

Análise de gás natural em um minuto usando a opção de backflush para detector do Agilent 990 Micro GC

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Introdução

A análise de gás natural (NGA) é uma área de aplicação importante para o Sistema de GC Agilent 990 Micro. Atualmente, existem quatro analisadores NGA baseados na plataforma GC 990 Micro.¹ A configuração de cada analisador depende da composição do gás natural e dos compostos de interesse. Cada um dos quatro analisadores adota o mesmo princípio para a análise de hidrocarbonetos: resolver completamente os hidrocarbonetos alvo individuais para fins de qualificação e quantificação. Com base nesse princípio, o tempo de análise para os analisadores NGA do GC 990 Micro é determinado pelo tempo que os hidrocarbonetos mais pesados levam para eluir das colunas CP-Sil 5CB. É difícil reduzir o tempo de análise no analisador NGA do GC 990 Micro para menos de um minuto, porque durante esse curto período de tempo os componentes pesados não conseguem eluir completamente da coluna analítica. Além disso, o hidrocarboneto de eluição tardia é frequentemente observado como um alargamento do pico, afetando sua integração e detecção.

Nas soluções tradicionais de análise de gás natural baseadas em uma plataforma convencional de GC, os hidrocarbonetos C_6/C_6 -plus (componentes pesados) são comumente analisados por backflush como um pico agregado para detecção. A abordagem de backflush (BF) pode reduzir significativamente o tempo geral de análise. Uma ideia semelhante foi implementada pela Agilent no GC 990 Micro. A opção de backflush para detector em um canal CP-Sil 5CB de 8 m foi desenvolvida para resolver os hidrocarbonetos C_3 a C_5 em um perfil de reconhecimento em um minuto e fazer backflush de hidrocarbonetos C_6/C_6 -plus como um pico agregado para análise de gás natural.²

Para usuários que exigem um resultado mais rápido e aceitam o conceito de quantificação de hidrocarbonetos C_6 -plus usando o fator de resposta de hexano, a opção de backflush para detector (BF2D) é a escolha ideal para análises mais rápidas de gás natural. Esta nota de aplicação demonstra uma solução para análise de gás natural de um minuto usando a opção de BF2D do GC 990 Micro.

Tabela 1. A composição do gás natural simulado.

Composto	Concentração mol %
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

Instrumentação

Canal 1

Foi utilizado um canal direto de 40 cm, HayeSep A, para análise de ar, metano, dióxido de carbono, etano e propano. As Figuras 1A e 1B mostram os cromatogramas de gás natural simulado no canal 1. Ar, metano, dióxido de carbono, etano e propano são bem resolvidos. O propano elui aos 53 segundos e pode ser usado como um componente de ponte entre os canais 1 e 2. A análise é concluída em um minuto.

Tabela 2. Método para NGA nos canais HayeSep A e BF2D CP-Sil 5CB.

Tipo de canal	40 cm, HayeSep A, direto	8 m, CP-Sil 5CB, BF2D
Gás de arraste	Hélio	Hélio
Temperatura do injetor	110 °C	110 °C
Tempo de injeção	40 ms	40 ms
Pressão de entrada da coluna	280 kPa	150 kPa
Temperatura da coluna	80 °C	72 °C
Tempo de backflush	NA	7 segundos
Sinal de inversão	NA	De 9 a 19 segundos

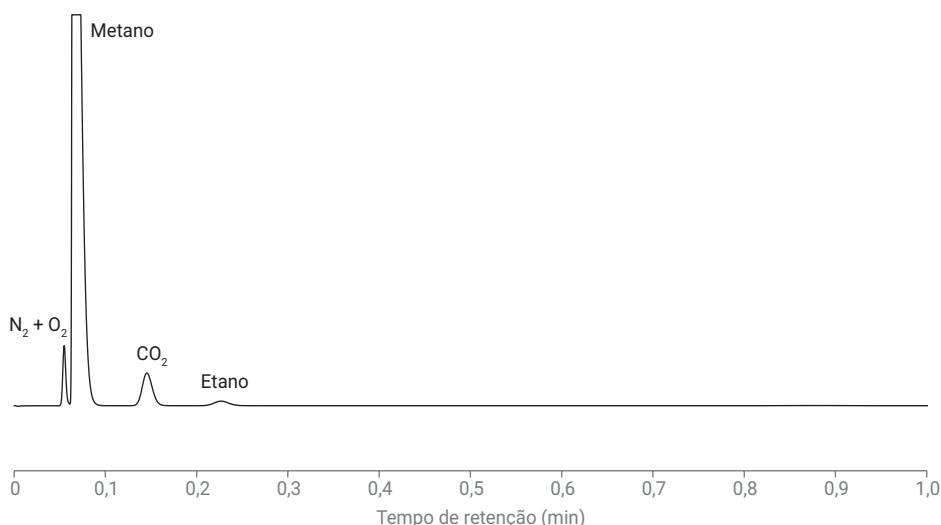


Figura 1A. Cromatograma de ar, metano, dióxido de carbono e etano no canal HayeSep A.

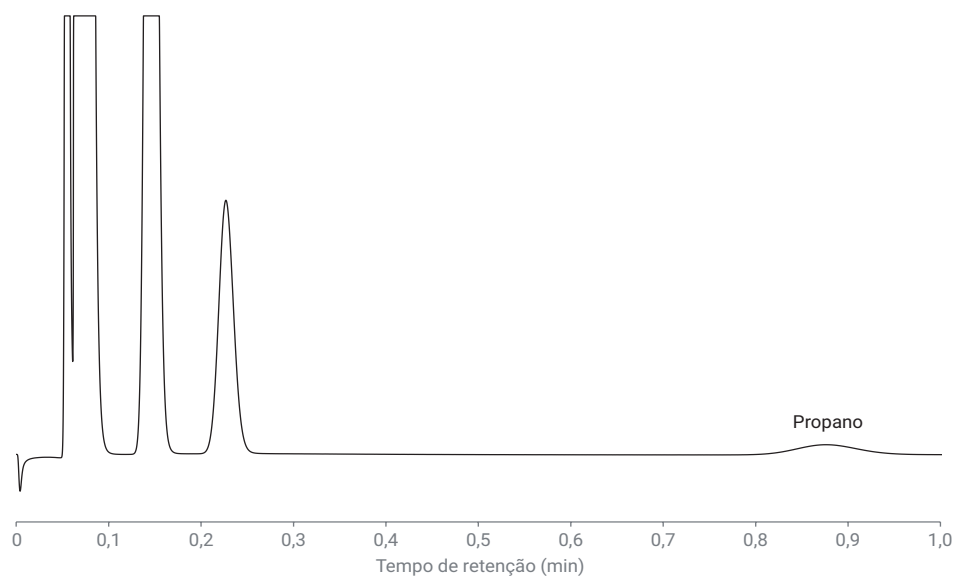


Figura 1B. Cromatograma ampliado do propano no canal HayeSep A.

Canal 2

Foi utilizada uma opção de BF2D, CP-Sil 5CB, de 8 m, para análise de propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, 2,2-dimetilpropano e hidrocarbonetos C_6/C_6 -plus.

A Figura 2 mostra o cromatograma de hidrocarbonetos C_3 a C_6/C_6 -plus. Os compostos C_3 a C_5 estão bem separados após o etano. O pico agregado de C_6/C_6 -plus elui antes do pico de metano/ar. Uma pré-coluna especialmente selecionada é usada no canal BF2D CP-Sil 5CB de 8 m, para facilitar a separação efetiva de C_6/C_6 -plus e metano. Antes do pentano entrar na coluna analítica, o gás de arraste passa da pré-coluna para a coluna analítica. Depois que o pentano entra na coluna analítica, com a ativação da válvula de backflush, o gás de arraste entra na pré-coluna e na coluna analítica simultaneamente. O fluxo na pré-coluna é revertido para lavar o pico agrupado de C_6/C_6 -plus na coluna de referência para detecção. Um pico negativo será detectado quando o pacote de compostos fluir através do detector TCD. Esse pico negativo é invertido em tempo real para um pico positivo para facilitar a integração. Essa função de sinal inverso é realizada em um intervalo de tempo predefinido, um recurso projetado para o canal BF2D no sistema de dados de cromatografia Agilent: OpenLab CDS, OpenLab ChemStation, OpenLab EZChrom e Prostation para GC 990 PRO Micro.

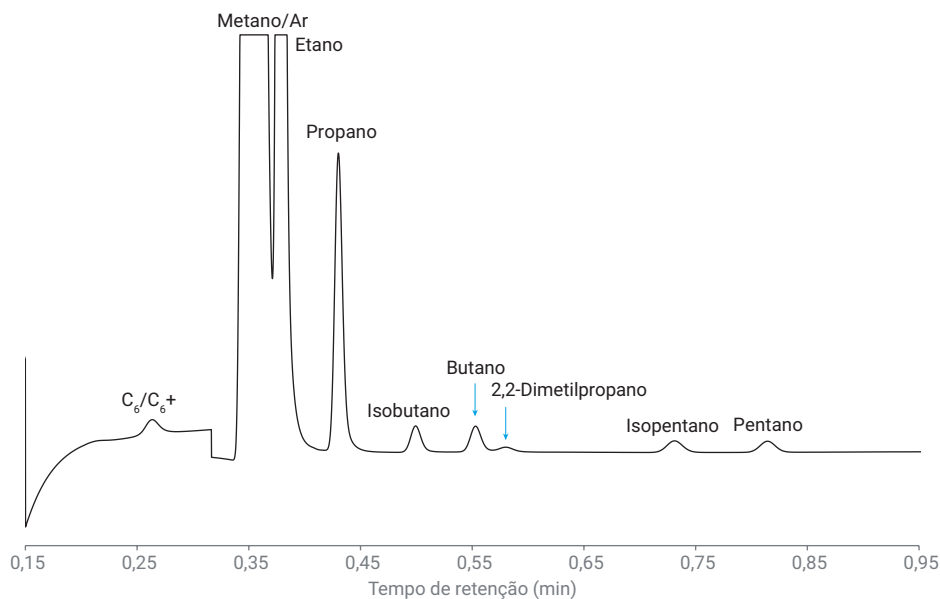


Figura 2. Cromatograma de gás natural simulado no canal BF2D CP-Sil 5CB de 8 m.

Encontrar o tempo certo de backflush é essencial para a detecção do pico agrupado de C_6/C_6 -plus. O tempo de backflush apropriado em cada canal BF2D geralmente ocorre dentro de uma breve janela de tempo. O canal BF2D enviado tem um tempo predefinido de backflush, que é ajustado de fábrica sob um determinado conjunto de condições. Os usuários podem usar as mesmas condições e o tempo predefinido de backflush para suas próprias análises, ou usar o valor ajustado de fábrica como referência para otimização adicional quando usarem condições analíticas diferentes. Nesta experiência, o tempo de backflush foi de sete segundos e o pentano foi eluído em aproximadamente 52 segundos. O tempo total de análise foi inferior a 60 segundos, com separação na linha de base dos picos de C_6/C_6 -plus, propano, butano, isobutano, pentano e isopentano.

Entre os quatro analisadores NGA atuais do GC 990 Micro, o analisador NGA A estendido pode fornecer a separação mais rápida para hidrocarbonetos pesados. Analisamos o gás natural simulado (até C_9) no analisador NGA A estendido e comparamos sua velocidade com a solução BF2D. O analisador NGA A estendido levou aproximadamente 75 segundos para detectar o pico do $n-C_9$. A abordagem baseada em BF2D levou um minuto para concluir a análise, com uma melhoria de velocidade de 20%. Quanto mais pesados forem os hidrocarbonetos que precisam ser analisados, mais benefícios de velocidade serão alcançados com a solução baseada em BF2D.

A Tabela 3 mostra a repetibilidade da área e do tempo de retenção (TR) da análise de gás natural com base na opção de BF2D CP-Sil 5CB de 8 m. A repetibilidade da área estava entre 0,1% e 3,1%, dependendo da concentração do componente. A repetibilidade do TR foi entre 0,005% e 0,1%. A boa repetibilidade do instrumento mostrou que a análise de um minuto para gás natural é uma solução confiável.

Conclusão

Uma solução rápida para análise de gás natural foi desenvolvida na plataforma de GC Agilent 990 Micro. Uma configuração de dois canais — o primeiro, um canal direto HayeSep A; o segundo, um canal BF2D CP-Sil 5CB — foi usada para analisar o gás natural em um minuto. Metano, ar, dióxido de carbono, etano e propano foram analisados no canal HayeSep A. Propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, 2,2-dimetilpropano e os hidrocarbonetos C₆/C₆-plus foram resolvidos no canal BF2D CP-Sil 5CB. A repetibilidade do sistema é boa. Em comparação com outros analisadores NGA do GC 990 Micro, essa solução rápida pode melhorar ainda mais a velocidade da análise de gás natural.

Tabela 3. A repetibilidade do TR e da área de 20 análises nos canais HayeSep A e BF2D CP-Sil 5CB.

Nº do pico	Composto	TR (min)	% de DPR do TR	Área (mv x s)	DPR% da área
1	Nitrogênio/Oxigênio	0,055	0,046	10,54	0,66
2	Metano	0,065	0,061	414,66	0,06
3	Dióxido de carbono	0,146	0,035	19,323	0,08
4	Etano	0,227	0,034	4,04	0,15
5	Propano	0,430	0,009	3,503	0,65
6	Isobutano	0,499	0,008	0,404	0,56
7	Butano	0,553	0,007	0,418	0,74
8	2,2-Dimetilpropano	0,580	0,012	0,111	3,1
9	Isopentano	0,731	0,005	0,274	1,0
10	Pentano	0,814	0,006	0,257	1,2
11	C ₆ /C ₆ -plus	0,264	0,09	0,338	3,0

Referências

1. Análise rápida de gás natural usando o Analisador de gás natural Agilent 990 Micro GC, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5994-1040PTBR, **2019**.
2. One-Minute NGA Analysis Based on a Backflush-to-Detector Channel, *Nota de aplicação Agilent Technologies*, número de publicação 5991-9401EN, **2018**.