

# Análise rápida de gás natural usando o Analisador de gás natural GC Agilent 990 Micro

## Autor

Jie Zhang  
Agilent Technologies, Inc.

## Introdução

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos de ocorrência natural que consiste principalmente em metano, mas que geralmente inclui quantidades variáveis de outros hidrocarbonetos, como etano, propano, butano e isobutano, pentano e isopentano. Às vezes, existe uma pequena porcentagem de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrogênio, sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) ou hélio junto com os hidrocarbonetos.

O gás natural é uma fonte de energia, utilizado para aquecer, cozinhar e gerar eletricidade. Também pode ser usado como combustível para veículos e como matéria-prima química para a fabricação de plásticos e outros produtos químicos importantes.

Na maior parte do mundo, o gás natural é comercializado por seu conteúdo energético. Informações precisas sobre a composição do gás natural podem ajudar a gerar o valor calorífico unitário correto, o que é importante para o comércio de gás natural. A abordagem tradicional para a análise de gás natural é baseada principalmente em um laboratório de GC com uma configuração complexa de várias colunas e válvulas. Geralmente, leva de 6 a 20 minutos para concluir a análise (dependendo da configuração e dos compostos de interesse a serem analisados). Comparado a uma plataforma tradicional de GC, o sistema Agilent 990 Micro GC é muito menor e consome muito menos gás de arraste e energia. Mais importante, ele pode fornecer uma análise mais rápida do gás natural. A abordagem de análise do 990 Micro GC para amostras de gás complexas é analisar parte da amostra em diferentes canais, para depois combinar e normalizar os resultados dos diferentes canais e fornecer informações completas sobre a amostra inteira. Como cada canal se concentra apenas em um subconjunto de amostra, o método é facilmente otimizado para uma velocidade mais rápida sem comprometer a resolução.

Este estudo demonstra quatro tipos de analisadores de gás natural (NGA) baseados na plataforma do 990 Micro GC. Cada canal analítico no analisador é selecionado para abordar parte dos constituintes do gás natural para requisitos específicos de análise. O método analítico carregado no analisador é otimizado na fábrica e verificado por um padrão de gás natural simulado. Para mostrar a validade do método, todos os resultados do teste serão reproduzidos nas instalações do cliente.

## Parte experimental

**Tabela 1.** Configurações de canal para os quatro analisadores NGA.

Analisadores NGA	Analisador NGA A	Analisador NGA A estendido	Analisador NGA B	Analisador NGA B estendido
Opção G3599A	#120	#121	#122	#123
Canal 1	Canal de 40 cm HayeSep A, direto	Canal de 40 cm HayeSep A, com backflush	10 m CP-PoraPLOT U, com backflush	10 m CP-Molesieve 5Å, com backflush, opção de estabilidade do tempo de retenção (RTS)
Canal 2	6 m CP-Sil 5CB, direto	4 m CP-Sil 5CB, com backflush	6 m CP-Sil 5CB, direto	10 m CP-PoraPLOT U, com backflush
Canal 3		8 m CP-Sil 5CB, direto		6 m CP-Sil 5CB, direto
Análise	Ar, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos de C <sub>1</sub> a C <sub>9</sub>	Ar, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos de C <sub>1</sub> a C <sub>12</sub>	Ar, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos de C <sub>1</sub> a C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> S	Ar, CO <sub>2</sub> Hidrocarbonetos de C <sub>1</sub> a C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> S Gases permanentes (O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , He, H <sub>2</sub> )

**Tabela 2.** Composição dos padrões de gás utilizados para o teste do analisador.

Composto	Concentração (mol%)
<b>Gás natural simulado</b>	
Nitrogênio	1,01%
Oxigênio	0,02%
Dióxido de carbono	5%
Metano	Balanço
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%
Nonano	0,005%

Composto	Concentração (mol%)
<b>Mistura de hidrocarbonetos de C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> em hélio</b>	
Hexano	0,005%
Heptano	0,005%
Octano	0,005%
Nonano	0,005%
Decano	0,005%

Composto	Concentração (mol%)
<b>He/Ne/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em metano</b>	
Hélio	0,10%
Neônio	0,05%
Hidrogênio	0,10%
Oxigênio	0,05%
Nitrogênio	0,10%
Metano	Balanço

**Tabela 3.** Condições de cada canal para análise da amostra.

Tipo de canal	Temperatura da coluna (°C)	Pressão da coluna (KPa)	Tempo de backflush (s)	Gás de arraste
HayeSep A, 40 cm, direto	60	260	NA	Hélio
6 m, CP-Sil 5CB, direto	70	175	NA	Hélio
HayeSep A, 40 cm, com backflush	90	340	150	Hélio
4 m, CP-Sil 5CB, com backflush	60	150	11	Hélio
8 m, CP-Sil 5CB, direto	150	200	NA	Hélio
10 m, CP-PoraPLOT U, com backflush	80	150	12	Hélio
10 m, CP-Molesieve 5Å, com backflush (RTS)	80	200	8	Hélio/Argônio

## Analísadores NGA

### Analísador NGA de dois canais (Figura 1A)

O injetor da amostra está na frente do instrumento para facilitar o acesso. As conexões para o gás de arraste e a ventilação da coluna/amostra estão na parte traseira do GC.

Através do injetor da amostra, a amostra é extraída (no modo de bomba) ou empurrada (no modo de fluxo contínuo) para o loop de amostra. A porta do injetor e sua tubulação de conexão para cada canal são desativadas para ser inerte. Isso é útil na análise de componentes ativos de baixa concentração, como  $H_2S$ . A porta do injetor pode ser aquecida a  $110^\circ C$  para evitar a condensação da amostra.

Depois que a amostra purga e preenche o loop de amostra no injetor, a válvula de injeção é acionada e a amostra é injetada na coluna analítica ou na pré-coluna (canal de backflush) para análise. A quantidade de amostra injetada é controlada pelo tempo de injeção. Geralmente, são necessários 20 a 100 ms para o tempo de injeção, dependendo da concentração da amostra. Quanto maior for o tempo de injeção, maior será a resposta do TCD. Cada canal separa seus compostos-alvo e gera um cromatograma. O tempo de retenção (TR) de cada pico é usado para identificação de compostos. A resposta do pico é usada para o cálculo da concentração com base na curva ESTD desenvolvida em cada canal; a concentração final para cada componente em toda a amostra é calculada pela normalização da concentração de todos os componentes quantificados.

### Versão estendida do analisador NGA (Figura 1B)

A versão estendida do analisador acomoda três canais para análise de gás natural. É a combinação do compartimento básico e do compartimento de extensão de canal, que pode acomodar até quatro canais, controlados por uma placa principal.

A tela de toque colorida é fornecida para uma melhor usabilidade. Ela mostra a configuração de sistema e exibe o valor real e os pontos de ajuste da pressão e da temperatura em cada canal. Os usuários podem ler facilmente a versão do firmware, a licença do instrumento, o endereço IP e outras configurações de rede. As informações podem ser exibidas em dois idiomas: inglês e chinês. É fácil mudar o idioma na tela de toque. Há uma barra de status exibindo cores diferentes na parte inferior da tela de toque para mostrar o status do instrumento. Além disso, há uma luz LED no lado direito superior do acessório para indicar o status do instrumento. Funciona como um sinal de trânsito:

- Verde quando o sistema está pronto nos pontos de ajuste
- Amarelo quando não está pronto
- Vermelho quando houver erro
- Verde piscando quando está em análise

A configuração do canal de cada analisador depende da composição do gás natural ou dos compostos de interesse. O canal do tipo peneira molecular é para análise de gases permanentes, metano e monóxido de carbono. O canal CP-PoraPLOT U é para análise de  $H_2S$  e dos compostos de  $C_1$  a  $C_3$ . O canal CP-Sil 5CB é para análise de hidrocarbonetos mais pesados que  $C_2$ .

A opção de backflush é usada para proteger a coluna analítica. Por exemplo,  $CO_2$  e umidade são facilmente adsorvidos em uma coluna Molesieve  $5\text{\AA}$ , o que pode resultar na alteração do TR. Leva muito tempo para condicionar e recuperar o desempenho da coluna. Se outros hidrocarbonetos entrarem no canal da peneira molecular, eles serão eluídos após um longo período de tempo. Isso não apenas aumenta o tempo de análise, mas também aumenta o ruído na linha de base. A opção de backflush pode ajudar a capturar e eliminar a umidade,  $CO_2$  e hidrocarbonetos ( $>C_1$ ) para proteger a coluna analítica Molesieve  $5\text{\AA}$ . As colunas PoraPLOT U e HayeSep A também possuem opções de backflush, que são usadas para impedir a entrada de hidrocarbonetos mais pesados que  $C_3$  na coluna analítica, reduzir o tempo de análise nos dois canais e evitar a interferência de componentes mais pesados na próxima corrida.



Figura 1A. Analísador NGA de dois canais. O círculo vermelho indica o injetor da amostra.



Figura 1B. Analísador NGA de três canais. O círculo vermelho indica o injetor da amostra.

## Analizador NGA A

**Canal 1:** Canal direto de 40 cm, HayeSep A, para análise de ar, metano, CO<sub>2</sub>, etano e propano.

As Figuras 2A e 2B mostram os cromatogramas dos cinco compostos neste canal. Os cinco componentes visados foram bem resolvidos. A análise foi concluída em dois minutos.

**Canal 2:** Um canal direto de 6 m, CP-Sil 5CB, para análise de hidrocarbonetos de propano a nonano.

O hexano eluiu dentro de 50 segundos e o octano eluiu em aproximadamente três minutos. Nonano leva aproximadamente cinco minutos para ser detectado.

As Figuras 3A e 3B mostram os cromatogramas dos componentes C<sub>3</sub> a C<sub>9</sub>. O propano pode ser analisado em ambos os canais como um componente de ponte.

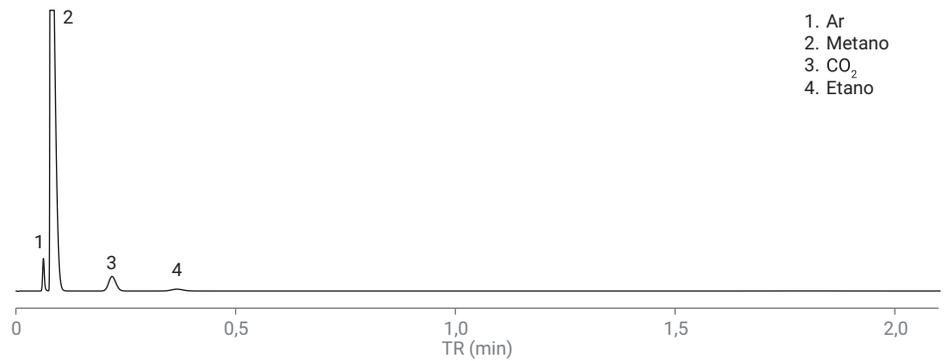


Figura 2A. Análise de ar, CO<sub>2</sub> e C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> no canal direto HayeSep A.

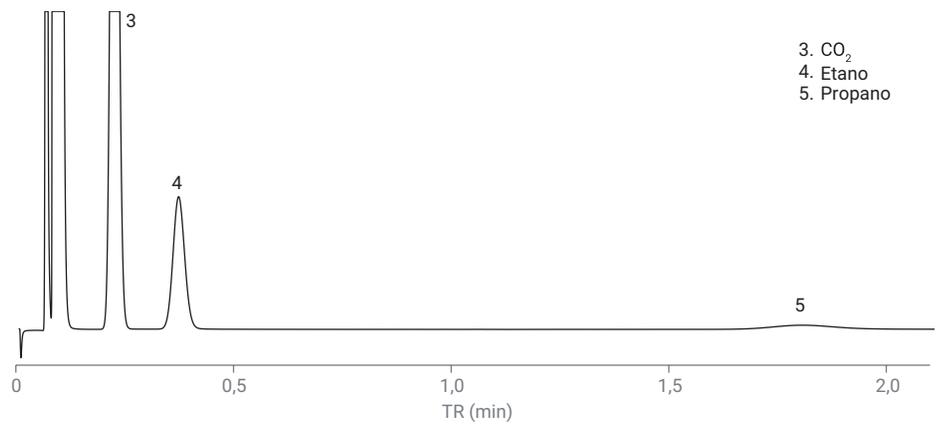


Figura 2B. Cromatograma ampliado para o propano no canal direto HayeSep A.

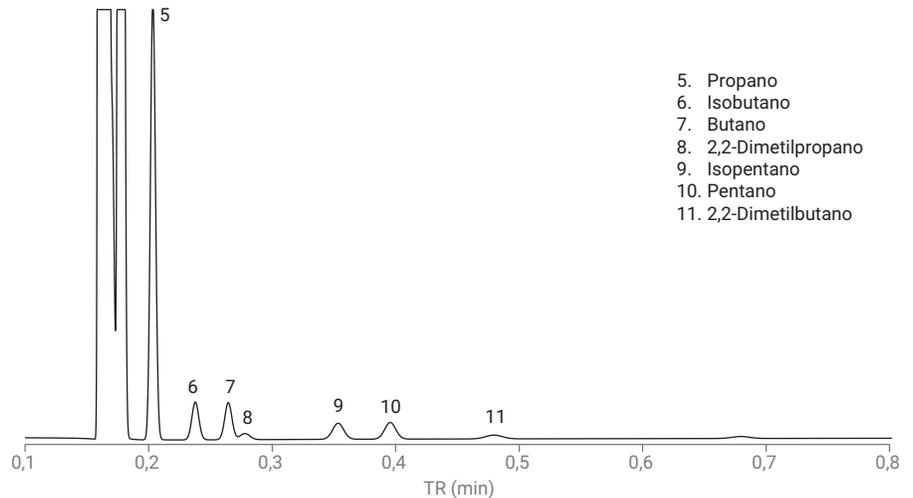


Figura 3A. C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> no canal de 6 m CP-Sil 5CB.

## Analizador NGA A estendido

**Canal 1:** Canal de 40 cm com backflush, HayeSep A, para análise de ar, metano, CO<sub>2</sub>, etano e propano.

É feito backflush nos componentes mais pesados (>C<sub>3</sub>) antes de entrarem no canal analítico, garantindo que a análise possa ser concluída em um tempo mais curto, sem esperar pela sua eluição tardia. Isso também ajuda a evitar sua interferência na próxima corrida.

A conexão da coluna HayeSep A na opção de backflush é diferente da opção direta, portanto as condições analíticas otimizadas são diferentes entre as opções backflush e direta. São usadas uma pressão e uma temperatura da coluna mais altas para uma separação rápida com a opção de backflush na HayeSep. As Figuras 4A e 4B mostram os cromatogramas de NGA no canal de backflush HayeSep A de 40 cm.

**Canal 2:** Canal de 4 m com backflush, CP-Sil 5CB, para análise de hidrocarbonetos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub>.

Foi feito backflush nos componentes mais pesados que C<sub>5</sub> através da pré-coluna até a porta de ventilação. A análise foi concluída em 30 segundos. A Figura 5 mostra o cromatograma.

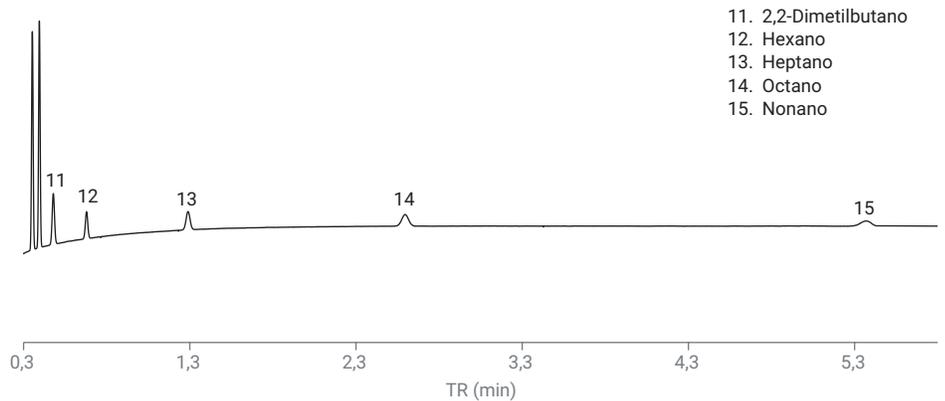


Figura 3B. C<sub>6</sub> a C<sub>9</sub> no canal de 6 m CP-Sil 5CB.

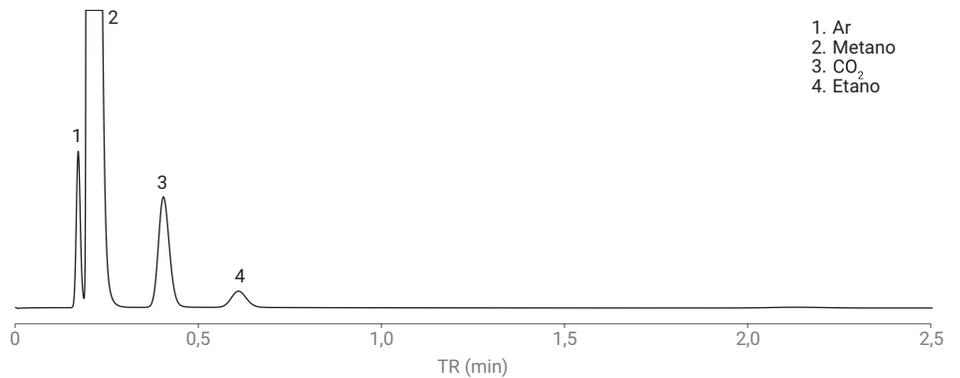


Figura 4A. Ar, CO<sub>2</sub> e C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> no canal de backflush HayeSep A.

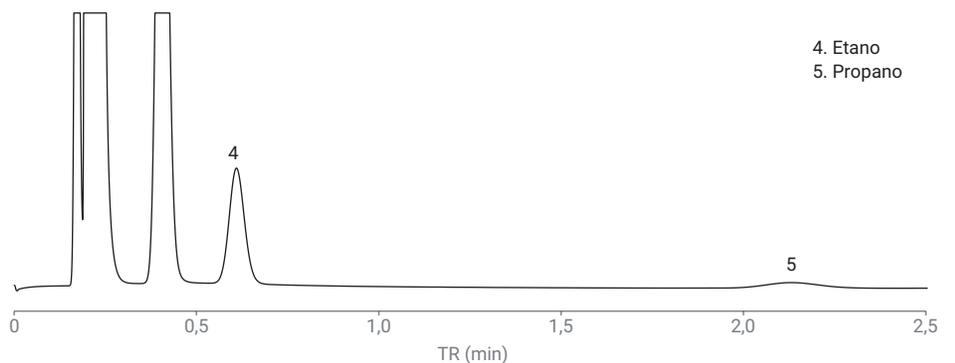
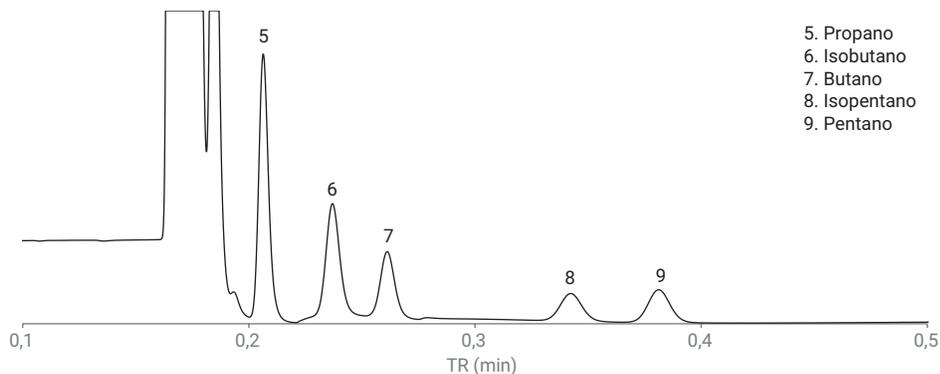


Figura 4B. Propano no canal de backflush HayeSep A.

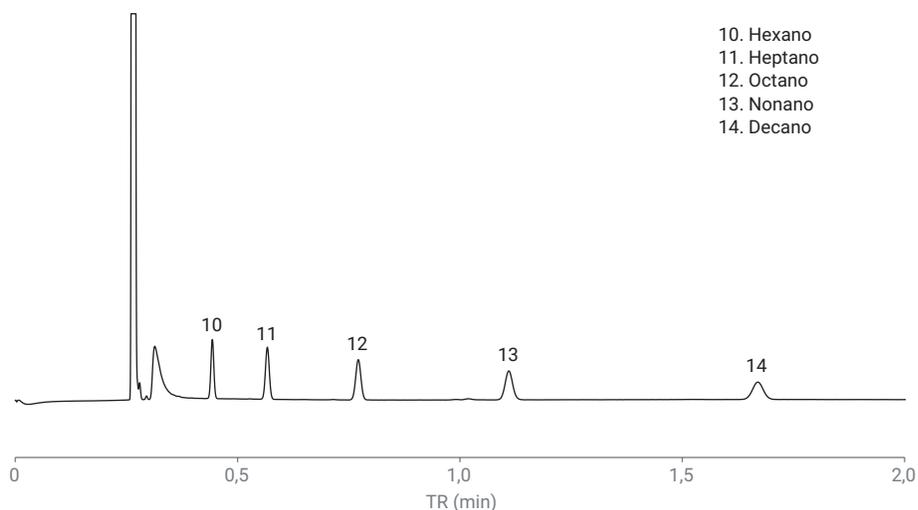
**Canal 3:** Canal direto de 8 m, CP-Sil 5CB, para análise de componentes de C<sub>6</sub> a C<sub>6</sub>-plus.

A Figura 6 mostra o cromatograma dos componentes C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> no o canal de 8 m direto 5CB.

Os canais 2 e 3 no analisador A estendido não apenas cumprem a função do canal 2 no analisador A, mas também estendem a faixa de análise de hidrocarbonetos até C<sub>12</sub> sem comprometer a velocidade. A função de backflush do canal de 4 m CP-Sil 5CB garante que os hidrocarbonetos C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> sejam analisados em 30 segundos sem interferência de componentes pesados. A alta temperatura de 150°C no canal 3 acelerou a eluição dos componentes C<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>-mais. Para obter uma boa separação de hexano e pentano em alta temperatura da coluna, foi usada uma coluna de 8 m CP-Sil 5CB. O cromatograma (Figura 6) mostrou que o decano eluiu em aproximadamente 100 segundos nas condições otimizadas. Esse resultado é o mesmo que em nosso trabalho anterior sobre os analisadores NGA Agilent 490.<sup>1</sup>



**Figura 5.** C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> no canal de backflush de 4 m CP-Sil 5CB.



**Figura 6.** Mistura de C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> no canal de 8 m CP-Sil 5CB.

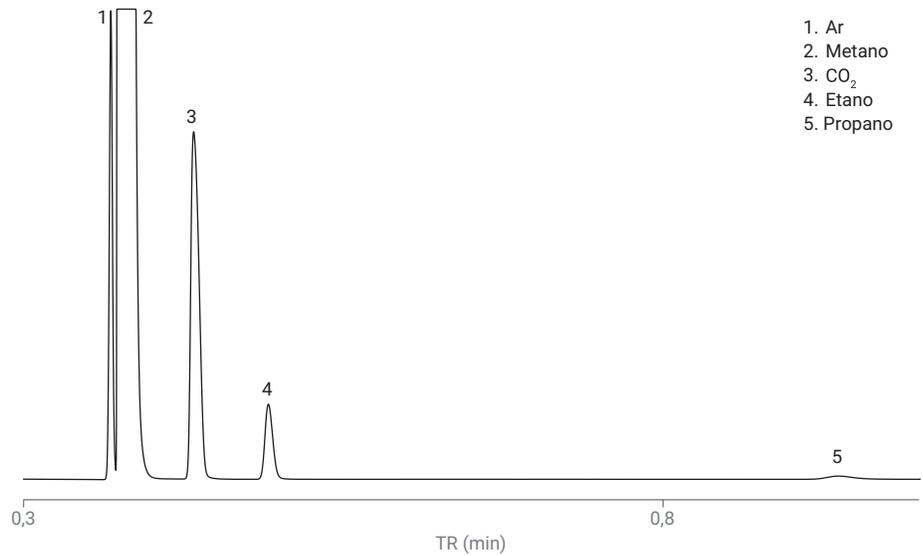
## Analizador NGA B

**Canal 1:** Canal de 10 m com backflush, CP- PoraPLOT U, para análise de ar, metano, H<sub>2</sub>S, etano e propano.

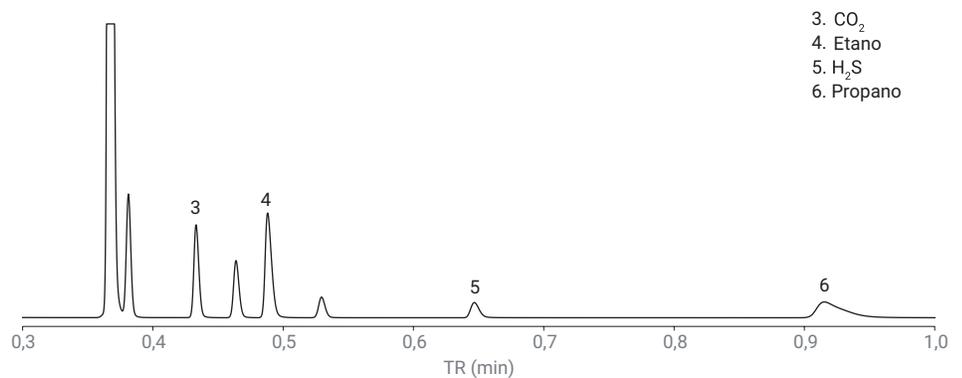
A medição do H<sub>2</sub>S é importante devido à especificação da qualidade do gás, à natureza corrosiva do H<sub>2</sub>S no material da tubulação e aos efeitos do H<sub>2</sub>S no equipamento de utilização. A coluna CP-PoraPLOT U (PPU) é adequada para análise de H<sub>2</sub>S. O GC 990 Micro aplica uma técnica de desativação exclusiva ao seu caminho do fluxo da amostra, o que reduz a adsorção de compostos ativos, melhora o formato do pico e ajuda a obter uma melhor detectabilidade dos componentes ativos. A Figura 7B mostra o bom formato de pico de H<sub>2</sub>S na coluna PPU. H<sub>2</sub>S, metano e ar são bem resolvidos neste canal. O composto mais pesado analisado neste canal é o propano. Se C<sub>4</sub> e hidrocarbonetos mais pesados fossem analisados em um canal de PPU eles eluiriam muito mais tarde e apresentariam caudas de pico na temperatura da coluna aplicada. É por isso que eles são analisados no canal CP-Sil 5CB.

**Canal 2:** Canal direto de 6 m, CP-Sil 5CB, para análise de hidrocarbonetos de propano a nonano.

Este canal é o mesmo que o utilizado pelo analisador NGA A. Para cromatogramas, consulte as Figuras 3A e 3B.



**Figura 7A.** Ar, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> no canal de backflush de 10 m CP-PoraPLOT U.



**Figura 7B.** Sulfeto de hidrogênio no canal de backflush de 10 m CP-PoraPLOT U.

## Analizador NGA B estendido

**Canal 1:** Canal de backflush CP-MoleSieve 5Å de 10 m.

Os gases permanentes no gás natural, incluindo hélio, neônio, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e metano são geralmente analisados em colunas com fase estacionária de peneira molecular. Comparado com outros tipos de fase estacionária, o MoleSieve 5Å alcança a separação na linha de base de gases permanentes à temperatura ambiente ou acima dela sem refrigerantes caros.

Tanto argônio como hélio podem ser usados como gás de arraste. O hélio é geralmente usado para análises de nitrogênio e oxigênio com boa resposta do detector. A análise de hélio de baixa concentração e de hidrogênio com grande faixa de concentração normalmente usa argônio como gás de arraste.

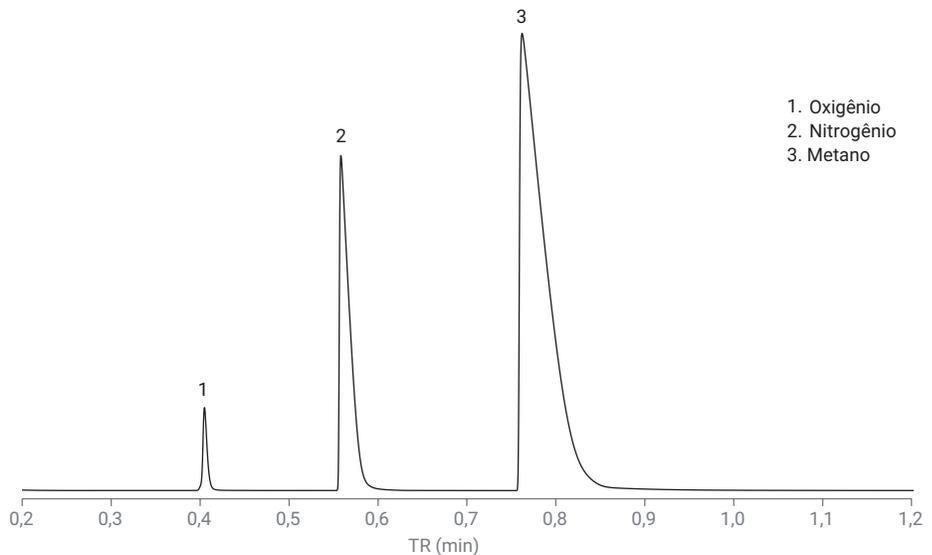
As colunas de peneira molecular são sensíveis à umidade e  $\text{CO}_2$ . É por isso que uma opção de estabilidade do tempo de retenção (RTS) é colocada entre o módulo de controle eletrônico dinâmico de gás (DEGC) e a coluna analítica. Funcionando como um filtro em linha, o RTS captura a umidade e o  $\text{CO}_2$  antes que o gás de arraste entre na coluna da peneira molecular, o que ajuda a garantir a estabilidade a longo prazo do tempo de retenção desse canal.

As Figuras 8A e 8B mostram os cromatogramas de gases permanentes no canal MoleSieve 5Å com hélio e argônio como gás de arraste. No nível de concentração testado (500 a 1.000 ppm), o hélio e o hidrogênio são mais fáceis de detectar com argônio como gás de arraste.

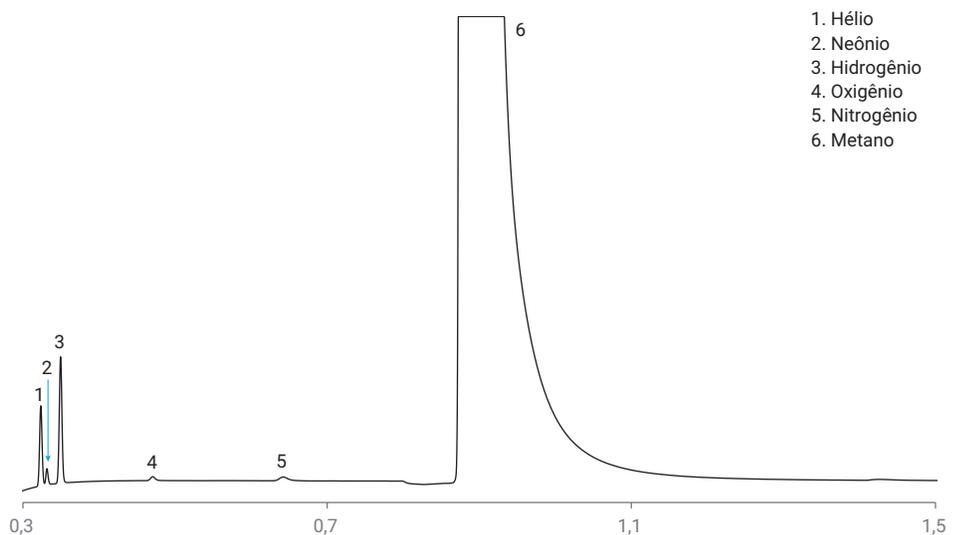
**Canal 2:** Canal de 10 m, CP-PoraPLOT U, com backflush para análise de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etano e propano.

**Canal 3:** Canal direto de 6 m, CP-Sil 5CB, para análise de hidrocarbonetos de propano a nonano.

Os canais 2 e 3 do analisador B estendido são idênticos aos dois canais usados pelo analisador B. Para cromatogramas, consulte as Figuras 7B, 3A e 3B.



**Figura 8A.** Oxigênio, nitrogênio e metano no canal de backflush CP-MoleSieve 5 Å, com hélio como gás de arraste.



**Figura 8B.** Hélio, neônio, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e metano no canal de backflush CP-MoleSieve 5 Å, com argônio como gás de arraste.

## Repetibilidade do TR e da resposta do analisador

Para uma qualificação correta e uma quantificação precisa, a repetibilidade do instrumento é importante. As tabelas 4A e 4B mostram a repetibilidade do TR e da área de resposta do instrumento para o analisador A, analisador B e B estendido em 10 injeções. Para o analisador B e B estendido, o RSD% do TR e da área são mostrados no canal de peneira molecular CP-PoraPLOT U de 10 m. O resultado da repetibilidade dos hidrocarbonetos C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> no canal CP-Sil 5CB de 6 m foi o mesmo do canal 2 do analisador A, conforme mostrado na Tabela 4A. A repetibilidade do TR nos três analisadores está abaixo de 0,1% e a repetibilidade da área está na faixa de 0,1 a 2%. O excelente desempenho de repetibilidade foi contribuído pelo controle pneumático e térmico de alta precisão e pela detecção estável e sensível do TCD.

**Tabela 4A.** Repetibilidade do TR e da área no analisador A.

Composto	TR/min	% de RSD do TR	Área (mv × s)	RSD% da área
Nitrogênio/oxigênio	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-Dimetil-propano	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-Dimetil-butano	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
Nonano	5,382	0,002	0,137	1,90

**Tabela 4B.** Repetibilidade do TR e da área no canal do analisador B/CP-PoraPLOT U e no canal estendido do analisador B/CP-Molesieve 5Å.

10 m CP-PoraPLOT U, com backflush				
Composto	TR (min)	% de RSD do TR	Área (mv × s)	RSD% da área
Nitrogênio/oxigênio	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
10m, CP-Molesieve 5Å, com backflush				
Composto	TR (min)	% de RSD do TR	Área (mv × s)	RSD% da área
Hélio	0,308	0,006	1,28	0,04
Neônio	0,316	0,006	0,231	0,22
Hidrogênio	0,333	0,006	2,137	0,06

## Cálculo das propriedades físicas do gás natural

O valor econômico do gás natural é determinado por várias propriedades físicas essenciais, incluindo poder calorífico, compressibilidade, índice de Wobbe e assim por diante.

Seguindo padrões internacionais, essas propriedades foram calculadas a partir da concentração de cada composto identificado no gás natural e de seus parâmetros físico-químicos específicos. Agilent OpenLab CDS, OpenLab EZChrom e OpenLab ChemStation são opções disponíveis de sistemas de dados de cromatografia para o analisador NGA, para coletar dados e identificar e quantificar os constituintes do NGA. Os resultados da quantificação são fornecidos ao software EZReporter (Figura 9) para o cálculo das propriedades físicas essenciais. EZReport 4.0 segue a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) D3588, Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) D2598, GPA 2172, GPA 2177, ISO 6976 e ISO 8973 para cálculos relacionados à análise de gás natural. Os resultados do cálculo estão disponíveis para geração de relatórios, monitoramento, plotagem de tendências e exportação no EZReport.

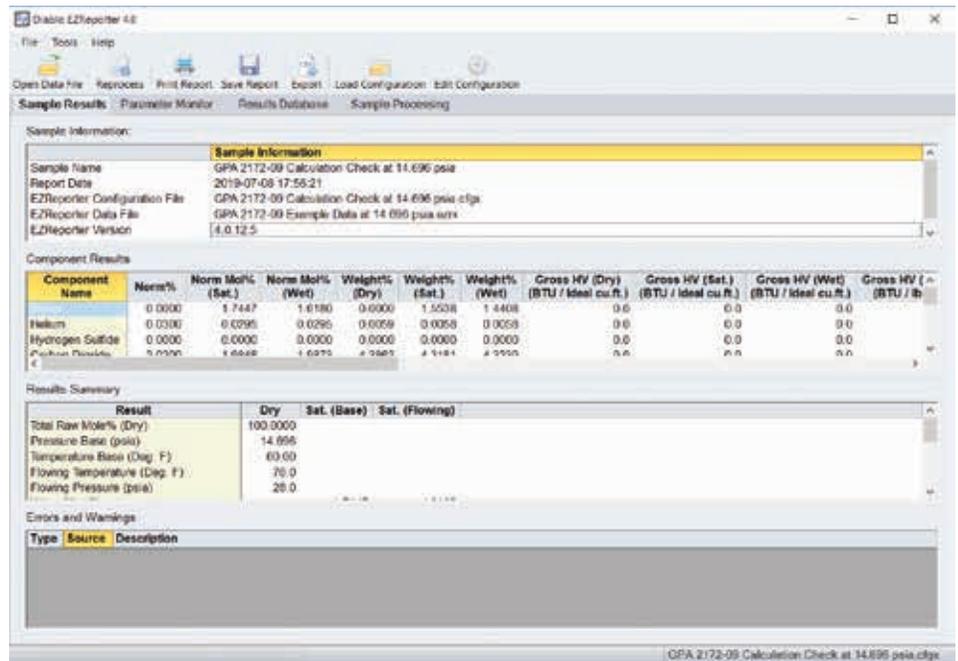


Figura 9. Cálculo baseado no GPA 2172-09 por Diablo EZReport 4.0.

## Conclusão

Este estudo demonstra quatro tipos de analisadores de NGA baseados na plataforma 990 Micro GC.

A configuração de cada analisador é determinada pela composição do fluxo de gás natural alvo. O analisador NGA A resolve o ar, o metano, o dióxido de carbono e os hidrocarbonetos de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> em dois minutos. A análise de compostos mais pesados, até C<sub>9</sub>, pode ser concluída em aproximadamente cinco minutos. Para abordar a análise geral de gás natural com hidrocarbonetos pesados até C<sub>12</sub> em alta velocidade, é utilizado o analisador NGA A estendido, equipado com três canais. O analisador NGA B analisa amostras com composição semelhante às analisadas pelo analisador NGA A, mas com a capacidade adicional da

análise de H<sub>2</sub>S. O analisador NGA B estendido pode realizar a análise de gases permanentes, H<sub>2</sub>S e outros constituintes gerais no gás natural (hidrocarbonetos até C<sub>9</sub>). As opções de backflush são usadas para proteger a coluna analítica de contaminantes mais pesados e manter cada corrida livre de interferências de compostos pesados da corrida anterior.

Excelente desempenho do instrumento é observado na repetibilidade do TR e da área, o que garante resultados de qualificação e quantificação com um alto nível de confiança.

Os analisadores NGA podem ser usados em laboratório, on-line, em linha e em campo. São soluções rápidas, portáteis e com baixo consumo de energia para análise NGA.

## Referência

1. Fast Analysis of Natural Gas using the Agilent 490 Micro GC Natural Gas Analyzer, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5991-0275EN, **2011**.

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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Impresso nos EUA, 26 de setembro de 2019  
5994-1040PTBR

