

Analizador de biogás baseado no GC Agilent 990 Micro

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

Esta nota de aplicação apresenta um método para análise de biogás usando duas versões do analisador de biogás GC Agilent 990 Micro. O analisador de biogás GC 990 Micro destina-se à análise de biogás puro. O analisador de biogás GC 990 Micro estendido é adequado para a análise de amostras de biogás misturadas com outras correntes de hidrocarbonetos.

Introdução

O biogás é produzido pela decomposição bacteriana anaeróbica da matéria orgânica. As matérias-primas do biogás incluem diferentes tipos de matéria orgânica. Águas residuais, estrume, resíduos industriais orgânicos e culturas para energia são as matérias-primas mais comuns.

Os principais componentes do biogás são o metano e o dióxido de carbono. O metano é uma fonte valiosa de energia e possui uma ampla variedade de usos, e é por isso que o biogás é usado como fonte alternativa de energia. Para aumentar o valor calorífico do biogás, às vezes é necessário remover um pouco de dióxido de carbono ou misturá-lo com outras correntes de hidrocarbonetos. Além de metano, dióxido de carbono e alguns hidrocarbonetos, o biogás contém outros componentes gasosos de baixo percentual, incluindo monóxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio. Alguns componentes não contribuem para o conteúdo energético e outros são corrosivos e potencialmente venenosos. É importante conhecer a composição e concentração do biogás antes de adicioná-lo à grade.

O GC 990 Micro fornece uma análise de gás rápida e precisa. Acomoda até dois canais analíticos no gabinete básico para análise de gases. Dois gabinetes podem ser combinados para conter até quatro canais para análise de gases com composição complexa, como gás de refinaria e gás natural. Os analisadores de biogás GC Agilent 990 Micro evoluíram a partir da versão 490.¹ Eles tratam da análise de biogás com composição diferente. Os analisadores de biogás 990 são ajustados na fábrica e enviados aos clientes com método otimizado, resultados de testes de fábrica, amostras de verificação e um manual de operação.

Analizador de biogás

Existem dois tipos de analisadores baseados na plataforma GC 990 Micro para análise de biogás. O analisador de biogás GC 990 Micro é recomendado para análise de biogás puro. Ele consiste em dois canais analíticos. Um é um canal Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m para análises de gás permanente, monóxido de carbono e metano; o outro é um canal Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m para análises de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Ambos os canais estão equipados com uma opção de backflush para proteger a coluna analítica de componentes mais pesados e garantir o desempenho da coluna e a estabilidade do tempo de retenção a longo prazo. A opção de estabilidade do tempo de retenção (RTS) é uma configuração padrão no canal de backflush CP-Molesieve 5Å de 10 m do GC 990 Micro.

Para aumentar o valor calorífico do biogás, às vezes os fluxos de gás contendo hidrocarbonetos são misturados ao biogás puro. Nesses casos, o analisador de biogás GC 990 Micro estendido é a melhor opção para a análise da composição de biogás. O analisador estendido possui três canais: o canal 1 é um J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m com backflush, o canal 2 é um J&W CP-PoraPLOT U de 10 m com backflush e o canal 3 é um Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m, direto. Os canais 1 e 2 tratam da análise de gases permanentes, metano, CO, CO₂, H₂S e hidrocarbonetos leves, como etano e propano. O canal 3 é para a análise de hidrocarbonetos com um ponto de ebulição mais alto, de C₃ a C₉.

Parte experimental

As tabelas 1 e 2 mostram a configuração do analisador de biogás, bem como as condições típicas de análise dos vários canais.

Tabela 1. Configuração de canais dos analisadores de biogás GC Agilent 990 Micro.

	Analizador de biogás GC Agilent 990 Micro	Analizador de biogás GC Agilent 990 Micro estendido
Canal 1	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m, backflush, RTS	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m, backflush, RTS
Canal 2	Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m, backflush	Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m, backflush
Canal 3	NA	Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m, direto
Composição do biogás	Hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S	Hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S, hidrocarbonetos de C ₂ a C ₉

Tabela 2. Uma visão geral das condições analíticas típicas dos analisadores de biogás.

	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m, backflush, RTS	Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m, backflush	Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m, direto
Gás de arraste	Argônio	Hélio	Hélio
Pressão de entrada da coluna	200 kPa	150 kPa	175 kPa
Temperatura da coluna	80 °C	80 °C	70 °C
Tempo de injeção	40 ms	40 ms	40 ms
Tempo de backflush ¹	10 segundos	11,8 segundos	NA
Sinal de inversão	Sim	Não	Não
Temperatura da entrada e do injetor de amostra	110 °C	110 °C	110 °C

¹ O tempo de backflush é dependente do canal da coluna e deve ser ajustado para cada coluna.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra o cromatograma para análise de gás permanente no canal de backflush J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m. Para analisar o hidrogênio em toda a ampla faixa de concentração, o argônio é usado como gás de arraste. Existem grandes quantidades de dióxido de carbono no biogás devido ao seu processo de produção. O desempenho da coluna Molesieve 5Å é suscetível à umidade e ao dióxido de carbono. Para proteger a coluna Molesieve 5Å do CO₂ e da umidade, foi utilizada a opção de backflush. Ao definir o tempo adequado de backflush, hélio, neônio, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano e monóxido de carbono são eluídos na coluna analítica antes que a função de backflush (BF) seja iniciada. Com a comutação da válvula de BF, o fluxo de gás na pré-coluna é revertido para liberar a umidade, o dióxido de carbono e outros hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição para o vent. Além disso, existe uma opção de estabilidade do tempo de retenção (RTS) instalada entre o módulo de controle eletrônico dinâmico de gás e o módulo de coluna. O RTS funciona como um filtro para remover a umidade, o dióxido de carbono e os hidrocarbonetos do gás de arraste, o que é benéfico para a estabilidade do TR a longo prazo do canal Molesieve 5Å.

O canal J&W CP-PoraPLOT U de 10 m é usado para análise de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Para a mistura de biogás com fluxos de hidrocarbonetos, etano e propano também são analisados no canal PPU. A Figura 2 mostra a separação na linha de base de dióxido de carbono, etano, sulfeto de hidrogênio e propano. É feito o backflush de hidrocarbonetos maiores que C₃ para fora da pré-coluna para reduzir o tempo de análise, o que ajuda a gerar uma linha de base limpa para a

próxima corrida. O caminho do fluxo da amostra desde o injetor da amostra até a cabeça da pré-coluna é desativado através da técnica UltiMetal, exclusiva da Agilent. Ela reduz a adsorção de

sulfeto de hidrogênio e ajuda a melhorar o formato do pico, tornando a integração de picos mais fácil e precisa, resultando em melhor repetibilidade para a análise de sulfeto de hidrogênio.

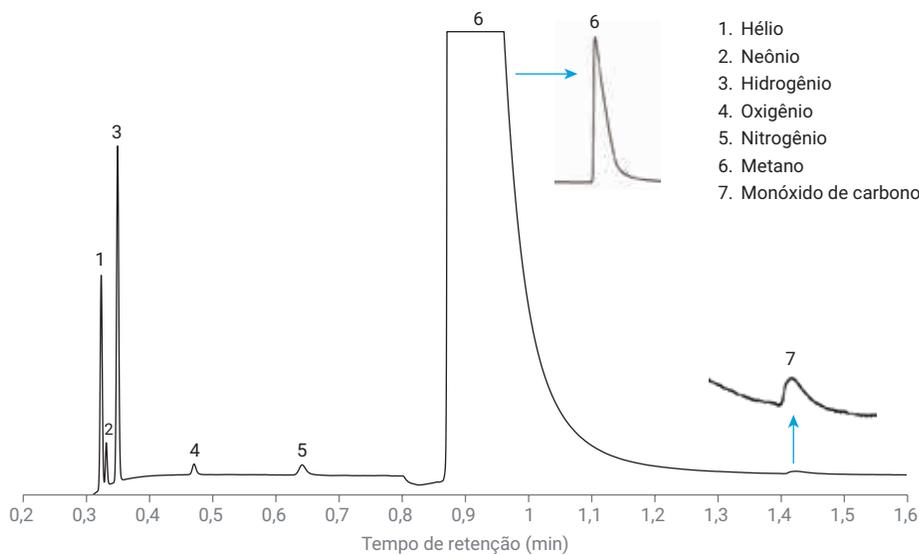


Figura 1. Cromatograma de gases permanentes no canal Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å.

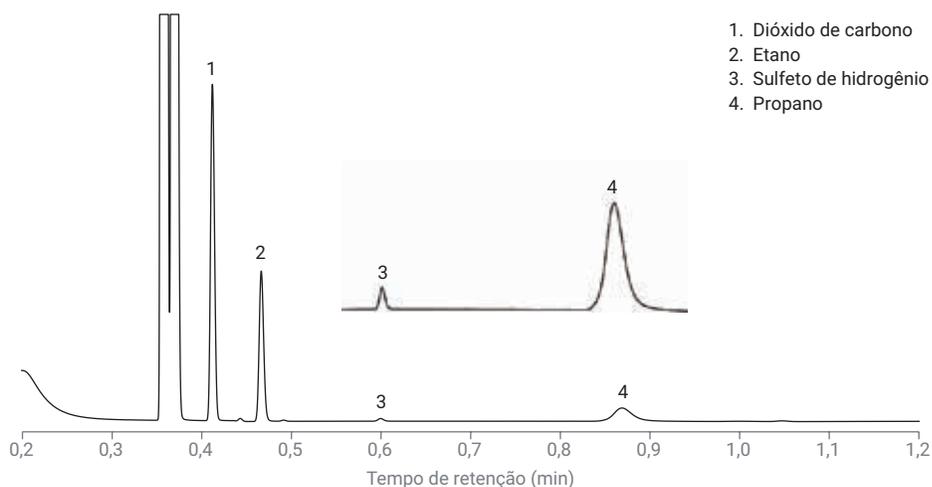


Figura 2. Cromatograma de dióxido de carbono, etano, sulfeto de hidrogênio e propano no canal de backflush Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m.

Os hidrocarbonetos com um ponto de ebulição mais alto, de propano a nonano, são analisados no canal J&W CP-Sil 5 CB de 6 m. Os cromatogramas nas Figuras 3 e 4 mostram uma boa separação dos componentes alvo. Esse canal ajuda a expandir a análise de biogás do biogás puro até sua mistura com gás natural ou gás liquefeito de petróleo.

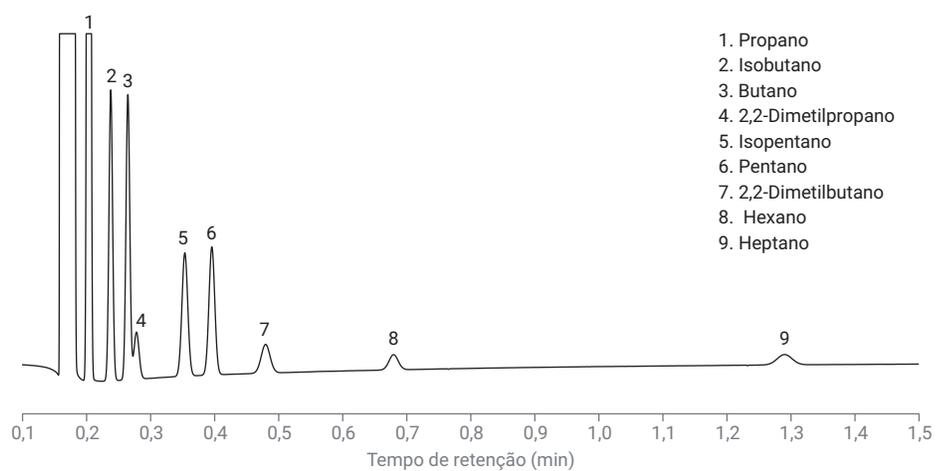


Figura 3. Cromatograma da mistura de hidrocarbonetos de propano a heptano no canal Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m.

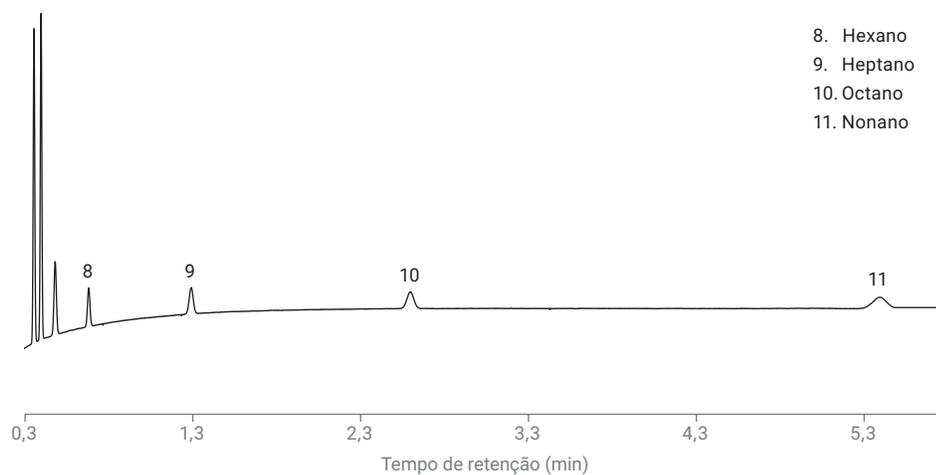


Figura 4. Cromatograma de octano e nonano no canal Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m.

A Tabela 3 mostra a repetibilidade da área e do tempo de retenção de uma amostra simulada de biogás analisada pela versão estendida do analisador de biogás. A repetibilidade do TR foi de 0,002% a 0,027%. A repetibilidade da área esteve entre 0,032% e 2,0%, principalmente dependendo da concentração do composto. Geralmente, quanto maior a concentração, melhor a repetibilidade quantitativa. Para os componentes com concentração maior que 1%, como metano, CO₂ e etano, é fácil obter uma repetibilidade de área menor que 0,5%. As concentrações de He, H₂, O₂ e N₂ na amostra de testes estão próximas uma da outra, entre 500 e 1.000 ppm. Usar o argônio como gás de arraste ajuda a aumentar drasticamente a resposta do H₂ e He, e é por isso que a repetibilidade da área foi melhor que O₂ e N₂. O excelente desempenho da precisão do TR e da repetibilidade da área na Tabela 3 são baseados no controle pneumático e térmico preciso do GC 990 Micro.

Tabela 3. Repetibilidade do TR e da área de uma amostra simulada de biogás analisada na versão estendida do analisador de biogás.

Compostos	TR (min)	% de RSD do TR	Área (mv × s)	RSD% da área	Canal de análise N°
Hélio	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Neônio	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Hidrogênio	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Oxigênio	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Nitrogênio	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Metano	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Monóxido de carbono	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Dióxido de carbono	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Etano	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Sulfeto de hidrogênio	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
Hexano	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Heptano	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Octano	2,596	0,017	0,129	1,066	3
Nonano	5,382	0,002	0,137	1,70	3

Conclusão

Existem dois tipos de analisadores GC Agilent 990 Micro disponíveis para análise de biogás. Um é para análise de biogás puro e é equipado com dois canais. A análise de gases permanentes e metano é realizada no canal J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m. O argônio é usado como gás de arraste para a medição de hidrogênio em toda a ampla faixa de concentração. A análise de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio é realizada no canal Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m. O caminho do fluxo da amostra inerte revestido garante um bom formato do pico de sulfeto de hidrogênio. Os canais J&W CP - Molesieve 5Å e CP-PoraPLOT U são configurados como opções de backflush para proteger a coluna analítica de contaminantes pesados, para uma melhor linha de base e um menor tempo de análise.

A versão estendida do analisador de biogás é configurada com três canais. Os canais 1 e 2 são os mesmos que os utilizados no analisador de biogás básico. O canal PPU resolve CO₂, H₂S, etano e propano. O canal 3 é um canal direto Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m. É para análise de hidrocarbonetos com um ponto de ebulição mais alto (geralmente até C₉). Este analisador estendido é adequado para a análise de biogás misturado com fluxos de hidrocarbonetos, como gás natural ou GLP.

O desempenho dos analisadores de biogás é demonstrado pela análise de uma amostra simulada de biogás. A excelente repetibilidade do tempo de retenção (0,002% a 0,027%) e da repetibilidade da área (0,032% a 2,0%) garantem análises qualitativas e quantitativas com alto nível de confiança.

Os analisadores de biogás GC 990 Micro são soluções confiáveis para a análise de biogás. Eles são ajustados na fábrica com desempenho ideal e enviados aos usuários com resultados de testes baseados em uma amostra de verificação de fábrica. A amostra de verificação será enviada para a verificação do desempenho do analisador no local, juntamente com um manual do usuário para orientação da operação do usuário.

Referência

1. Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5990-9508EN, **2011**.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 1 de novembro de 2019
5994-1376PTBR

