

Nota de aplicação

Energia e produtos  
químicos



# Cálculo do valor calorífico do gás natural com o sistema de GC Agilent 990 PRO Micro

## Autor

Jie Zhang  
Agilent Technologies, Inc.

## Resumo

Esta nota de aplicação introduz a funcionalidade do processo de GC Agilent 990 (PRO) Micro sobre como analisar e calcular autonomamente o conteúdo energético do gás natural.

## Introdução

O gás natural é um importante recurso energético. É amplamente utilizado em diferentes indústrias para derreter, secar, assar e polir produtos. As residências em geral o utilizam para cozimento, aquecimento e iluminação. Também pode ser usado como combustível para veículos. A energia química do gás natural é liberada pela reação do gás natural com o oxigênio. O comércio de gás natural é determinado principalmente pelo seu conteúdo energético. Geralmente, a análise por cromatografia gasosa (GC) do gás natural é usada para estimar seu conteúdo energético.

Várias organizações, como a Gas Processors Association (GPA), que colabora com o American Petroleum Institute, a ASTM internacional (antiga American Society of Testing and Materials) e a Organização Internacional para Padronização (ISO), desenvolveram diferentes padrões para o cálculo da energia do gás natural baseados nos valores energéticos de cada composto individual e outras constantes físicas.

O processo de GC 990 (PRO) Micro pode funcionar como um GC de processo inteligente para analisar rapidamente a composição de um fluxo de gás natural e, em seguida, fazer automaticamente cálculos integrados de seu conteúdo energético, de acordo com os padrões mencionados acima.

Com o auxílio do software Agilent PROstation, o usuário pode carregar métodos predefinidos de cálculo energético (seguindo os padrões GPA/ATSM/ISO/GOST) no

GC 990 PRO Micro. Com a conclusão de cada análise cromatográfica, o GC 990 PRO Micro gera a concentração molar normalizada de cada componente-alvo e os envia autonomamente para um processo de cálculo do conteúdo energético interno. Finalmente, um relatório sobre o fluxo de gás analisado pode ser gerado com informações sobre o conteúdo energético, incluindo valor calorífico superior/inferior total (dependendo da água existente no estado líquido ou gasoso), densidade, densidade relativa e índice de Wobbe.

Esta nota de aplicação demonstra a análise da composição e o cálculo do valor calorífico do gás natural usando o GC 990 PRO Micro.

## Parte experimental

O gás natural simulado foi analisado em um GC Agilent 990 PRO Micro de dois canais. O canal 1 é um canal de backflush Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m para análises de nitrogênio, metano, dióxido de carbono e etano. O canal 2 é um canal direto Agilent J&W CP-Sil 5CB de 6 m para análises de propano, isobutano, butano, 2,2-dimetilpropano, isopentano, pentano e hexano.

O GC 990 Micro usado possui licenças PRO e para medição de energia. A licença PRO permite o uso autônomo do instrumento em uma hora pré-agendada e o processamento integrado de dados, incluindo integração, identificação e quantificação com base no método pré-carregado. A licença para medição de energia permite o cálculo automático integrado do conteúdo energético do gás combustível com base no resultado da quantificação do GC PRO.

A Tabela 1 lista os métodos analíticos usados para análise da composição de gás natural. A composição da amostra de gás está descrita na Tabela 2. Os parâmetros analíticos foram pré-gravados na placa-mãe do GC 990 PRO Micro com assistência do software Agilent PROstation. A curva de calibração do padrão externo para cada componente-alvo foi desenvolvida usando o PROstation.

**Tabela 1.** Configuração e condições analíticas do GC Agilent 990 PRO Micro.

Os parâmetros do GC Agilent 990 PRO Micro		
Tipo de canal	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U, backflush	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB, direto
Tempo de amostragem	30 segundos	30 segundos
Temperatura do injetor	110°C	110°C
Pressão da coluna	200 kPa	175 kPa
Temperatura da coluna	80°C	70°C
Tempo de backflush	11,3 segundos	ND

**Tabela 2.** Composição do gás natural simulado.

Composto	Concentração (mol%)
Nitrogênio	2,04%
Dióxido de carbono	3,12%
Etano	0,575%
Propano	0,084%
Isobutano	0,011%
Butano	0,011%
2,2-Dimetilpropano	0,0106%
Isopentano	0,0097%
Pentano	0,011%
Hexano	0,0102%
Metano	Balanço

O método de normalização foi definido e gravado na placa-mãe juntamente com os métodos de calibração e cálculo energético antes da análise da amostra real. Quando a análise foi iniciada, o GC PRO implementou esses métodos para coleta e cálculo de dados integrados para gerar informações energéticas sobre a amostra. Nesta aplicação, o método de cálculo foi desenvolvido com base no padrão ISO 6976-2016, como mostrado na configuração do método (Figura 1).

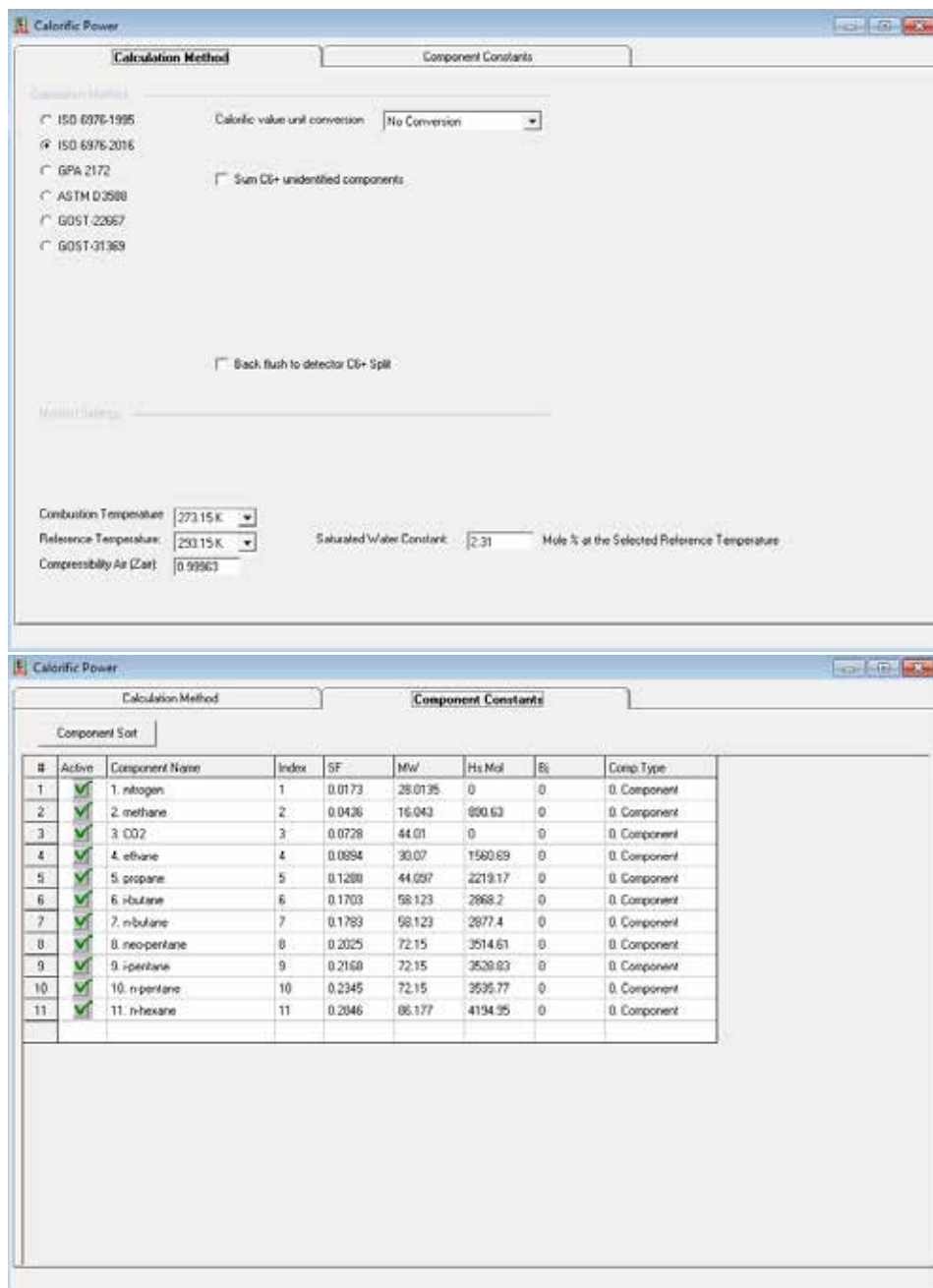


Figura 1. Configurações do método de cálculo do valor calorífico com base no padrão ISO no software Agilent PROstation.

## Resultados e discussão

As Figuras 2a e 2b mostram os cromatogramas gerados no canal 1 e no canal 2 para a amostra simulada de gás natural. Os picos foram integrados de acordo com os parâmetros de integração otimizados para cada canal analítico. O resultado da integração foi usado para gerar o resultado da quantificação para cada componente-alvo com base nas curvas ESTD pré-gravadas. A normalização da concentração foi realizada em dois canais analíticos para todos os componentes-alvo, de acordo com a configuração na tabela de normalização (Figura 3). Em seguida, as concentrações normalizadas foram usadas para o cálculo integrado do valor calorífico de acordo com métodos de cálculo energético predefinidos.

A Figura 4 mostra os resultados da quantificação e do cálculo do conteúdo energético para o gás natural simulado. A parte "energética" mostra o padrão que é seguido para o cálculo e as principais propriedades físicas necessárias para serem calculadas no padrão, como compressibilidade, densidade/densidade relativa, poder calorífico superior/inferior em unidades molares/de peso/de volume e índice de Wobbe. Os tipos de propriedades mostrados no relatório variam de acordo com o requisito padrão.

Os resultados da quantificação baseados na análise cromatográfica são mostrados na parte inferior do relatório. A concentração de ESTD e a concentração normalizada são relatadas. O relatório foi gerado no software Agilent PROstation assim que cada separação cromatográfica foi concluída. O ciclo de análise nas condições aplicadas neste trabalho é de aproximadamente 90 segundos, desde a amostragem até a separação e geração do relatório. Se o modo de fluxo contínuo for usado, o tempo do ciclo de análise poderá ser reduzido ainda mais, para 60 s.

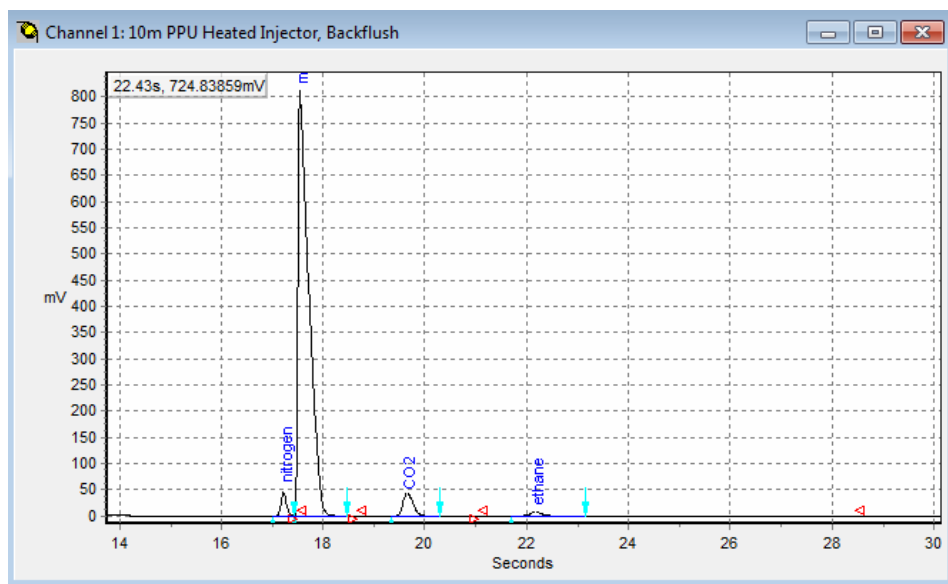


Figura 2a. Cromatograma do N<sub>2</sub>/metano/CO<sub>2</sub>/etano no canal de backflush de 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U.

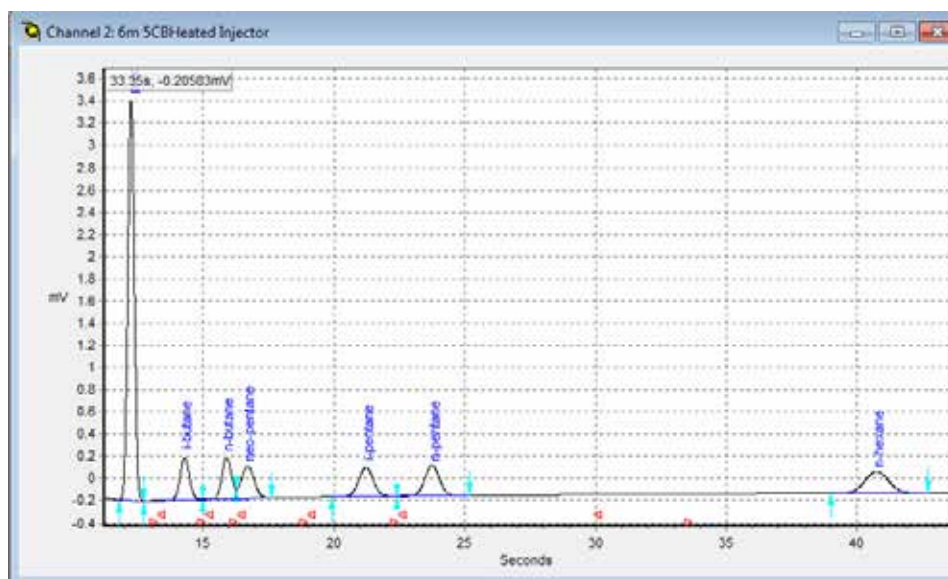


Figura 2b. Cromatograma de hidrocarbonetos C3-C6 no canal de 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB.

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

Figura 3. Configurações da tabela de normalização para análise de gás natural neste trabalho.

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	<b>ENVIRONMENT</b>					
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	[kPa]	102.1			
Stream #	1 [checked]	Relative Density,Ideal	[ ]	0.5961	0.5967	<b>SITE INFO</b>					
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]	48.50	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	40.48						
<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

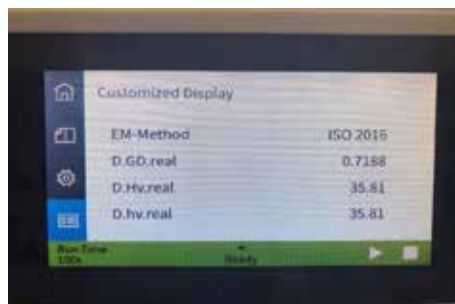
Figura 4. Relatório de cálculo do conteúdo energético gerado pelo GC Agilent 990 PRO Micro.

O GC 990 PRO Micro funciona como um "detector" ou "sensor" para análise de fluxo de gás natural. O software PROstation é usado para

- Desenvolver métodos, incluindo método analítico, qualitativo e quantitativo, e o método de cálculo do conteúdo energético
- Definir o modo de automação
- Definir como gerar os resultados

Todos esses "comandos" são gravados na placa-mãe pelo PROstation. Na análise real, o GC Pro Micro pode ser executado sozinho, sem conexão com o software PROstation. O resultado da quantificação e o conteúdo energético não serão exibidos no formato mostrado aqui se o software PROstation não estiver conectado. Em vez disso, os resultados podem ser exibidos na tela de toque do GC 990 PRO Micro, como mostra a Figura 5. Além disso, o resultado pode ser transmitido via FTP no arquivo .txt ou usando o protocolo Modbus para outros terminais para

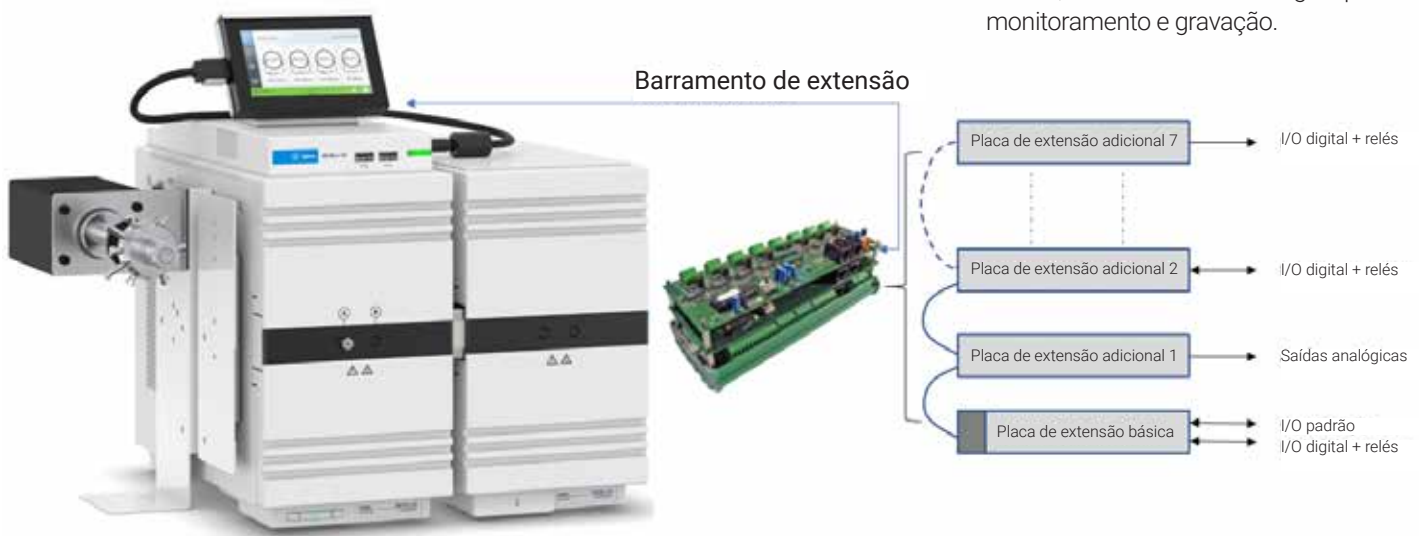
monitoramento e gravação. A saída analógica é outra abordagem para produzir resultados de análise em sinal de tensão ou corrente através de uma conexão à placa de extensão analógica (Figura 6). A conversão do sinal analógico e o resultado da quantificação ou o conteúdo energético podem ser predefinidos e carregados na placa-mãe do GC PRO.



**Figura 5.** Os resultados do cálculo do valor calorífico exibidos na tela de toque do GC Agilent 990 PRO Micro.

## Conclusão

Esta nota de aplicação demonstra a análise da composição do gás natural e o cálculo do conteúdo energético usando o GC Agilent 990 PRO Micro. A licença PRO e a licença de conteúdo energético são ativadas no GC 990 PRO Micro para permitir a análise automatizada da composição do gás combustível e o cálculo do conteúdo energético. O processo de análise, desde amostragem, separação, quantificação até cálculo do valor calorífico e saída de resultados, é executado de forma autônoma, de acordo com o método pré-gravado e o modo de automação na placa-mãe do GC PRO Micro. Os métodos de cálculo energético são desenvolvidos em conformidade com diferentes padrões internacionais, incluindo os padrões ASTM, ISO, GPA e GOST. Todos os métodos são desenvolvidos no PROstation e baixados para o GC 990 PRO Micro para operação independente e automatizada. Os resultados do cálculo do conteúdo energético podem ser mostrados em uma tela de toque local ou emitidos através do FTP, Modbus e sinal analógico para monitoramento e gravação.



**Figura 6.** Conexão GC Agilent 990 PRO Micro com placa de extensão para saída analógica dos resultados de análise.

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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.