

Analizzatore di biogas basato sul Micro GC Agilent 990

Autore

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

Questa Nota applicativa presenta un metodo per l'analisi di biogas usando due versioni dell'analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990. L'analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990 è progettato per l'analisi di biogas puro. L'analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990 versione estesa è adatto all'analisi di campioni di biogas miscelati con altri flussi di idrocarburi.

Introduzione

Il biogas viene prodotto dalla digestione di materiale organico da parte dei batteri anaerobi. I feedstock di biogas includono diverse tipologie di materiale organico. I feedstock più comuni sono le acque reflue, il letame, i rifiuti organici industriali e le coltivazioni energetiche.

I componenti principali del biogas sono il metano e il diossido di carbonio. Il metano è una preziosa fonte di energia utilizzabile per una grande varietà di scopi, motivo per cui il biogas viene usato come fonte di energia alternativa. Talvolta, per aumentare il potere calorifico del biogas, è necessario rimuovere parte del diossido di carbonio o miscelarlo con altri flussi di idrocarburi. Oltre a metano, diossido di carbonio e alcuni idrocarburi, altri componenti gassosi presenti nel biogas in bassa percentuale sono monossido di carbonio, azoto, idrogeno e solfuro di idrogeno. Alcuni dei componenti non contribuiscono al contenuto energetico, mentre altri sono corrosivi e potenzialmente velenosi. È importante conoscere la composizione e la concentrazione del biogas prima di immetterlo nella rete energetica.

Il Micro GC 990 offre analisi dei gas rapide e accurate. Monta fino a due canali analitici nel cabinet di base per l'analisi dei gas. È possibile combinare due cabinet per usufruire di quattro canali per l'analisi di gas con composizione complessa, come i gas di raffineria e il gas naturale. Gli analizzatori di biogas Micro GC Agilent 990 sono stati sviluppati a partire dalla linea 490.¹ Sono progettati per l'analisi di biogas con composizione diversa. Gli analizzatori di biogas 990 sono calibrati in fabbrica e vengono spediti ai clienti con un metodo ottimizzato, i risultati dei test di fabbrica, un campione di controllo e un manuale d'uso.

Analizzatore di biogas

Esistono due tipologie di analizzatori basati sulla piattaforma Micro GC 990 per l'analisi di biogas. L'analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990 è consigliato per l'analisi di biogas puro. È costituito da due canali analitici. Uno è un canale Agilent J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m per l'analisi di gas permanenti, monossido di carbonio e metano, l'altro è un canale Agilent J&W CP-PoraPLOT U di 10 m per l'analisi di diossido di carbonio e solfuro di idrogeno. Entrambi i canali sono dotati di opzione backflush per proteggere la colonna analitica dai componenti più pesanti e garantirne prestazioni e stabilità dei tempi di ritenzione a lungo termine. L'opzione stabilità dei tempi di ritenzione (RTS) fa parte delle opzioni default del canale CP-Molesieve 5Å di 10 m con backflush per Micro GC 990.

Talvolta, per aumentare il potere calorifico del biogas puro, questo viene miscelato con flussi gassosi contenenti idrocarburi. In questo caso, per l'analisi della composizione del biogas è consigliabile utilizzare l'analizzatore di biogas Micro GC 990 versione estesa. L'analizzatore versione estesa ha tre canali: il canale 1 è un J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m con backflush, il canale 2 è un J&W CP-PoraPLOT U di 10 m con backflush e il canale 3 è un Agilent J&W CP-Sil 5 CB dritto di 6 m. I canali 1 e 2 eseguono l'analisi di gas permanenti, metano, CO, CO₂, H₂S e idrocarburi leggeri come etano e propano. Il canale 3 è dedicato all'analisi di idrocarburi con un punto di ebollizione più alto, da C₃ a C₉.

Condizioni sperimentali

Le tabelle 1 e 2 mostrano la configurazione dell'analizzatore di biogas, nonché le condizioni di analisi tipiche dei vari canali.

Tabella 1. Configurazione dei canali degli analizzatori di biogas Micro GC Agilent 990.

	Analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990	Analizzatore di biogas Micro GC Agilent 990 versione estesa
Canale 1	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m, backflush, RTS	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m, backflush, RTS
Canale 2	Agilent J&W CP-PoraPLOT U di 10 m, backflush	Agilent J&W CP-PoraPLOT U di 10 m, backflush
Canale 3	NA	Agilent J&W CP-Sil 5 CB di 6 m, dritto
Composizione del biogas	Idrogeno, ossigeno, azoto, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S	Idrogeno, ossigeno, azoto, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S, idrocarburi da C ₂ a C ₉

Tabella 2. Panoramica delle condizioni analitiche tipiche degli analizzatori di biogas.

	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, dritto
Carrier Gas	Argon	Elio	Elio
Pressione in testa alla colonna	200 kPa	150 kPa	175 kPa
Temperatura della colonna	80 °C	80 °C	70 °C
Tempo di iniezione	40 ms	40 ms	40 ms
Tempo di backflush ¹	10 secondi	11,8 secondi	NA
Segnale di inversione	Si	No	No
Temperatura ingresso campione e iniettore	110 °C	110 °C	110 °C

¹ Il tempo di backflush dipende dal canale e deve essere calibrato per ogni colonna.

Risultati e discussione

La Figura 1 mostra il cromatogramma ottenuto dall'analisi dei gas permanenti sul canale J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m con backflush. Per analizzare l'idrogeno in tutto l'ampio intervallo di concentrazione viene usato argon come carrier gas. Il biogas contiene grandi quantità di diossido di carbonio a causa del suo processo di produzione. Le prestazioni della colonna Molesieve 5Å sono influenzate da umidità e diossido di carbonio. Per proteggere la colonna Molesieve 5Å da CO₂ e umidità è stata utilizzata l'opzione backflush.

Impostando il tempo di backflush appropriato, elio, neon, idrogeno, ossigeno, azoto, metano e monossido di carbonio vengono eluiti nella colonna analitica prima che si attivi la funzione backflush (BF). Con la valvola di commutazione BF, il flusso di gas nella precolonna viene invertito per portare umidità, diossido di carbonio e altri idrocarburi con punto di ebollizione elevato verso lo scarico. Inoltre, tra il modulo dinamico di controllo elettronico del gas e il modulo della colonna vi è un'opzione di stabilità del tempo di ritenzione (RTS). L'opzione RTS agisce da filtro per rimuovere umidità, diossido di carbonio e idrocarburi dal carrier gas, contribuendo alla stabilità a lungo termine del tempo di ritenzione del canale Molesieve 5Å.

Il canale J&W CP-PoraPLOT U di 10 m viene usato per l'analisi di diossido di carbonio e solfuro di idrogeno. Per la miscela di biogas con flussi di idrocarburi, anche etano e propano vengono analizzati sul canale PPU. La Figura 2 mostra la separazione alla linea di base di diossido di carbonio, etano, solfuro di idrogeno e propano. Al fine di ridurre il tempo di analisi, gli idrocarburi oltre C₃ sono sottoposti a backflush prima di uscire dalla

precolonna, azione che contribuisce a generare una linea di base pulita per l'analisi successiva. Il percorso del campione dall'ingresso alla testa della precolonna è disattivato tramite tecnica proprietaria Agilent UltiMetal. Riduce

l'adsorbimento del solfuro di idrogeno e contribuisce a migliorare la forma dei picchi, facilitandone l'integrazione e rendendola più precisa, per una maggiore ripetibilità dell'analisi del solfuro di idrogeno.

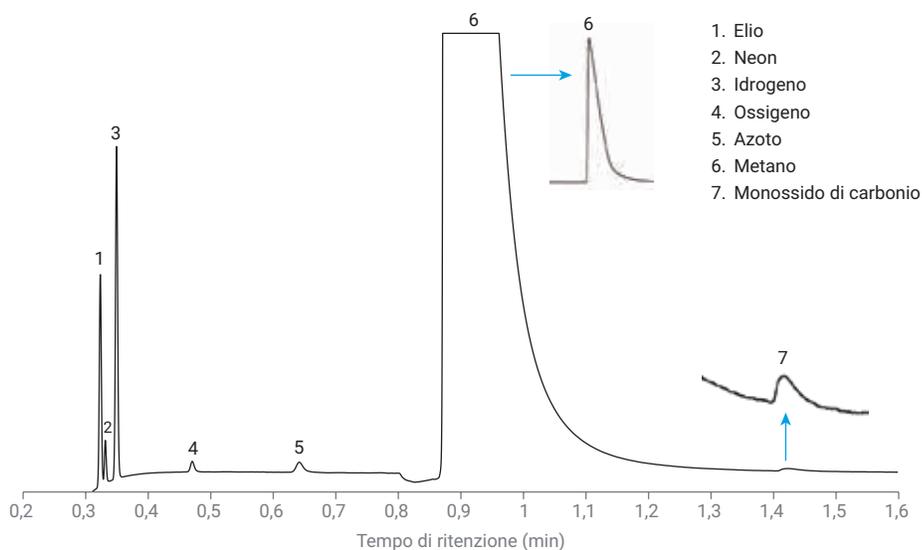


Figura 1. Cromatogramma di gas permanenti sul canale Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å.

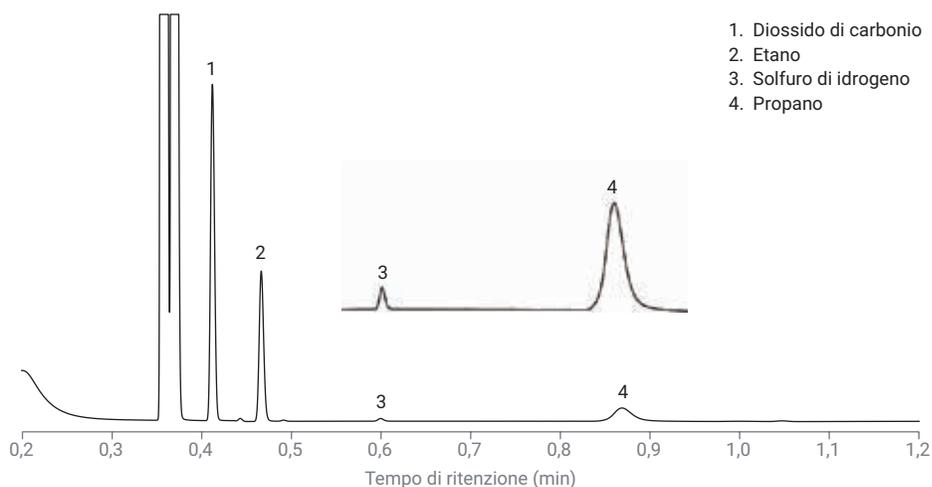


Figura 2. Cromatogramma di diossido di carbonio, etano, solfuro di idrogeno e propano sul canale Agilent J&W CP-PoraPLOT U di 10 m con backflush.

Gli idrocarburi con punto di ebollizione più elevato, dal propano al nonano, vengono analizzati sul canale J&W CP-Sil 5 CB di 6 m. I cromatogrammi delle Figure 3 e 4 mostrano buona separazione dei componenti target. Questo canale permette di ampliare l'analisi del biogas, dal biogas puro alle sue miscele con gas naturale o gas di petrolio liquefatto.

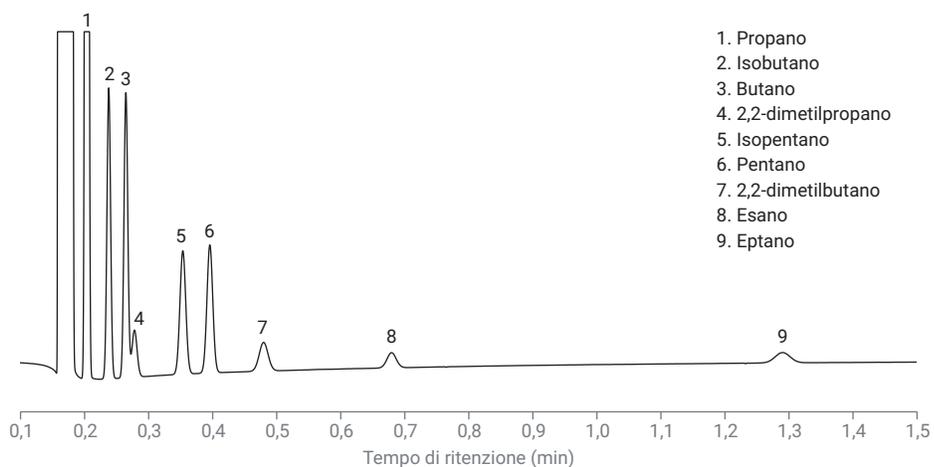


Figura 3. Cromatogramma di una miscela di idrocarburi da propano a eptano sul canale Agilent J&W CP-Sil 5 CB di 6 m.

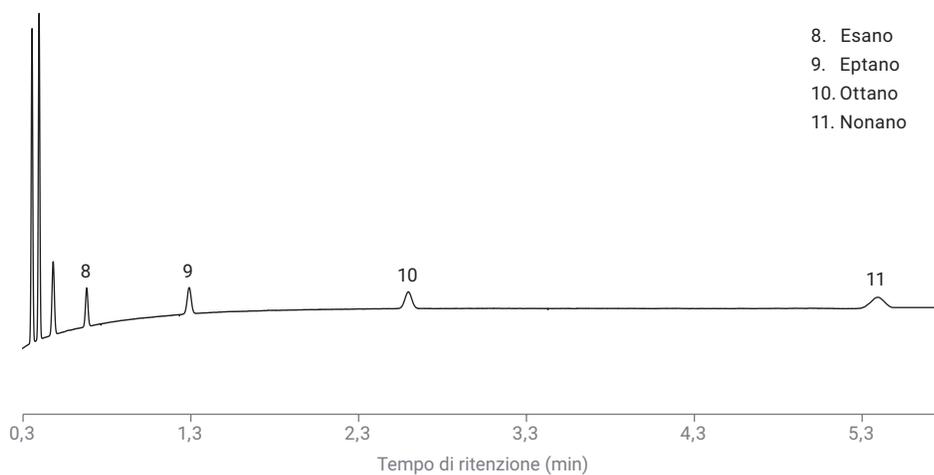


Figura 4. Cromatogramma di ottano e nonano sul canale Agilent J&W CP-Sil 5 CB di 6 m.

La Tabella 3 mostra la ripetibilità del tempo di ritenzione e dell'area di un campione di biogas simulato analizzato dall'analizzatore di biogas versione estesa. La ripetibilità di RT è risultata da 0,002% e 0,027%. La ripetibilità dell'area era compresa tra lo 0,032% e il 2,0%, a seconda soprattutto della concentrazione del composto. In generale, a concentrazioni più elevate corrisponde una migliore riproducibilità quantitativa. È facile che i componenti con concentrazioni oltre l'1%, come metano, CO₂ ed etano, ottengano una ripetibilità dell'area inferiore allo 0,5%. La concentrazione di He, H₂, O₂ e N₂ nel campione controllo sono risultate simili, comprese tra 500 e 1.000 ppm. L'uso dell'argon come carrier gas contribuisce drasticamente ad aumentare la risposta di H₂ e He, motivo per cui la loro ripetibilità di area è risultata migliore di quella di O₂ e N₂. Le prestazioni eccellenti in termini di precisione di RT e ripetibilità di area mostrate nella Tabella 3 sono basate sul preciso controllo termico e pneumatico del Micro GC 990.

Conclusione

Per l'analisi del biogas sono disponibili due tipologie di analizzatori Micro GC Agilent 990. Una, progettata per l'analisi di biogas puro, è dotata di due canali. L'analisi di gas permanenti e metano viene effettuata sul canale J&W CP-Molesieve 5Å di 10 m. Per le misurazioni di idrogeno, per l'intero intervallo di concentrazione, si utilizza argon come carrier gas. Per l'analisi di diossido di carbonio e solfuro di idrogeno si utilizza il canale Agilent J&W CP-PoraPLOT U di 10 m. Il percorso del campione inerte rivestito garantisce una buona forma dei picchi del solfuro di idrogeno. I canali J&W CP-Molesieve

Tabella 3. Ripetibilità di RT e area di un campione di biogas simulato analizzato sull'analizzatore di biogas versione estesa.

Composti	RT (min)	RSD% RT	Area (mv × s)	RSD% area	Numero di canali per l'analisi
Elio	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Neon	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Idrogeno	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Ossigeno	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Azoto	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Metano	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Monossido di carbonio	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Diossido di carbonio	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Etano	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Solfuro di idrogeno	0,599	0,007	0,047	1,102	2
Propano	0,869	0,009	0,786	0,284	2
Isobutano	0,238	0,005	0,787	0,019	3
Butano	0,264	0,005	0,813	0,032	3
Isopentano	0,353	0,004	0,539	0,236	3
2,2-dimetilpropano	0,278	0,006	0,169	0,121	3
Pentano	0,396	0,004	0,555	0,129	3
2,2-dimetilbutano	0,480	0,005	0,192	0,337	3
Esano	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Eptano	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Ottano	2,596	0,017	0,129	1,066	3
Nonano	5,382	0,002	0,137	1,70	3

5Å e CP-PoraPLOT U sono configurati con opzione backflush per proteggere la colonna analitica dai contaminanti pesanti, assicurando una linea di base migliore e tempi di analisi più brevi.

L'analizzatore di biogas versione estesa è configurato con tre canali. I canali 1 e 2 sono gli stessi dell'analizzatore di biogas versione base. Il canale PPU risolve CO₂, H₂S, etano e propano. Il canale 3 è un Agilent J&W CP-Sil 5 CB dritto di 6 m. Si utilizza per l'analisi di idrocarburi con punto di ebollizione più elevato (solitamente fino a C₉). Questo analizzatore versione estesa è adatto per l'analisi di biogas miscelato a flussi di idrocarburi, come il gas naturale o il GPL.

Le prestazioni degli analizzatori di biogas sono state dimostrate tramite l'analisi di un campione di biogas simulato. L'eccellente ripetibilità del tempo di ritenzione (da 0,002% a 0,027%) e dell'area (da 0,032% a 2,0%) garantisce analisi qualitative e quantitative ad alto livello di affidabilità.

Gli analizzatori di biogas Micro GC 990 sono soluzioni fidate per l'analisi di biogas. Vengono calibrate in fabbrica con prestazioni ottimali e spedite agli utenti complete di risultati dei test basati su un campione di controllo di fabbrica. Il campione di controllo viene spedito per una ri-verifica delle prestazioni dell'analizzatore presso la sede del cliente, insieme a un manuale per l'utente come guida alle operazioni.

Bibliografia

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

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 1 novembre 2019
5994-1376ITE

