

Berechnung des Heizwerts von Erdgas mit dem Agilent 990 PRO Micro GC-System

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Zusammenfassung

Diese Application Note gibt eine Einführung in die Funktionsweise des Agilent 990 Process (PRO) Micro GC zur autonomen Analyse und Berechnung des Energiegehalts von Erdgas.

Einführung

Erdgas ist eine wichtige Energiequelle. Es wird in vielen Industriesektoren zum Schmelzen, Trocknen, Brennen, Sintern und Glasieren von Erzeugnissen verwendet. Im Haushalt wird es zum Kochen, Heizen und Beleuchten eingesetzt. Darüber hinaus eignet es sich als Kraftstoff für Fahrzeuge. Die chemische Energie von Erdgas wird durch die Reaktion des Erdgases mit Sauerstoff freigesetzt. Der Energiegehalt von Erdgas bestimmt weitgehend dessen Wert im Handel. Zur Abschätzung des Energiegehalts von Erdgas wird üblicherweise eine gaschromatographische (GC) Analyse durchgeführt.

Mehrere Organisationen, zum Beispiel die Gas Processors Association (GPA) in Zusammenarbeit mit dem American Petroleum Institute, ASTM International (ehemals American Society of Testing and Materials) und die International Organization for Standardization (ISO), haben unterschiedliche Standards für die Berechnung des Energiegehalts von Erdgas basierend auf den Energiewerten der Einzelverbindungen und anderen physikalischen Konstanten ausgearbeitet. Der 990 Process (PRO) Micro GC kann als intelligenter Prozess-GC eingesetzt werden, um die Zusammensetzung eines Erdgasstroms schnell zu analysieren und anschließend automatisch den Energiegehalt gemäß den oben genannten Standards im Gerät zu berechnen.

Mithilfe der Agilent PROstation-Software können vorab definierte Energieberechnungsmethoden (gemäß GPA/ATSM/ISO/GOST-Standards) auf den 990 PRO Micro GC geladen werden. Nach Abschluss jeder Chromatographieanalyse generiert der 990 PRO Micro GC

die normalisierte Molkonzentration jeder Zielkomponente und verwendet diese dann automatisch zur internen Berechnung des Energiegehalts. Zum Schluss kann ein Bericht mit Angaben zum Energiegehalt des analysierten Gasstroms, einschließlich des gesamten oberen/unteren Heizwerts (je nachdem, ob Wasser im flüssigen oder gasförmigen Zustand vorhanden ist), der Dichte, der relative Dichte und des Wobbe-Index erstellt werden.

Diese Application Note demonstriert die Analyse der Zusammensetzung und die Berechnung des Heizwerts von Erdgas mit dem 990 PRO Micro GC.

Experimentelles

Simuliertes Erdgas wurde auf einem Agilent 990 PRO Micro GC mit zwei Kanälen analysiert. Kanal 1 ist ein Agilent J&W CP-PoraPLOT U-Backflush-Kanal mit 10 m Säulenlänge zur Analyse von Stickstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid und Ethan. Kanal 2 ist ein direkter Agilent J&W CP-Sil 5CB-Kanal mit 6 m Säulenlänge zur Analyse von Propan, Isobutan, Butan, 2,2-Dimethylpropan, Isopentan, Pentan und Hexan.

Der verwendete 990 Micro GC verfügt über PRO- und Energiemessungssoftware. Die PRO-Software ermöglicht den autonomen Betrieb des Geräts zur festgelegten Zeit und die Datenverarbeitung im Gerät, einschließlich Integration, Identifizierung und Quantifizierung auf der Grundlage der vorab geladenen Methode. Die Software zur Energiemessung ermöglicht die automatische Berechnung des Brenngas-Energiegehalts im Gerät auf der Grundlage des PRO GC-Quantifizierungsergebnisses.

In Tabelle 1 sind die für die Analyse der Erdgaszusammensetzung verwendeten Analysemethoden gelistet. Die Zusammensetzung der Gasprobe ist in Tabelle 2 aufgeführt. Die Analyseparameter wurden mit Hilfe der Agilent PROstation-Software im 990 PRO Micro GC-Mainboard vordefiniert. Die Kalibrierungskurve für jede Zielkomponente mithilfe externer Standards wurde mit PROstation entwickelt.

Tabelle 1. Konfiguration und Analysebedingungen des Agilent 990 PRO Micro GC.

Parameter des Agilent 990 PRO Micro GC		
Kanaltyp	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, Backflush	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB, direkt
Dauer der Proben- erfassung	30 Sekunden	30 Sekunden
Injektor- temperatur	110 °C	110 °C
Säulendruck	200 kPa	175 kPa
Säulen- temperatur	80 °C	70 °C
Backflush-Zeit	11,3 Sekunden	n. z.

Tabelle 2. Zusammensetzung von simuliertem Erdgas.

Substanz	Konzentration (Mol%)
Stickstoff	2,04 %
Kohlenstoffdioxid	3,12 %
Ethan	0,575 %
Propan	0,084 %
Isobutan	0,011 %
Butan	0,011 %
2,2-Dimethylpropan	0,0106 %
Isopentan	0,0097 %
Pentan	0,011 %
Hexan	0,0102 %
Methan	Restliche Menge

Die Normalisierungsmethode wurde zusammen mit den Kalibrierungs- und Energieberechnungsmethoden vor der tatsächlichen Probenanalyse definiert und in das Mainboard programmiert. Mit dem Start der Analyse setzt der PRO GC diese Methoden für die systeminterne Datenerfassung und -berechnung ein, um Informationen zum Energiegehalt der Probe zu generieren. In dieser Applikation wurde die Berechnungsmethode basierend auf der ISO-Norm 6976-2016 entwickelt, wie in der Methodeneinstellung gezeigt ist (Abbildung 1).

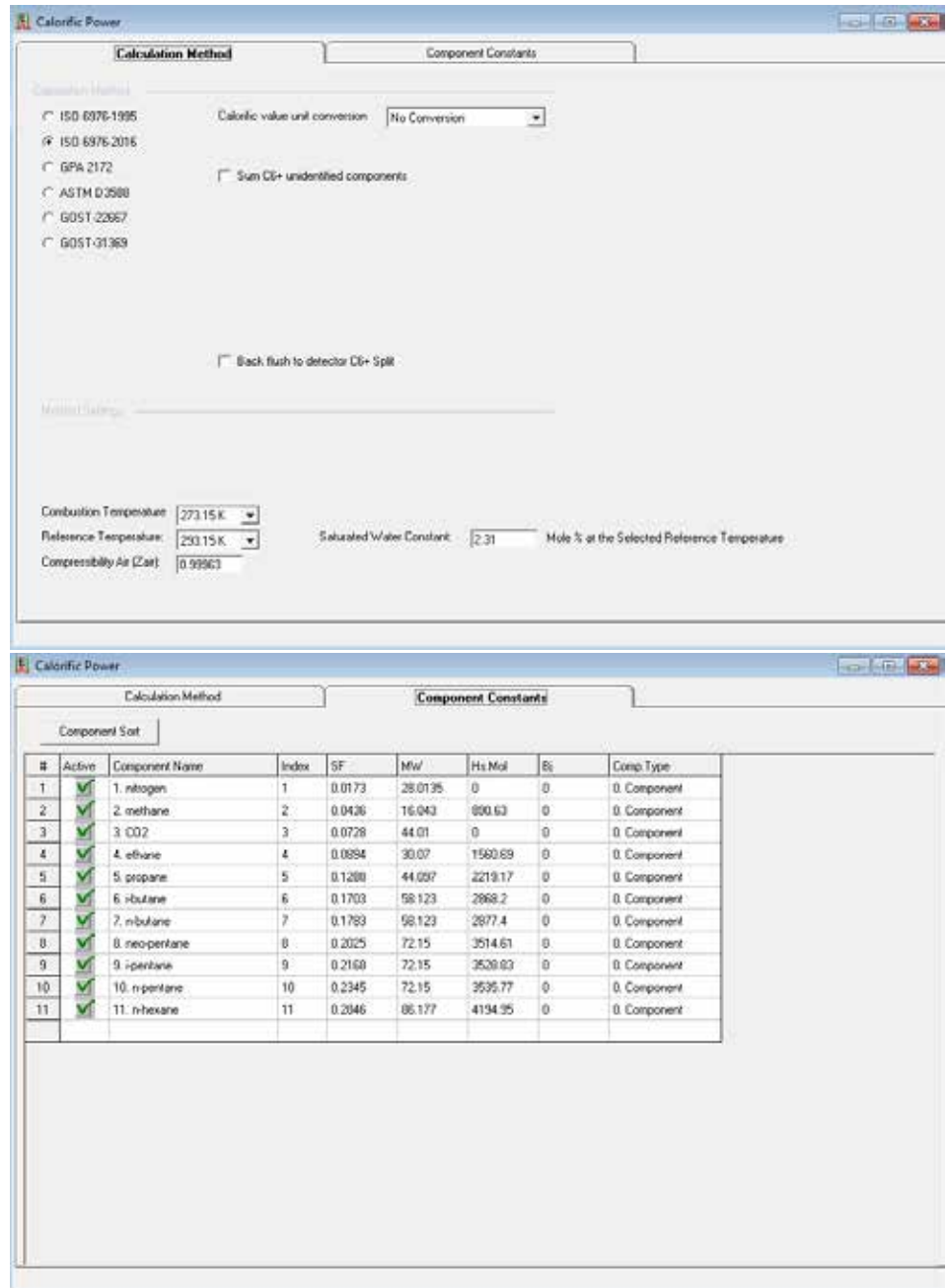


Abbildung 1. Einstellung der Methode zur Berechnung des Heizwerts auf der Grundlage des ISO-Standards in der Agilent PROstation Software.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 2a und 2b zeigen die auf Kanal 1 und Kanal 2 für eine simulierte Erdgasprobe erstellten Chromatogramme. Die Peaks wurden im System gemäß den für jeden Analysekanal optimierten Integrationsparametern integriert. Das Integrationsergebnis wurde verwendet, um das Quantifizierungsergebnis für jede Zielkomponente basierend auf den programmierten ESTD-Kurven zu generieren. Die Konzentrationsnormalisierung erfolgte über zwei Analysekanäle für alle Zielkomponenten gemäß der Einstellung in der Normalisierungstabelle (Abbildung 3). Anschließend wurden die normalisierten Konzentrationen für die systeminterne Berechnung des Heizwerts nach vordefinierten Energieberechnungsmethoden verwendet.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Quantifizierung und Berechnung des Energiegehalts für das simulierte Erdgas. Der Teil „Energie“ zeigt den Standard bzw. die Norm für die Berechnung und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, die gemäß dem Standard berechnet werden müssen, z. B. Kompressibilität, relative Dichte/Dichte, unterer/oberer Heizwert in Mol-/Gewichts-/Volumeneinheiten und Wobbe-Index. Die im Bericht angegebenen Eigenschaften variieren je nach Normanforderung.

Die auf der Chromatographieanalyse basierenden Quantifizierungsergebnisse sind im unteren Teil des Berichts aufgeführt. Es sind sowohl die ESTD-Konzentration als auch die normalisierte Konzentration angegeben. Der Bericht wurde sofort nach Abschluss jeder chromatographischen Trennung mit der Agilent PROstation-Software erstellt. Der Analysezyklus unter den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen dauert von der Probeerfassung bis zur Trennung und dem erstellten Bericht ungefähr 90 Sekunden. Bei Verwendung des Modus mit kontinuierlichem Durchfluss lässt sich die Dauer des Analysezyklus weiter auf 60 Sek. verkürzen.

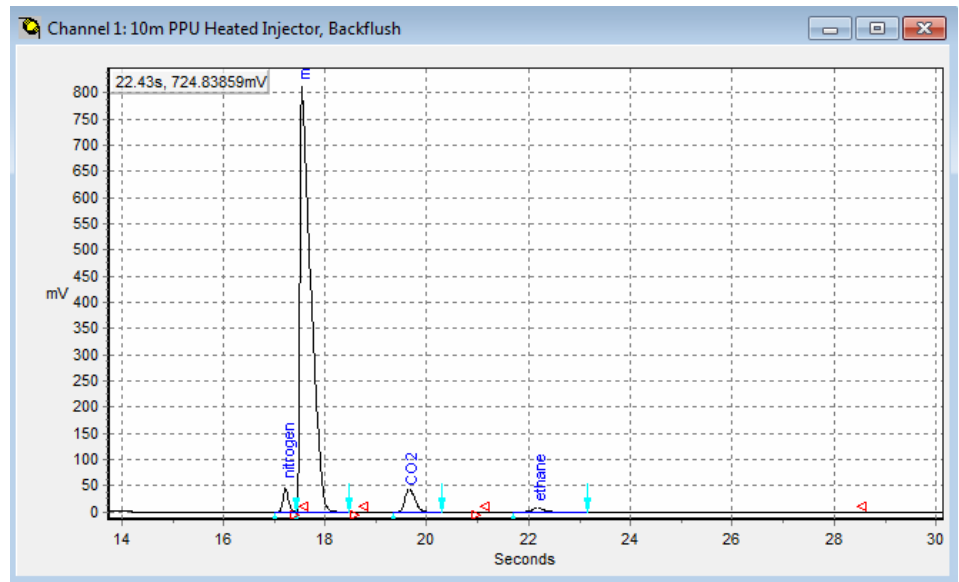


Abbildung 2a. Chromatogramm von N₂/Methan/CO₂/Ethan im 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U Backflush-Kanal.

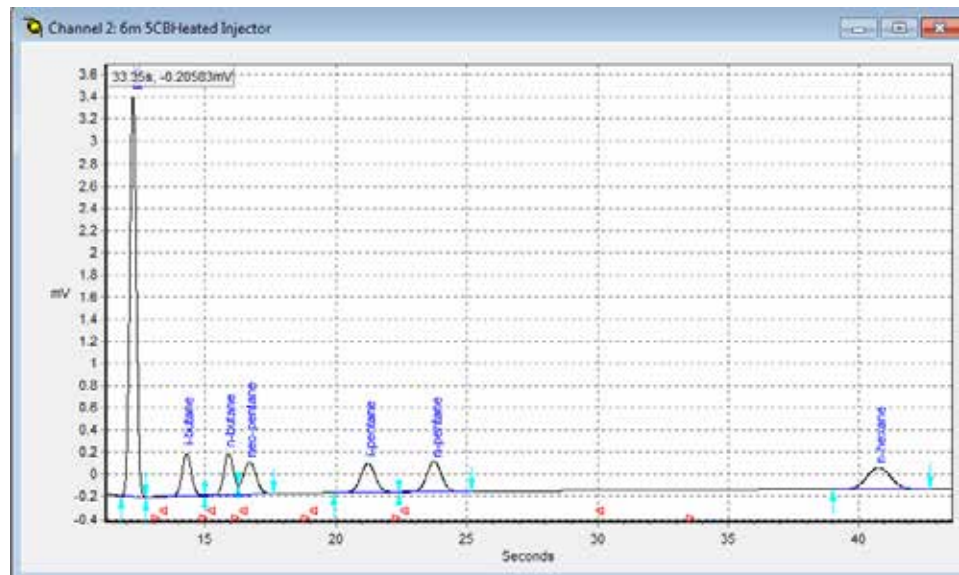


Abbildung 2b. Chromatogramm von C3-C6-Kohlenwasserstoffen im 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB-Kanal.

Normalization Table											
Synchronize											
#	Active	Peak Name	Channel	Ignore	Bridge Comp #	Estimate	Estim.Conc	Test.Conc	RefConcPeak#	RefPeakConc%	Group#
1	✓	nitrogen	1		0. None		0	0	0	0	0
2	✓	methane	1		0. None		0	0	0	0	0
3	✓	CO2	1		0. None		0	0	0	0	0
4	✓	ethane	1		0. None		0	0	0	0	0
5	✓	propane	2		0. None		0	0	0	0	0
6	✓	i-butane	2		0. None		0	0	0	0	0
7	✓	n-butane	2		0. None		0	0	0	0	0
8	✓	neo-pentane	2		0. None		0	0	0	0	0
9	✓	i-pentane	2		0. None		0	0	0	0	0
10	✓	n-pentane	2		0. None		0	0	0	0	0
11	✓	n-hexane	2		0. None		0	0	0	0	0

Abbildung 3. Einstellungen der Normalisierungstabelle zur Erdgas-Analyse in dieser Applikation.

SAMPLE		ENERGY				CONDITIONS					
Sampling Time	06/10/2019 14:10:50	Calc Method	ISO 6976-2016	Dry	Saturated						
Run Number	3	Water Mole	[%]	-	2.31	ENVIRONMENT					
Run Type	Analysis	Compressibility	[]	0.9981	0.9975	Cabinet Temperature	[°C]	34			
Calibration Level	0	Molar Mass	[g/mol]	17.2666	17.2839	Ambient Pressure	[hPa]	102.1			
Stream #	1 [checked]	Relative Density,Ideal	[]	0.5961	0.5967	SITE INFO					
Sum ESTD	1.0238	Relative Density,Real	[]	0.5971	0.5980	Customer ID					
Sum Estimates	0.0000	Gas Density,Ideal	[kg/m3]	0.7178	0.7185	Instrument Name	990-PRO Micro GC				
Sum Areas	1130262.3775	Gas Density,Real	[kg/m3]	0.7192	0.7203	Serial Number	10001				
Total Peaks	11	Superior Heating Value (Volume Real)	[MJ/m3]	35.60	34.79	Tag Number					
Is Startup Run	False	Inferior Heating Value (Volume Real)	[MJ/m3]	32.01	31.29	Cylinder 1 Tag					
Unknown Peaks	6	Superior Heating Value (Volume Ideal)	[MJ/m3]	35.53	34.71						
Current Stream #	0	Inferior Heating Value (Volume Ideal)	[MJ/m3]	31.95	31.21						
		Superior Heating Value(Mass)	[MJ/kg]	49.50	48.30						
		Inferior Heating Value(Mass)	[MJ/kg]	44.51	43.44						
		Superior Heating Value(Molar)	[kJ/mol]	854.62	834.88						
		Inferior Heating Value(Molar)	[kJ/mol]	768.57	750.82						
		Wobbe Index (Real)	[MJ/m3]	48.07	44.99						
		Wobbe Index Inferior	[MJ/m3]	41.43	40.46						
<input type="checkbox"/>	Hide non Appl pks										
<input type="checkbox"/>	Hide Ignored Appl pks										

#	Channel	Peakname	ESTD Conc.	Nom. Conc.	Retention [s]	Area	Height	MethIndex	Group#	R.F.	Weight%
1	1	nitrogen	0.019951	1.948797	17.38	24782.7169	13635198.2679	1	0	8.0504E-07	3.1617
2	1	methane	0.965245	94.283973	17.60	746196.9431	132956588.1529	2	0	1.293553E-06	87.5998
3	1	CO2	0.031328	3.060127	19.75	38813.4314	6589405.0954	3	0	8.071595E-07	7.7997
4	1	ethane	0.009773	0.963867	22.33	7797.2239	1375294.4939	4	0	7.441685E-07	0.9620
5	2	propane	0.000837	0.081791	12.24	1714.7951	952927.5260	5	0	4.883076E-07	0.2089
6	2	i-butane	0.000107	0.010478	14.29	290.7882	39425.5766	6	0	3.688964E-07	0.0353
7	2	n-butane	0.000106	0.010367	15.89	283.3521	38176.9311	7	0	3.748673E-07	0.0349
8	2	neo-pentane	0.000106	0.010374	16.69	282.8061	29531.1083	8	0	3.755438E-07	0.0433
9	2	i-pentane	0.000097	0.009514	21.22	290.1013	26104.6298	9	0	3.357591E-07	0.0398
10	2	n-pentane	0.000110	0.010771	23.74	300.9403	27215.5715	10	0	3.664064E-07	0.0450
11	2	n-hexane	0.000102	0.009941	40.74	332.8352	19101.1810	11	0	3.057677E-07	0.0496

Abbildung 4. Vom Agilent 990 PRO Micro GC erstellter Bericht zur Berechnung des Energiegehalts.

Der 990 PRO Micro GC arbeitet als „Detektor“ oder „Sensor“ für die Analyse eines Erdgasstroms. Die PROstation-Software wird verwendet zur

- Entwicklung von Methoden, einschließlich analytischer, qualitativer und quantitativer Methoden sowie der Methode zur Berechnung des Energiegehalts
- Festlegung des Automatisierungsmodus
- Definition der Ergebnisausgabe

Alle diese „Befehle“ werden von PROstation auf das Mainboard geschrieben. Bei realen Analysen kann der Pro Micro GC selbständig, d. h. ohne die PROstation-Software, arbeiten. Wenn die PROstation-Software nicht integriert ist, werden das Quantifizierungsergebnis und der Energiegehalt nicht in dem hier gezeigten Format dargestellt. Stattdessen können die Ergebnisse mit einer Bildlaufleiste auf dem Touchscreen des 990 PRO Micro GC angezeigt werden (siehe Abbildung 5). Darüber hinaus kann das Ergebnis zur Überwachung und Aufzeichnung über FTP in einer .txt-Datei oder über das Modbus-Protokoll an andere Endgeräte ausgegeben

werden. Analyseergebnisse können auch als analoges Spannungs- oder Stromsignal über eine Verbindung mit der analogen Erweiterungskarte ausgegeben werden (Abbildung 6). Die Umwandlung in ein Analogsignal und Ausgabe des Quantifizierungsergebnisses bzw. des Energiegehalts kann vorab definiert und auf das PRO GC-Mainboard geladen werden.



Abbildung 5. Auf dem Touchscreen des Agilent 990 PRO Micro GC dargestellte Ergebnisse zur Berechnung des Heizwerts.

Abschließende Bemerkungen

Diese Application Note demonstriert die Analyse der Zusammensetzung und die Berechnung des Heizwerts von Erdgas

mit dem Agilent 990 PRO Micro GC. Die PRO- und die Energiemessungssoftware sind auf dem 990 PRO Micro GC installiert, um eine automatisierte Analyse der Brenngaszusammensetzung und die Berechnung des Energiegehalts zu ermöglichen. Der Analyseprozess von der Probenerfassung, Trennung und Quantifizierung bis hin zur Heizwertberechnung und Ergebnisausgabe erfolgt autonom nach der vorprogrammierten Methode im Automatisierungsmodus auf dem PRO Micro GC -Mainboard. Die Energieberechnungsmethoden wurden unter Konformität mit verschiedenen internationalen Standards entwickelt, darunter ASTM-, ISO-, GPA- und GOST-Normen und Standards. Alle Methoden werden in PROstation entwickelt und dann für den unabhängigen und automatisierten Betrieb auf den 990 PRO Micro GC heruntergeladen. Die Ergebnisse der Berechnung des Energiegehalts können auf einem lokalen Touchscreen angezeigt oder zur Überwachung und Aufzeichnung über FTP, Modbus und Analogsignal ausgegeben werden.

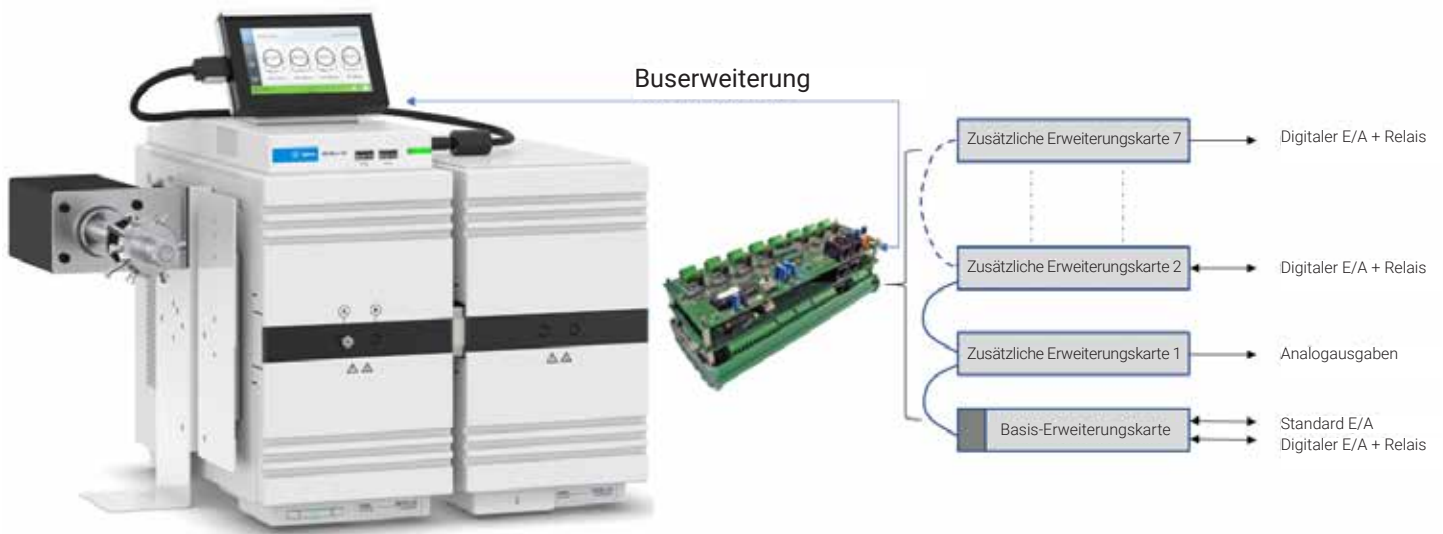


Abbildung 6. Agilent 990 PRO Micro GC-Verbindung mit Erweiterungskarte zur Analogausgabe von Analyseergebnissen.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 9. Oktober 2019
5994-1374DEE