3 ist ein direkter Kanal mit 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB-Säule. Er ist für die Analyse von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen (normalerweise bis zu C<sub>9</sub>) geeignet. Dieser erweiterte Analyzer eignet sich für die Analyse von Biogas, das mit Kohlenwasserstoffströmen wie Erdgas oder Flüssiggas vermischt ist.

Die Leistungsfähigkeit von Biogas-Analysern wird durch die Analyse einer simulierten Biogasprobe demonstriert. Die ausgezeichnete Retentionszeit-Reproduzierbarkeit (0,002 % bis 0,027 %) und Flächenreproduzierbarkeit (0,032 % bis 2,0 %) garantiert qualitative und quantitative Analysen mit einem hohen Grad an Zuverlässigkeit.

Die 990 Micro GC-Biogas-Analyser sind bewährte Lösungen für die Biogas-Analyse. Sie sind werkseitig auf optimale Leistung abgestimmt und werden an die Benutzer mit Testergebnissen geliefert, die auf einer werkseitigen Checkout-Probe basieren. Die Checkout-Probe wird zur Überprüfung der Leistung des Analyzers vor Ort zusammen mit einem Benutzerhandbuch für die Benutzerführung geliefert.

## Literatur

1. Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas-Analyzer, *Agilent Technologies Application Note*, Publikationsnummer 5990-9508EN, **2011**.

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

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Gedruckt in den USA, 1. November 2019  
5994-1376DEE