

Análisis rápido de gas natural con el analizador de gas natural del sistema micro-GC Agilent 990

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introducción

El gas natural es una mezcla de gas de hidrocarburos que se produce de forma natural, formado principalmente por metano, pero incluye de forma común cantidades variables de otros hidrocarburos como etano, propano, butano e isobutano, pentano e isopentano. A veces, junto con los hidrocarburos hay un pequeño porcentaje de dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno, sulfuro de hidrógeno (H_2S), o helio.

El gas natural es una fuente de energía, utilizada para calentar, cocinar y generar electricidad. También se puede usar como combustible para vehículos y como materia prima química para la fabricación de plástico y otros productos químicos importantes.

En la mayoría de las partes del mundo, el gas natural se comercializa por su contenido energético. La información precisa sobre la composición del gas natural puede ayudar a generar el valor calorífico unitario correcto, que es importante para el comercio de gas natural. El enfoque tradicional para el análisis de gas natural se basa principalmente en un GC de laboratorio regular con una configuración compleja de múltiples columnas y múltiples válvulas. Por lo general, se tarda de 6 a 20 minutos completar el análisis (dependiendo de la configuración y los compuestos de interés para analizar). En comparación con una plataforma GC tradicional, el sistema micro-GC Agilent 990 es mucho más pequeño y consume mucho menos gas portador y energía. Más importante aún, puede proporcionar un análisis de gas natural más rápido. El enfoque de análisis del micro-GC 990 para muestras de gases complejos es analizar parte de la muestra en diferentes canales, luego combinar y normalizar los resultados de los diferentes canales para proporcionar información completa sobre la muestra completa. Dado que cada canal solo se centra en un subconjunto de muestra, el método se optimiza fácilmente para una velocidad más rápida sin comprometer la resolución.

Este estudio demuestra cuatro tipos de analizadores de gas natural (NGA) basados en la plataforma micro-GC Agilent 990. Cada canal analítico en el analizador se selecciona para abarcar parte de los componentes del gas natural para el requisito de análisis específico. El método analítico cargado en el analizador se optimiza en la fábrica y se verifica mediante un estándar simulado de gas natural. Para mostrar la validez del método, todos los resultados de la prueba se reproducirán en la instalación del cliente.

Experimento

Tabla 1. Configuraciones de canales para los cuatro analizadores NGA.

Analizadores NGA	Analizador NGA A	Analizador NGA A ampliado	Analizador NGA B	Analizador NGA B ampliado
Opción G3599A	N.º 120	N.º 121	N.º 122	N.º 123
Canal 1	Canal recto HayeSep A de 40 cm	Canal con retroflujo HayeSep A de 40 cm	Canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m	Canal con retroflujo CP-Molesieve 5Å, de 10 m, con opción de estabilidad de tiempo de retención (RTS)
Canal 2	Canal recto CP-Sil 5CB de 6 m	Canal con retroflujo CP-Sil 5CB de 4 m	Canal recto CP-Sil 5CB de 6 m	Canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m
Canal 3		Canal recto CP-Sil 5CB de 8 m		Canal recto CP-Sil 5CB de 6 m
Análisis	Aire, CO ₂ Hidrocarburos C ₁ a C ₉	Aire, CO ₂ Hidrocarburos C ₁ a C ₁₂	Aire, CO ₂ Hidrocarburos C ₁ a C ₉ H ₂ S	Aire, CO ₂ Hidrocarburos C ₁ a C ₉ H ₂ S Gas permanente (O ₂ , N ₂ , He, H ₂)

Tabla 2. Composición de los estándares de gas utilizados para la prueba del analizador.

Compuesto	Concentración (mol%)
Gas natural simulado	
Nitrógeno	1,01 %
Oxígeno	0,02 %
Dióxido de carbono	5 %
Metano	Equilibrio
Etano	1,5 %
Propano	0,40 %
Isobutano	0,05 %
Butano	0,05 %
2,2-dimetilpropano	0,01 %
Isopentano	0,03 %
Pentano	0,03 %
2,2-dimetilbutano	0,01 %
Hexano	0,005 %
Heptano	0,005 %
Octano	0,005 %
N-nonano	0,005 %

Compuesto	Concentración (mol%)
Mezcla de hidrocarburos de C₆ hasta C₁₀ en helio	
Hexano	0,005 %
Heptano	0,005 %
Octano	0,005 %
N-nonano	0,005 %
Decano	0,005 %

Compuesto	Concentración (mol%)
He/Ne/H₂/O₂/N₂ en metano	
Helio	0,10 %
Neón	0,05 %
Hidrógeno	0,10 %
Oxígeno	0,05 %
Nitrógeno	0,10 %
Metano	Equilibrio

Tabla 3. Condiciones de cada canal para el análisis de muestras.

Tipo de canal	Temperatura de la columna (°C)	Presión de la columna (kPa)	Tiempo de retroflujo (s)	Gas portador
Canal recto HayeSep A de 40 cm	60	260	NA	Helio
Canal recto CP-Sil 5CB de 6 m	70	175	NA	Helio
Canal con retroflujo HayeSep A de 40 cm	90	340	150	Helio
Canal con retroflujo CP-Sil 5CB, de 4 m	60	150	11	Helio
Canal recto CP-Sil 5CB de 8 m	150	200	NA	Helio
Canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m	80	150	12	Helio
Canal con retroflujo CP-Molesieve 5Å 10 m (RTS)	80	200	8	Helio/argón

Analizadores NGA

Analizador NGA de dos canales (Figura 1A)

La entrada de la muestra se encuentra en la parte frontal del instrumento para facilitar el acceso. Las conexiones para el gas portador y el venteo de la columna/muestra se encuentran en la parte posterior del GC.

A través de la entrada de muestra, la muestra se extrae (en modo de bomba) o se empuja hacia dentro (en modo de flujo continuo) al loop de muestra. El puerto de entrada y su tubería de conexión a cada canal están desactivados por carácter inerte. Esto resulta útil en el análisis de componentes activos de bajo nivel como H_2S . El puerto de entrada se puede calentar a $110\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la condensación de la muestra.

Después de que la muestra purgue y llene el loop de muestra en el inyector, la válvula de inyección se encenderá y la muestra se inyectará en la columna analítica o precolumna (canal con retroflujo) para su análisis. La cantidad de muestra inyectada se controla mediante el tiempo de inyección. Generalmente, se usan de 20 a 100 ms para el tiempo de inyección dependiendo de la concentración de la muestra. Cuanto mayor sea el tiempo de inyección, mayor será la respuesta del TCD. Cada canal separa sus compuestos diana y genera un cromatograma. El tiempo de retención (TR) de cada pico se usa para la identificación del compuesto. La respuesta de pico se usa para el cálculo de concentración basado en la curva ESTD desarrollada en cada canal; La concentración final para cada componente en la muestra completa se calcula mediante la normalización de la concentración de todos los componentes cuantificados.

Versión ampliada del analizador NGA (Figura 1B)

La versión ampliada del analizador se configura con tres canales para el análisis de gas natural. Es la combinación de la cabina y la cabina de extensión de canales básicas, que pueden alojar hasta cuatro canales, controlados por una placa principal.

Se proporciona una pantalla táctil a color para una mejor usabilidad. Muestra la configuración del sistema y muestra el valor real y los puntos de ajuste de la presión y la temperatura en cada canal. Los usuarios pueden leer fácilmente la versión del firmware, la licencia del instrumento, la dirección IP y otras configuraciones de red. La información se puede mostrar en dos idiomas: inglés y chino. Es fácil cambiar el idioma a través de la pantalla táctil. Hay una barra de estado que muestra diferentes colores en la parte inferior de la pantalla táctil para mostrar el estado del instrumento. Además, hay una luz LED en el lado derecho del conjunto superior para indicar el estado del instrumento. Funciona como una señal de tráfico:

- Verde para sistema preparado en el valor programado
- Amarillo si no está preparado
- Rojo para error
- Verde intermitente para analizar



Figura 1A. Analizador NGA de dos canales. El círculo rojo indica la entrada de muestra.

La configuración del canal de cada analizador depende de la composición del gas natural o de los compuestos de interés. El canal tipo tamiz molecular es para análisis de gases permanentes, metano y monóxido de carbono. El tipo CP-PoraPLOT U es para el análisis de los compuestos H_2S y de C_1 hasta C_3 . El canal CP-Sil 5CB es para el análisis de hidrocarburos más pesados que C_2 .

La opción de retroflujo se utiliza para proteger la columna analítica. Por ejemplo, el CO_2 y la humedad se adsorben fácilmente en una columna Molesieve 5 \AA , lo que puede provocar un cambio de TR. Se tarda mucho tiempo acondicionar y recuperar la prestación de la columna. Si otros hidrocarburos entran en el canal del tamiz molecular, se eluirán después de mucho tiempo. Esto no solo alarga el tiempo de análisis sino que también aumenta el ruido de línea base. La opción de retroflujo puede ayudar a atrapar y eliminar la humedad, el CO_2 y los hidrocarburos ($>C_1$) para proteger la columna analítica Molesieve 5 \AA . Las columnas PoraPLOT U y HayeSep A también tiene opciones de retroflujo, que se utilizan para evitar que los hidrocarburos más pesados que C_3 entren en la columna analítica, para reducir el tiempo de análisis en los dos canales y para evitar la interferencia de componentes más pesados en el siguiente análisis.



Figura 1B. Analizador NGA de tres canales. El círculo rojo indica la entrada de muestra.

Analizador NGA A

Canal 1: Se uso un canal recto HayeSep A de 40 cm, para el análisis de aire, metano, CO₂, etano y propano.

Las Figuras 2A y 2B muestran cromatogramas de los cinco compuestos en este canal. Los cinco componentes específicos estaban bien resueltos. El análisis se completó en dos minutos.

Canal 2: Se usó un canal recto CP-Sil 5CB de 6 m, para el análisis de hidrocarburos de propano a *n*-nonano.

El hexano eluyó en 50 segundos y el octano eluyó en aproximadamente tres minutos. El *n*-nonano tarda aproximadamente cinco minutos en detectarse. Las Figuras 3A y 3B muestran cromatogramas de los componentes de C₃ hasta C₉. El propano se puede analizar en ambos canales como un componente puente.

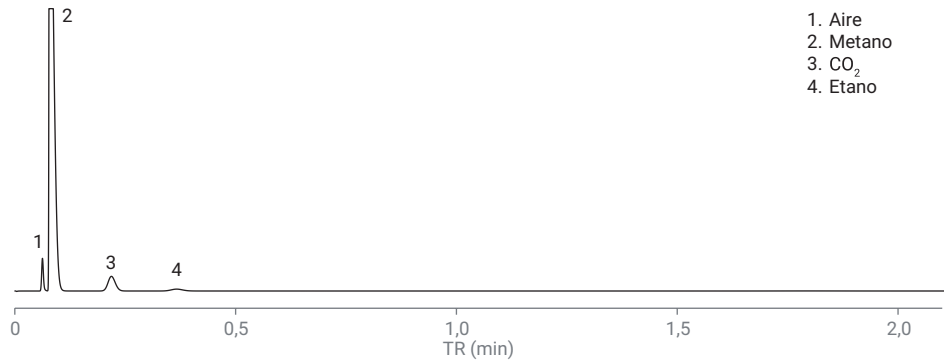


Figura 2A. Análisis de aire, CO₂, y C₁ a C₃ en el canal recto HayeSep A.

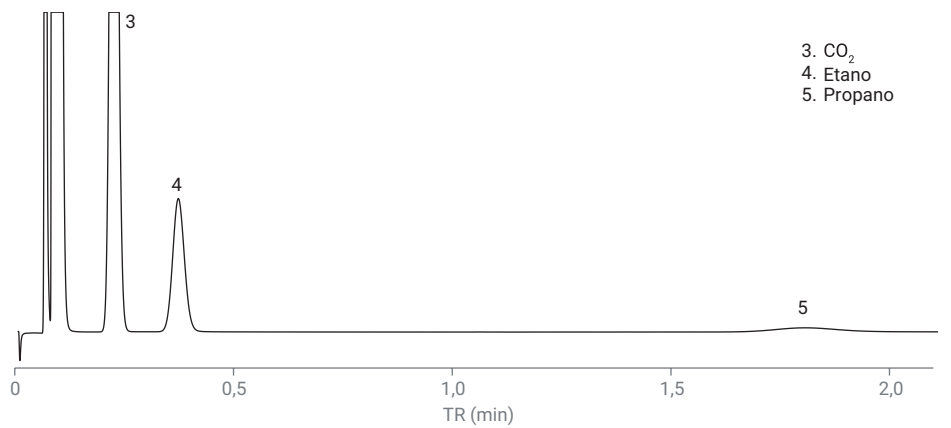


Figura 2B. Cromatograma ampliado para propano en el canal recto HayeSep A.

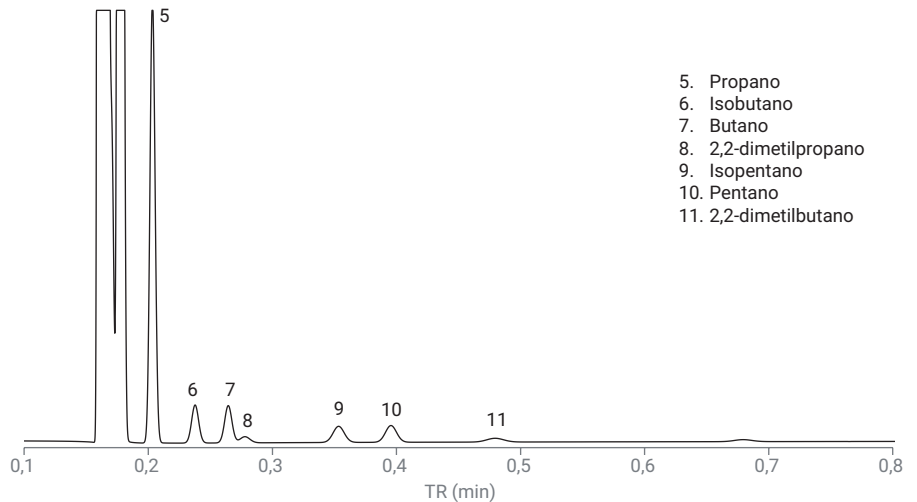


Figura 3A. C₃ a C₅ en el canal CP-Sil 5CB de 6 m.

Analizador NGA A ampliado

Canal 1: Se uso un canal con retroflujo HayeSep A de 40 cm, para el análisis de aire, metano, CO₂, etano y propano.

A los componentes más pesados (>C₃) se les aplica retroflujo antes de entrar al canal analítico, lo que garantiza que el análisis se pueda finalizar en un tiempo más corto sin esperar su elución tardía. Esto también ayuda a evitar su interferencia en el próximo análisis. La conexión de columna Hayesep A con opción de retroflujo es diferente a la de la opción recta, por lo que las condiciones analíticas optimizadas son diferentes entre las opciones de retroflujo y recta. Se utilizan presiones y temperaturas de columna más altas para una separación rápida con la opción de retroflujo HayeSep. Las Figuras 4A y 4B muestran los cromatogramas de NGA en el canal con retroflujo HayeSep A de 40 cm.

Canal 2: Un canal con retroflujo CP-Sil 5CB de 4 m para el análisis de hidrocarburos de C₃ hasta C₅.

A los componentes más pesados que C₅ se les aplica retroflujo a través de la precolumna hasta el puerto de venteo. El análisis se completó en 30 segundos. En la Figura 5 se muestra el cromatograma.

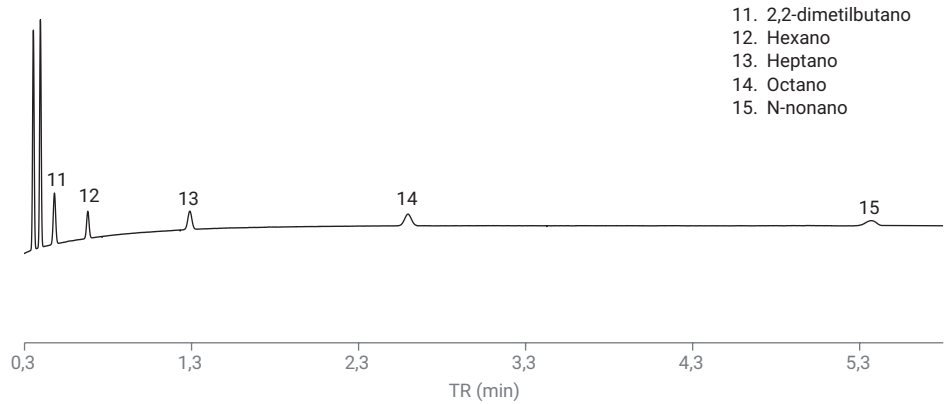


Figura 3B. C₆ a C₉ en el canal CP-Sil 5CB de 6 m.

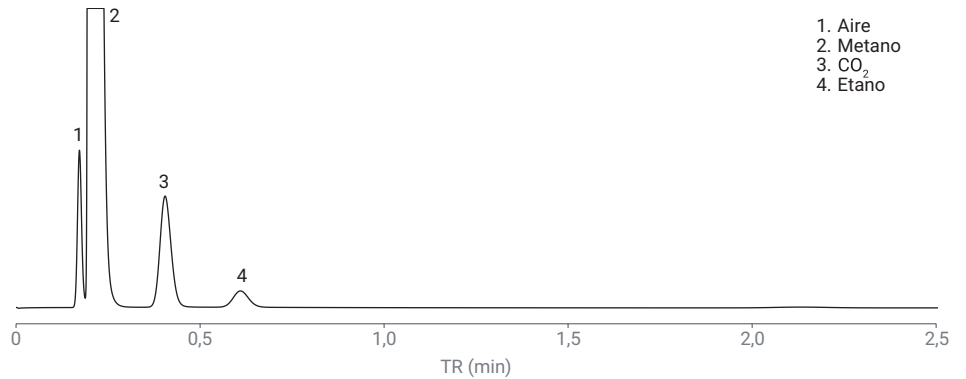


Figura 4A. Análisis de aire, CO₂, y C₁ a C₃ en el canal con retroflujo HayeSep A.

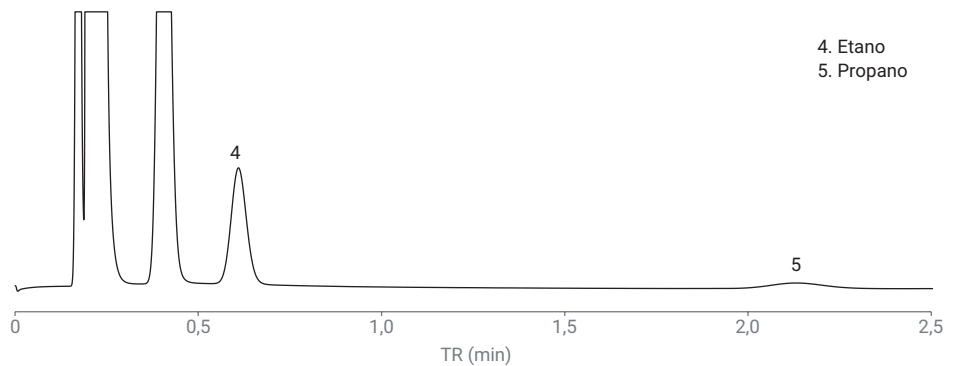


Figura 4B. Propano en el canal con retroflujo HayeSep A.

Canal 3: Un canal recto CP-Sil 5CB de 8 m de para el análisis de componentes de C₆ hasta C₆-más.

La Figura 6 muestra el cromatograma de los componentes de C₆ hasta C₁₀ en el canal recto 5CB de 8 m.

Los canales 2 y 3 en el analizador A ampliado no solo cumplen la función del canal 2 en el analizador A, sino que también amplían el rango de análisis de hidrocarburos hasta C₁₂ sin comprometer la velocidad. La función de retroflujo del canal CP-Sil 5CB de 4 m garantiza que los hidrocarburos de C₃ hasta C₅ se analizan en 30 segundos sin interferencia de componentes pesados. La alta temperatura de 150 °C en el canal 3 aceleró la elución de componentes C₆/C₆-más. Para obtener una buena separación de hexano y pentano a temperatura de columna alta, se usa una columna CP-Sil 5CB de 8 m. El cromatograma (Figura 6) mostró que el decano eluyó a aproximadamente 100 segundos en las condiciones optimizadas. Este resultado es el mismo que en nuestro trabajo anterior sobre los analizadores Agilent 490 NGA.¹

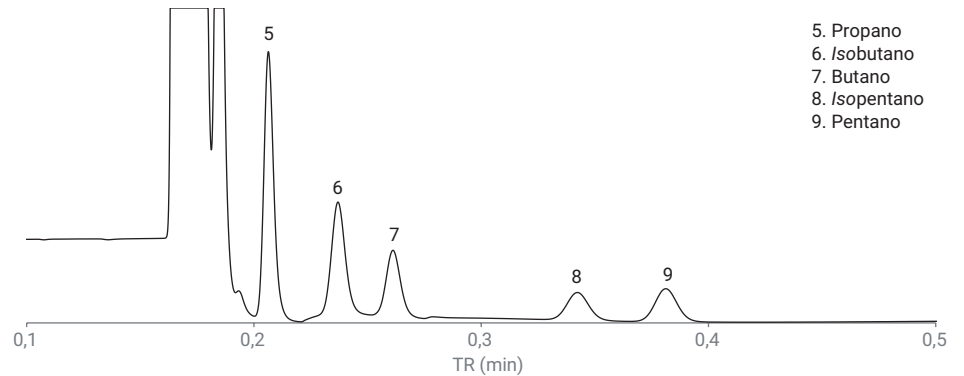


Figura 5. C₃ a C₅ en el canal con retroflujo CP-Sil 5CB de 4 m.

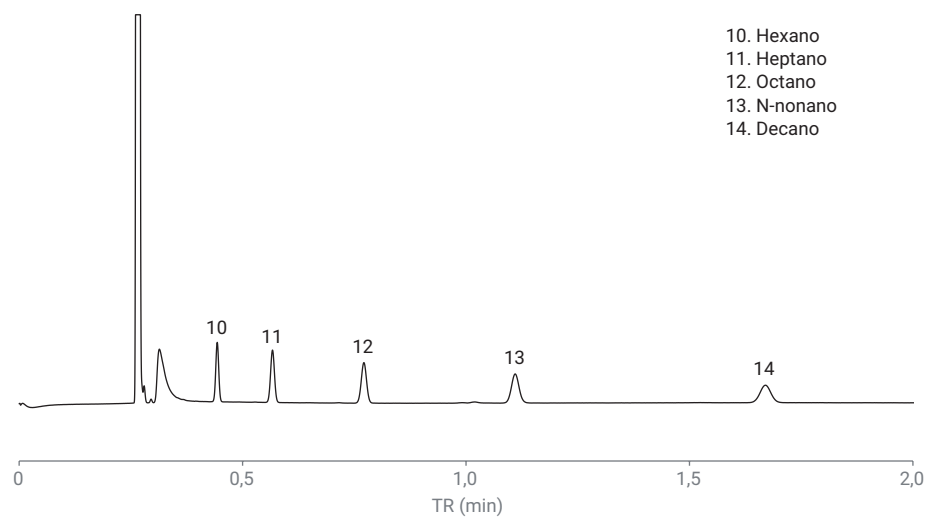


Figura 6. Mezcla de C₆ a C₁₀ en el canal CP-Sil 5CB de 8 m.

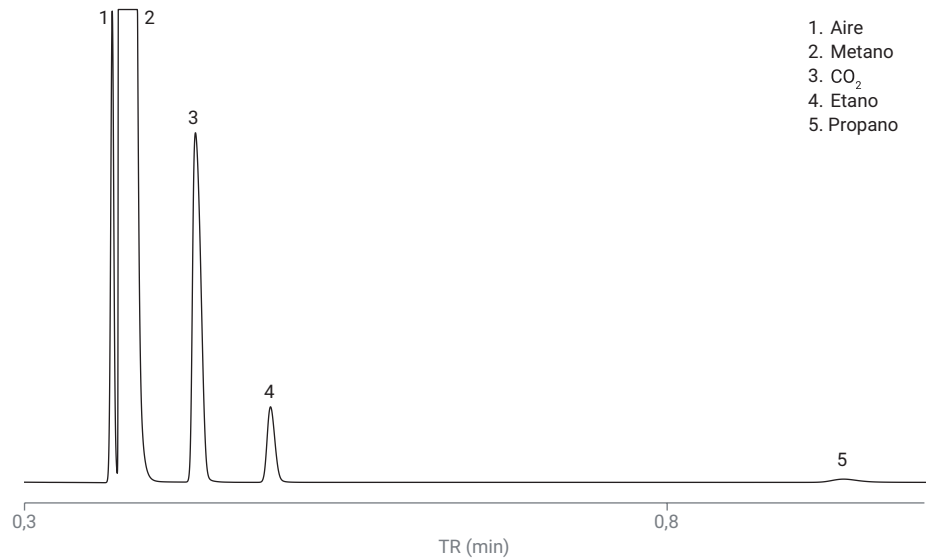
Analizador NGA B

Canal 1: Se uso un canal con retroflujo HayeSep A de 10 m, para el análisis de aire, metano, H₂S, etano y propano.

La medida de H₂S es importante debido a la especificación de calidad del gas, la naturaleza corrosiva de H₂S en el material de la tubería y los efectos de H₂S en equipos de uso. La columna CP-PoraPLOT U (PPU) es adecuada para el análisis de H₂S. El sistema micro-GC Agilent 990 aplica una técnica de desactivación patentada a su ruta de paso de muestras, que reduce la adsorción de compuestos activos, mejora su forma de pico y ayuda a lograr una mejor detectabilidad de los componentes activos. La Figura 7B muestra la buena forma de pico de H₂S en la columna PPU. H₂S, metano y aire están bien resueltos en este canal. El compuesto más pesado analizado en este canal es el propano. Si C₄ y los hidrocarburos más pesados se analizaron en un canal de PPU, se eluirían mucho más tarde, con colas de pico a la temperatura de la columna aplicada. Por eso se analizan en el canal CP-Sil 5CB.

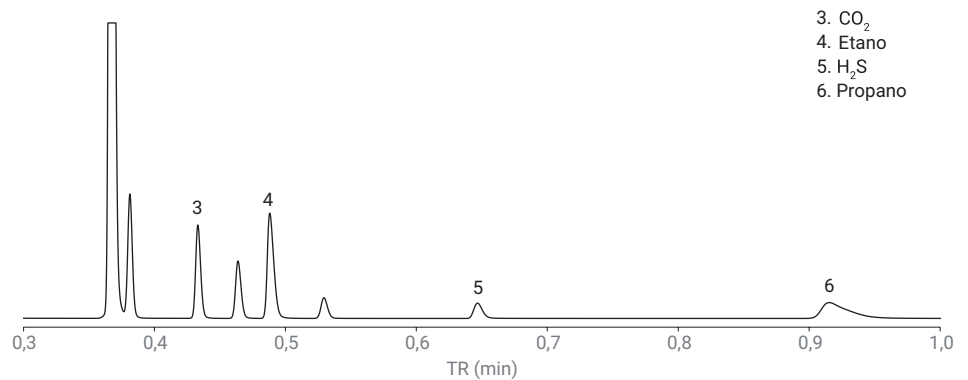
Canal 2: Se usó un canal recto CP-Sil 5CB de 6 m, para el análisis de propano a *n*-nonano.

Este canal es el mismo que el utilizado por el analizador NGA A. Para los cromatogramas, consulte las Figuras 3A y 3B.



1. Aire
2. Metano
3. CO₂
4. Etano
5. Propano

Figura 7A. Aire, CO₂ e hidrocarburos C₁ a C₃ en el canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m.



3. CO₂
4. Etano
5. H₂S
6. Propano

Figura 7B. Sulfuro de hidrógeno en el canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m.

Analizador NGA B ampliado

Canal 1: Un canal con retroflujo CP-Molesieve 5Å de 10 m.

Los gases permanentes en el gas natural, incluyendo helio, neón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metano, generalmente se analizan en columnas con fase estacionaria de tamiz molecular. En comparación con otros tipos de fase estacionaria, el canal Molesieve 5Å logra la separación en línea base de gases permanentes a temperatura ambiente o superior sin refrigerantes caros.

Tanto el argón como el helio pueden usarse como gas portador. El helio se usa generalmente para análisis de nitrógeno y oxígeno con buena respuesta del detector. El análisis de helio de baja concentración y de hidrógeno de rango completo generalmente usa argón como gas portador.

Las columnas de tamiz molecular son sensibles a la humedad y al CO₂. Es por eso que se coloca una opción de estabilidad de tiempo de retención (RTS) entre el módulo de control electrónico dinámico de gas (DEGC) y la columna analítica. Al funcionar como un filtro en línea, el RTS atrapa la humedad y el CO₂ antes de que el gas portador entre en la columna de tamiz molecular, lo que ayuda a garantizar la estabilidad a largo plazo del tiempo de retención de este canal.

Las Figuras 8A y 8B muestran los cromatogramas de gases permanentes en el canal Molesieve 5Å con helio y argón como gas portador. Al nivel de concentración probado (500 a 1.000 ppm), el helio y el hidrógeno son más fáciles de detectar con argón como gas portador.

Canal 2: Se usó un canal con retroflujo CP-PoraPLOT de 10 m, para el análisis de CO₂, H₂S, etano y propano.

Canal 3: Se usó un canal recto CP-Sil 5CB de 6 m, para el análisis de propano a *n*-nonano.

Los canales 2 y 3 del analizador B ampliado son idénticos a los dos canales utilizados por el analizador B. Para los cromatogramas, consulte las Figuras 7B, 3A y 3B.

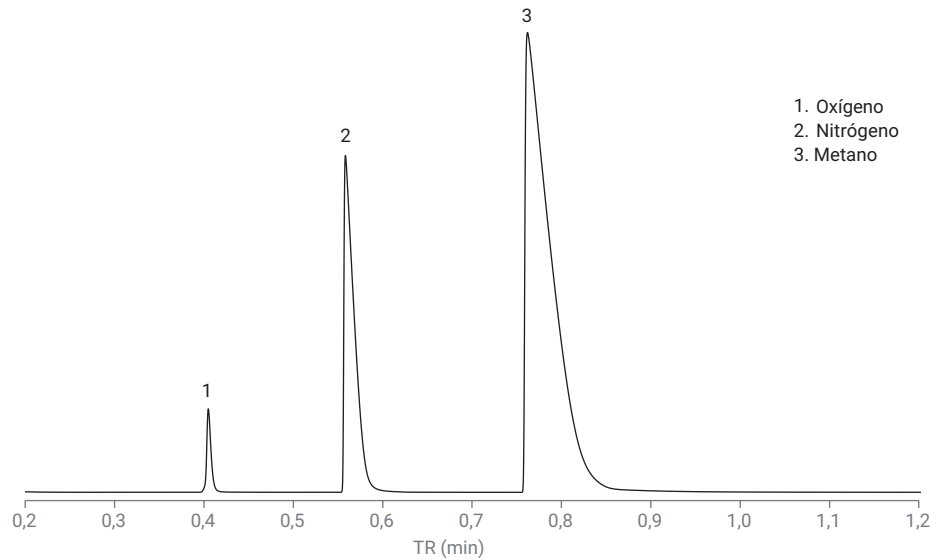


Figura 8A. Oxígeno, nitrógeno y metano en el canal con retroflujo CP-Molesieve 5 Å, con helio como gas portador.

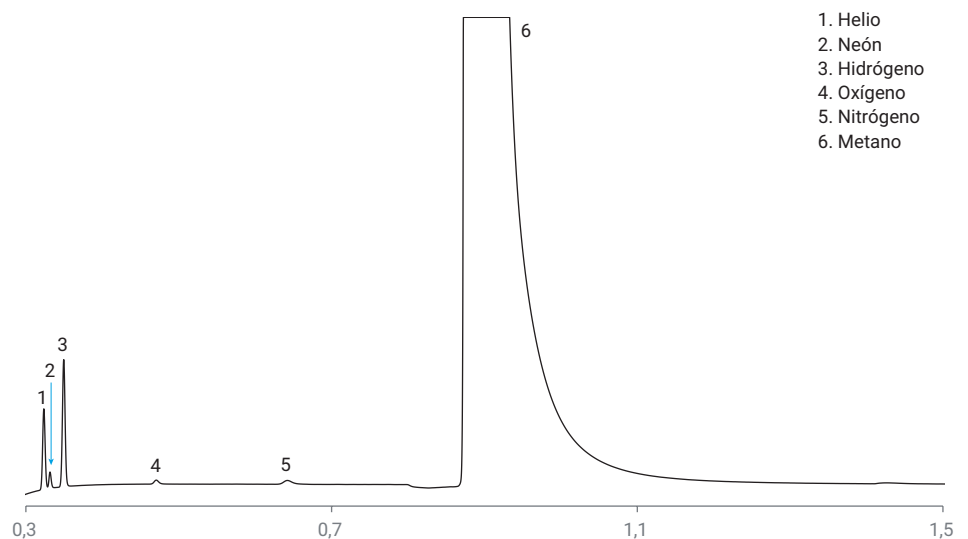


Figura 8B. Helio, neón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metano en el canal con retroflujo CP-Molesieve 5 Å, con helio como gas portador.

TR del analizador y reproducibilidad de respuesta

Para una cualificación correcta y una cuantificación precisa, la reproducibilidad del instrumento es importante. Las Tablas 4A y 4B muestran el TR del instrumento y la reproducibilidad del área de respuesta para el analizador A, el analizador B y B ampliado en 10 inyecciones. Para el analizador B y B ampliado, el % RSD del TR y el área se muestran en el canal CP-PoraPLOT U de 10 m y el canal de tamiz molecular. El resultado de reproducibilidad de los hidrocarburos C₄ a C₉ en el canal CP-Sil 5CB de 6 m fueron los mismos que en el canal 2 del analizador A, como se muestra en la Tabla 4A. La reproducibilidad del TR en los tres analizadores está por debajo del 0,1 %, y la reproducibilidad del área está en el rango de 0,1 al 2 %. Se contribuyó al excelente rendimiento de reproducibilidad con un control neumático y térmico de alta precisión y una detección TCD estable y sensible.

Tabla 4A. TR y reproducibilidad del área en el analizador A.

Compuesto	TR/min	% RSD del TR	Área (mv × s)	% RSD del área
Nitrógeno/oxígeno	0,063	0,081	10,73	0,09
Metano	0,079	0,074	426,69	0,04
Dióxido de carbono	0,219	0,022	19,89	0,02
Etano	0,366	0,014	4,12	0,05
Propano	0,203	0,004	6,685	0,02
Isobutano	0,238	0,002	0,787	0,03
Butano	0,264	0,003	0,813	0,03
2,2-dimetilpropano	0,278	0,005	0,169	0,12
Isopentano	0,353	0,002	0,538	0,22
Pentano	0,396	0,002	0,555	0,11
2,2-dimetilbutano	0,480	0,002	0,191	0,33
Hexano	0,679	0,003	0,106	1,0
Heptano	1,290	0,007	0,118	1,1
Octano	2,596	0,017	0,129	1,00
N-nonano	5,382	0,002	0,137	1,90

Tabla 4B. Reproducibilidad del TR y del área en el analizador con canal B/CP-PoraPLOT U y en el analizador B ampliado con canal CP-Molesieve 5Å.

Canal con retroflujo CP-PoraPLOT U de 10 m				
Compuesto	TR (min)	% RSD del TR	Área (mv × s)	% RSD del área
Nitrógeno/oxígeno	0,368	0,006	12,646	0,34
Metano	0,374	0,001	495,347	0,36
Dióxido de carbono	0,414	0,006	23,826	0,37
Etano	0,487	0,007	4,748	0,37
Propano	0,932	0,014	0,879	0,46
Canal con retroflujo CP-Molesieve 5 Å de 10 m				
Compuesto	TR (min)	% RSD del TR	Área (mv × s)	% RSD del área
Helio	0,308	0,006	1,28	0,04
Neón	0,316	0,006	0,231	0,22
Hidrógeno	0,333	0,006	2,137	0,06

Cálculo de propiedades físicas del gas natural

El valor económico del gas natural está determinado por varias propiedades físicas clave, que incluyen el valor calorífico, la compresibilidad, el índice de Wobbe, etc. Siguiendo los estándares internacionales, estas propiedades se calcularon a partir de la concentración de cada compuesto identificado en el gas natural y sus parámetros físico-químicos específicos. Agilent OpenLab CDS, OpenLab EZChrom y OpenLab ChemStation son opciones disponibles de sistemas de datos de cromatografía para que el analizador NGA recopile datos e identifique y cuantifique los componentes NGA. Los resultados de la cuantificación se envían al software EZReporter (Figura 9) para el cálculo de las propiedades físicas críticas. EZReport 4.0 cumple los requisitos de los métodos ASTM D3588, ASTM D2598, GPA 2172, GPA 2177, ISO 6976 e ISO 8973 para el cálculo relacionado con el análisis de gas natural. Los resultados del cálculo están disponibles para emisión de informes, monitorización, representación de tendencias y exportar a EZReport.

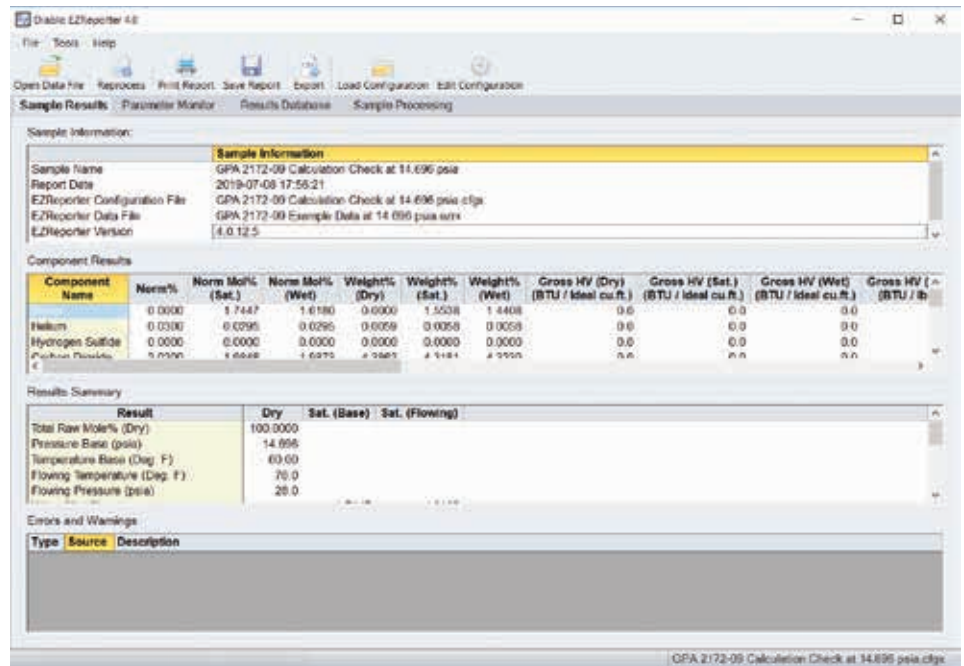


Figura 9. Cálculo basado en GPA 2172-09 mediante Diablo EZReport 4.0.

Conclusión

Este estudio demuestra cuatro tipos de analizadores de gas natural (NGA) basados en la plataforma micro-GC Agilent 990. La configuración del canal de cada analizador depende de la composición del flujo de gas natural diana. El analizador NGA A resuelve aire, metano, dióxido de carbono e hidrocarburos C_2 a C_6 en dos minutos. El análisis de compuestos más pesados, hasta C_9 , se puede finalizar en aproximadamente cinco minutos. Para abarcar el análisis general del gas natural con hidrocarburos pesados hasta C_{12} a alta velocidad, se utiliza un analizador NGA A ampliado equipado con tres canales. El analizador NGA B analiza muestras con una composición similar a las analizadas por el analizador NGA A pero con la capacidad adicional

de análisis de H_2S . El analizador NGA B ampliado puede abarcar el análisis de gases permanentes, H_2S y otros componentes generales del gas natural (hidrocarburos hasta C_9). Las opciones de retroflujo se utilizan para proteger la columna analítica de contaminantes más pesados y mantener cada ciclo libre de interferencias de compuestos pesados del ciclo anterior.

Se observa un excelente rendimiento del instrumento en TR y reproducibilidad de área, lo que garantiza resultados de cualificación y cuantificación con un elevado nivel de confianza.

Los analizadores NGA se pueden usar en el laboratorio, on-line, at-line y sobre el terreno. Son soluciones rápidas, portátiles y energéticamente eficientes para el análisis de gas natural (NGA).

Referencia

1. Fast Analysis of Natural Gas using the Agilent 490 Micro GC Natural Gas Analyzer, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-0275EN, **2011**.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 26 de septiembre de 2019
5994- 1040ES

