

Анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990

Автор

Цзе Чжан (Jie Zhang)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

В данном методическом обзоре описывается методика анализа биогаза с помощью двух вариантов анализатора биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990. Анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 предназначен для анализа чистого биогаза. Расширенная версия анализатора биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 предназначена для анализа проб биогаза, смешанного с другими углеводородами.

Введение

Биогаз выделяется при разложении органических веществ анаэробными бактериями. В качестве сырья для производства биогаза могут применяться самые разные органические материалы. Чаще всего для этого используются бытовые стоки, навоз, промышленные органические отходы и сельскохозяйственные культуры, выращиваемые с целью получения энергии.

Биогаз состоит в основном из метана и углекислого газа. Метан является ценным источником энергии и используется в самых различных областях. Вот почему биогаз нашел применение в качестве альтернативного источника энергии. Для увеличения теплотворной способности биогаза иногда его приходится очищать от части углекислого газа или смешивать с другими углеводородными газами. Помимо метана, углекислого газа и некоторых других углеводородов биогаз может содержать некоторое количество прочих примесей, таких как монооксид углерода, азот, водород и сероводород. Некоторые из этих компонентов увеличивают его теплотворную способность, другие являются агрессивными и потенциально ядовитыми. Поэтому перед подачей биогаза в бытовую газовую сеть важно определить его состав и концентрацию компонентов.

Микро-ГХ Agilent 990 — это прибор для быстрого и точного анализа газов. Основной блок прибора вмещает в себя два хроматографических канала. Можно объединить два блока в один измерительный прибор, который можно оснастить четырьмя хроматографическими каналами, чтобы выполнять анализ газов сложного состава, таких как нефтехимический или природный газ. Анализаторы биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 — это дальнейшее развитие анализаторов биогаза на базе микро-ГХ Agilent 490.¹ Они предназначены для анализа биогаза различного состава. Анализаторы биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 поставляются полностью настроенными в комплекте с оптимизированной методикой, результатами заводских испытаний, контрольной пробой и руководством по эксплуатации.

Анализатор биогаза

Компания Agilent предлагает два типа анализаторов биогаза на базе платформы микро-ГХ Agilent 990. Анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 рекомендуется для анализа чистого биогаза. Он включает в себя два хроматографических канала. Канал с колонкой Agilent J&W CP-Molesieve 5Å длиной 10 м предназначен для определения постоянных газов, монооксида углерода и метана, а канал с колонкой Agilent J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м позволяет определять углекислый газ и сероводород. Оба канала оборудованы обратной продувкой, которая защищает аналитическую колонку от тяжелых компонентов и гарантирует постоянство ее характеристик и долговременную стабильность времен удерживания. По умолчанию канал CP-Molesieve 5Å длиной 10 м с функцией обратной продувки для микро-ГХ Agilent 990 включает также функцию стабилизации времен удерживания.

Чтобы повысить теплотворную способность биогаза, его иногда смешивают с углеводородными газами. Для определения состава такого биогаза оптимальным выбором будет расширенный анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990. Улучшенный анализатор включает в себя три хроматографических канала: канал 1 — J&W CP-Molesieve 5Å длиной 10 м с функцией обратной продувки, канал 2 — J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м с функцией обратной продувки и канал 3 — прямой модуль Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м. Каналы 1 и 2 применяются для определения постоянных газов, метана, CO, CO₂, H₂S и легких углеводородов, таких как этан и пропан. Канал 3 нужен для определения более высококипящих углеводородов от C₃ до C₉.

Экспериментальная часть

В табл. 1 и 2 приведена конфигурация анализатора биогаза, а также типичные условия анализа для каждого из хроматографических каналов.

Таблица 1. Конфигурация каналов анализаторов биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990.

	Анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990	Расширенный анализатор биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990
Канал 1	10 м, Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, с обратной продувкой и RTS	10 м, Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, с обратной продувкой и RTS
Канал 2	10 м, Agilent J&W CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	10 м, Agilent J&W CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой
Канал 3	Н/П	6 м, Agilent J&W CP-Sil 5 CB, прямой
Состав биогаза	Водород, кислород, азот, метан, CO, CO ₂ , H ₂ S	Водород, кислород, азот, метан, CO, CO ₂ , H ₂ S, углеводороды от C ₂ до C ₉

Таблица 2. Типичные условия проведения анализа для анализаторов биогаза.

	10 м, Agilent J&W CP-Molesieve 5Å, с обратной продувкой и RTS	10 м, Agilent J&W CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	6 м, Agilent J&W CP-Sil 5 CB, прямой
Газ-носитель	Аргон	Гелий	Гелий
Давление на входе колонки	200 кПа	150 кПа	175 кПа
Температура колонки	80 °C	80 °C	70 °C
Время ввода пробы	40 мс	40 мс	40 мс
Время включения обратной продувки ¹	10 с	11,8 с	Н/П
Инвертирование сигнала	Да	Нет	Нет
Температура порта ввода пробы и инжектора	110 °C	110 °C	110 °C

¹ Время включения обратной продувки зависит от канала колонки и устанавливается для каждого из них отдельно.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена хроматограмма постоянных газов на канале с колонкой J&W CP-Molesieve 5Å длиной 10 м с функцией обратной продувки. Для определения водорода в широком диапазоне концентраций в качестве газа-носителя применяется аргон. Для определения водорода в широком диапазоне концентраций в качестве газа-носителя применяется аргон. Из-за особенностей производственного процесса биогаз содержит большое количество углекислого газа. Влаги и углекислый газ негативно влияют на колонку Molesieve 5Å. Для защиты колонки Molesieve 5Å от CO₂ и влаги применяется обратная продувка. Оптимально подобранное время включения обратной продувки позволяет гелию, неону, водороду, кислороду, азоту, метану и монооксиду углерода попасть в аналитическую колонку до начала обратной продувки. Переключение клапана обратной продувки обращает поток газа в предколонку и выдувает воду, углекислый газ и высококипящие углеводороды на сброс. Также у этого хроматографического канала между блоком электронной системы управления газом (DEGC) и аналитической колонкой размещается блок стабилизации времен удерживания (RTS). RTS выступает в качестве фильтра, удаляя влагу, углекислый газ и углеводороды из газа-носителя, что положительно сказывается на долговременной стабильности времен удерживания для колонки Molesieve 5Å.

Канал с колонкой J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м применяется для определения углекислого газа и сероводорода. Биогаз, смешанный с этаном и пропаном, также анализируется на канале колонки J&W CP-PoraPLOT U. Рис. 2 демонстрирует разделение пиков углекислого газа, этана, сероводорода и пропана до базовой

линии. Углеводороды тяжелее C₃ выдуваются из предколонки, что помогает сократить время анализа и получить на следующей хроматограмме более чистую базовую линию. Хроматографический тракт от порта ввода пробы до входа предколонки деактивирован с помощью

патентованной технологии UltiMetal компании Agilent. Это снижает адсорбцию сероводорода и помогает улучшить форму его пика, упростить интегрирование пика и повысить его точность, что в итоге положительно сказывается на воспроизводимости определения сероводорода.

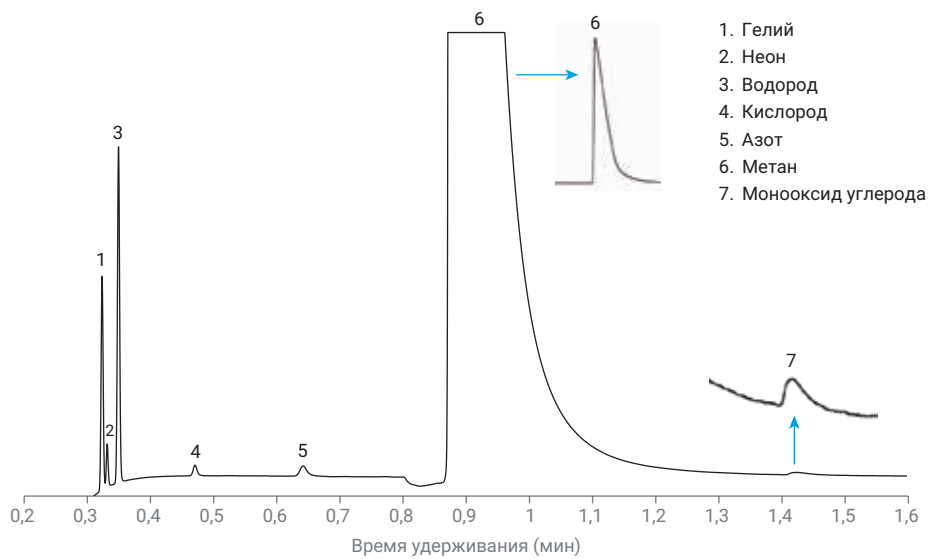


Рис. 1. Хроматограмма постоянных газов, полученная на канале Agilent J&W CP-Molesieve 5Å.

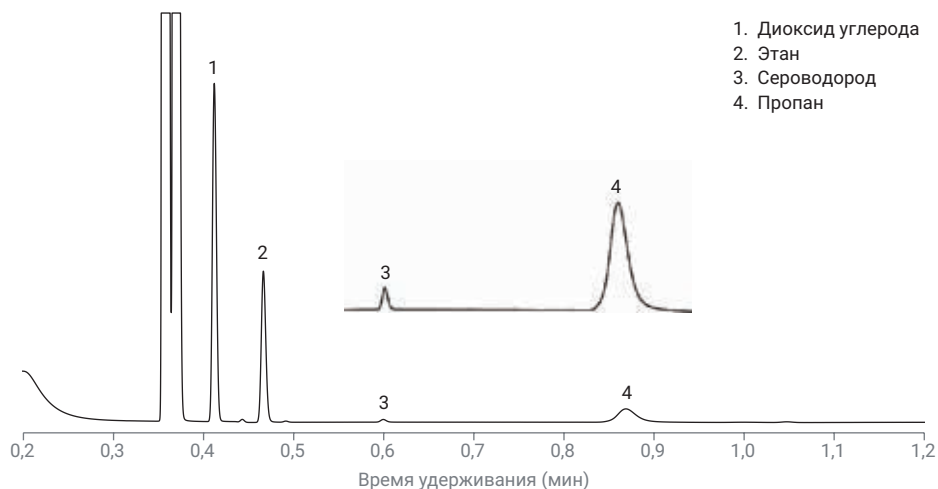


Рис. 2. Хроматограмма углекислого газа и сероводорода, полученная на канале с колонкой Agilent J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м с функцией обратной продувки.

Высоки кипящие углеводороды от пропана до нонана определяются на канале с колонкой J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м. Хроматограммы на рис. 3 и 4 демонстрируют хорошее разделение определяемых компонентов. Этот канал позволяет анализатору работать не только с чистым биогазом, но и с биогазом, смешанным с природным или сжиженным нефтяным газом.

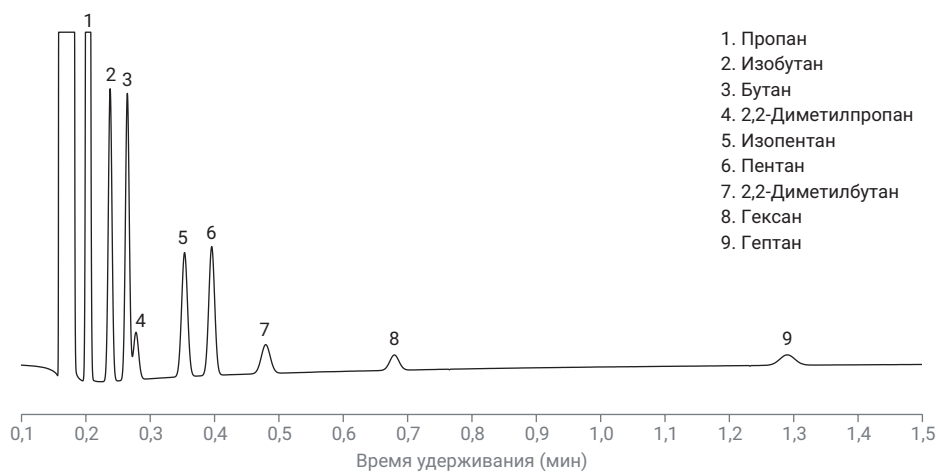


Рис. 3. Хроматограмма смеси углеводородов от пропана до гептана, полученная на канале с колонкой Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м.

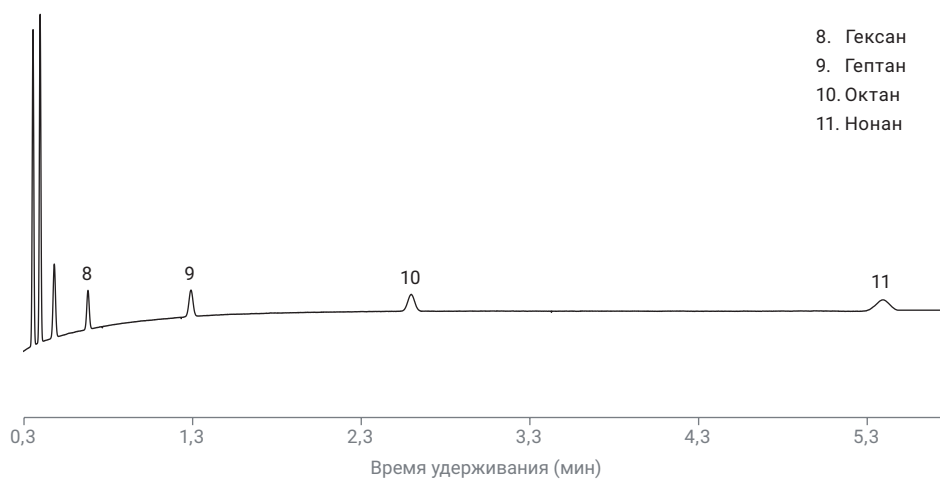


Рис. 4. Хроматограмма октана и нонана, полученная на канале с колонкой Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м.

В табл. 3 приведены данные по воспроизводимости площадей пиков и времен удерживания, полученные при анализе пробы искусственного биогаза на расширенном анализаторе биогаза. Воспроизводимость времен удерживания составила от 0,002 до 0,027%. Воспроизводимость площади пиков составила от 0,032 до 2,0%, в основном в зависимости от концентрации соединения. Как правило, чем выше концентрация, тем лучше воспроизводимость количественного определения. Для соединений с концентрацией выше 1%, таких как метан, CO₂ и этан, несложно добиться воспроизводимости площадей пиков лучше 0,5%. Концентрации He, H₂, O₂ и N₂ в пробном образце были близки и составили от 500 до 1 000 ppm. Использование аргона в качестве газа-носителя позволяет значительно усилить сигнал H₂ и He, поэтому воспроизводимость площадей их пиков была лучше, чем у O₂ и N₂. Демонстрируемые в табл. 3 отличные значения воспроизводимости времен удерживания и площадей пиков получены благодаря высокоточному контролю давления газа и температуры, который обеспечивает микро-ГХ Agilent 990.

Выводы

Для анализа биогаза компания Agilent предлагает две версии анализаторов на базе микро-ГХ Agilent 990. Одна из них предназначена для анализа чистого биогаза и оборудована двумя хроматографическими каналами. Постоянные газы и метан определяются на канале с колонкой J&W CP-Molesieve 5Å длиной 10 м. Для определения концентрации водорода в широком диапазоне концентраций в качестве газа-носителя используется аргон. Углекислый газ и сероводород определяются на канале с колонкой Agilent J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м. Обработанный инертный хроматографический тракт улучшает форму пика сероводорода. Каналы J&W CP-Molesieve 5Å и CP-PoraPLOT U оборудованы функцией обратной продувки, которая защищает аналитическую колонку от высококипящих соединений, что улучшает базовую линию и сокращает время анализа.

Таблица 3. Воспроизводимость площадей пиков и времен удерживания, полученная при анализе пробы искусственного биогаза на улучшенном анализаторе биогаза.

Соединения	ВУ (мин)	ОСО времен удерживания (%)	Площадь (мв × с)	ОСО площади (%)	№ канала колонки
Гелий	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Неон	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Водород	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Кислород	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Азот	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Метан	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Монооксид углерода	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Диоксид углерода	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Этан	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Сероводород	0,599	0,007	0,047	1,102	2
Пропан	0,869	0,009	0,786	0,284	2
Изобутан	0,238	0,005	0,787	0,019	3
Бутан	0,264	0,005	0,813	0,032	3
Изопентан	0,353	0,004	0,539	0,236	3
2,2-Диметилпропан	0,278	0,006	0,169	0,121	3
Пентан	0,396	0,004	0,555	0,129	3
2,2-Диметилбутан	0,480	0,005	0,192	0,337	3
Гексан	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Гептан	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Октан	2,596	0,017	0,129	1,066	3
Нонан	5,382	0,002	0,137	1,70	3

Расширенная версия анализатора биогаза снабжена тремя хроматографическими каналами. Каналы 1 и 2 такие же, как у базового анализатора биогаза. Канал PPU разделяет CO₂, H₂S, этан и пропан. Канал 3 с колонкой Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м без обратной продувки предназначен для определения высококипящих углеводородов (как правило, до C₉). Расширенный анализатор подходит для анализа биогаза, смешанного с углеводородами, такими как природный или сжиженный нефтяной газ.

Аналитические характеристики анализаторов природного газа были продемонстрированы путем анализа пробы искусственного биогаза. Высокая воспроизводимость времен удерживания (от 0,002 до 0,027%) и площадей пиков (от 0,032 до 2,0%) обеспечивает высокую надежность качественного и количественного анализа.

Анализаторы биогаза на базе микро-ГХ Agilent 990 — это надежные решения для определения состава биогаза. Они поставляются с оптимизированными параметрами и результатами испытания на анализ заводской контрольной пробы. В их комплектацию входит контрольная проба для повторной проверки аналитических характеристик прибора на месте эксплуатации и руководство по эксплуатации для оператора.

Литература

1. Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer, *методический обзор Agilent Technologies*, номер публикации 5990-9508EN, **2011**.

www.agilent.com/chem

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 1 ноября 2019 г.
5994-1376RU

