

# Расчет теплотворной способности природного газа с помощью системы микро-ГХ Agilent 990 PRO

## Автор

Че Чанг (Jie Zhang)  
Agilent Technologies, Inc.

## Аннотация

В этих методических рекомендациях описываются основы автономного анализа природного газа и вычисления его теплотворной способности с помощью микро-ГХ Agilent 990 PRO, предназначенного для подключения к технологическим линиям.

## Введение

Природный газ — это важный энергетический ресурс. Он широко применяется в различных отраслях промышленности для плавки, сушки, обжига и нанесения глазури. В быту природный газ используется для приготовления пищи, отопления и освещения. Также его можно использовать в качестве автомобильного топлива. Химическая энергия природного газа высвобождается при его реакции с кислородом. Рыночная стоимость природного газа определяется в основном его теплотворной способностью. Как правило, для оценки теплотворной способности природного газа применяется газовая хроматография (ГХ).

Различные организации, такие как Ассоциация компаний-переработчиков газа (GPA) в сотрудничестве с Американским институтом нефти, ASTM international, ранее — Американское общество испытания материалов, и Международная организация стандартизации (ISO), разработали свои стандарты расчета теплотворной способности природного газа на основе теплотворных способностей его отдельных компонентов и других физических констант.

Микро-ГХ Agilent 990 PRO, предназначенный для подключения к технологическим линиям, позволяет использовать его в качестве интеллектуальной технологической системы ГХ для быстрого определения состава потока природного газа и автоматического расчета его теплотворной способности в соответствии с вышеупомянутыми стандартами.

С помощью программы Agilent PROstation пользователь может загружать в него стандартные методики расчета теплотворной способности (в соответствии с требованиями стандартов GPA/ATSM/ISO/ГОСТ). После завершения каждого хроматографического анализа Микро-ГХ Agilent 990 PRO рассчитывает нормированную молярную концентрацию каждого из

определяемых компонентов и затем из этих значений самостоятельно автоматически рассчитывает теплотворную способность. После этого хроматограф может создать отчет об анализе потока газа с информацией о теплотворной способности, включающий в себя полную максимальную и минимальную теплотворную способность (зависящую от того, в каком состоянии, жидком или газообразном, находится вода в составе газа), плотность, относительную плотность и число Воббе.

Эти методические рекомендации демонстрируют определение состава и расчет теплотворной способности природного газа с помощью микро-ГХ Agilent 990 PRO.

## Экспериментальная часть

Искусственный природный газ анализировали с помощью микро-ГХ Agilent 990 PRO с двумя модулями колонок. Модуль колонки 1 — Agilent J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м с функцией обратной продувки для определения азота, метана, углекислого газа и этана. Модуль колонки 2 — Agilent J&W CP-Sil 5CB, прямой, длиной 6 м, для определения пропана, изобутана, бутана, 2,2-диметилпропана, изопентана, пентана и гексана.

На используемый микро-ГХ Agilent 990 были установлены лицензии PRO и «измеритель энергии». Лицензия PRO позволяет эксплуатировать прибор в автономном режиме по графику и обрабатывать данные непосредственно с помощью ПО хроматографа, в том числе выполнять интеграцию и идентификацию пиков и количественные расчеты с помощью предварительно загруженных в хроматограф методик. Лицензия «измеритель энергии» позволяет в автоматическом режиме с помощью ПО хроматографа рассчитывать теплотворную способность топливного газа на основе результатов количественного анализа, выполненного этим хроматографом.

В табл. 1 перечислены аналитические методики, которые применялись для определения состава природного газа. Состав пробы газа приведен в табл. 2. Условия проведения анализа загружались в микро-ГХ Agilent 990 PRO с помощью программы Agilent PROstation. Калибровочная кривая для каждого из определяемых компонентов строилась по внешним стандартам с помощью программы Agilent PROstation.

Таблица 1. Параметры и условия проведения анализа для микро-ГХ Agilent 990 PRO

Параметры микро-ГХ Agilent 990 PRO		
Тип канала	10 м, Agilent J&W CP-PoraPLOT U, с обратной продувкой	6 м, Agilent J&W CP-Sil 5 CB, прямой
Продолжительность отбора пробы	30 с	30 с
Температура устройства ввода пробы	110 °C	110 °C
Давление в колонке	200 кПа	175 кПа
Температура колонки	80 °C	70 °C
Включение обратной продувки	11,3 с	Н/П

Таблица 2. Состав искусственного природного газа

Соединение	Концентрация (мол%)
Азот	2,04%
Углекислый газ	3,12%
Этан	0,575%
Пропан	0,084%
Изобутан	0,011%
Бутан	0,011%
2,2-Диметилпропан	0,0106%
Изопентан	0,0097%
Пентан	0,011%
Гексан	0,0102%
Метан	До 100%

Метод нормировки задавали и загружали в хроматограф вместе с калибровкой и методиками расчета теплотворной способности до начала анализа проб. После начала анализа микро-ГХ Agilent 990 PRO использует эти методы для того, чтобы самостоятельно собрать необходимые данные рассчитать теплотворную способность пробы газа. Разработанная для этих методических рекомендаций методика расчетов была основана на стандарте ISO 6976-2016. Ее параметры приведены на рис. 1.

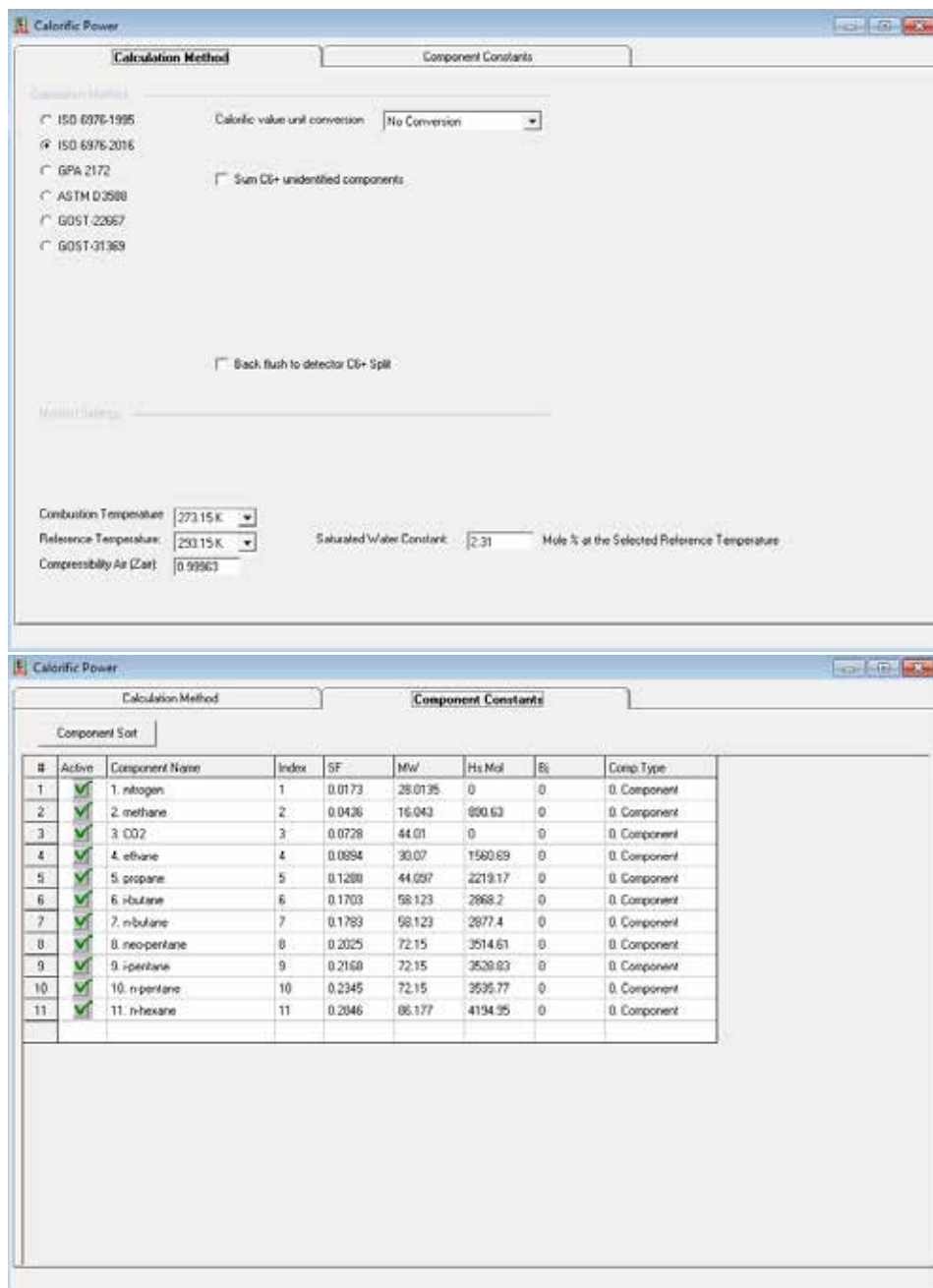


Рис. 1. Параметры методики расчета теплотворной способности по стандарту ISO в программе Agilent PROStation

## Результаты и их обсуждение

На рис. 2а и 2b приведены хроматограммы, полученные на модулях колонок 1 и 2, для проб искусственного природного газа. Пики интегрировались ПО хроматографа в соответствии с параметрами, оптимизированными для каждого из модулей колонки. По результатам интегрирования с помощью предварительно построенных по внешним стандартам калибровочным кривым вычислялись результаты количественного определения каждого из искомым компонентов. Концентрация нормировалась по обоим модулям колонок для всех определяемых соединений в соответствии с параметрами нормировочной таблицы (рис. 3). По этим нормализованным концентрациям хроматограф самостоятельно вычислял теплотворную способность согласно стандартным методикам расчета.

На рис. 4 показаны результаты количественного анализа и расчета теплотворной способности искусственного природного газа. «Энергетическая» часть перечисляет стандарты, за которыми идет формула расчета и основные физические параметры, вычисляемые для стандарта, такие как сжимаемость, плотность и относительная плотность, максимальная и минимальная теплотворная способность на единицу количества, массы или объема, и число Воббе. Приводимые в отчете параметры зависят от требований стандарта.

Результаты количественного хроматографического анализа приведены в конце отчета. В отчет включается как концентрация, найденная из калибровочной кривой, так и нормированная концентрация. Программа Agilent PROstation создает отчет сразу после окончания хроматографирования каждой пробы. В условиях, использованных в данной работе, продолжительность анализа была порядка 90 секунд от отбора пробы до окончания разделения и создания отчета. Использование режима непрерывного потока позволяет сократить продолжительность анализа до 60 с.

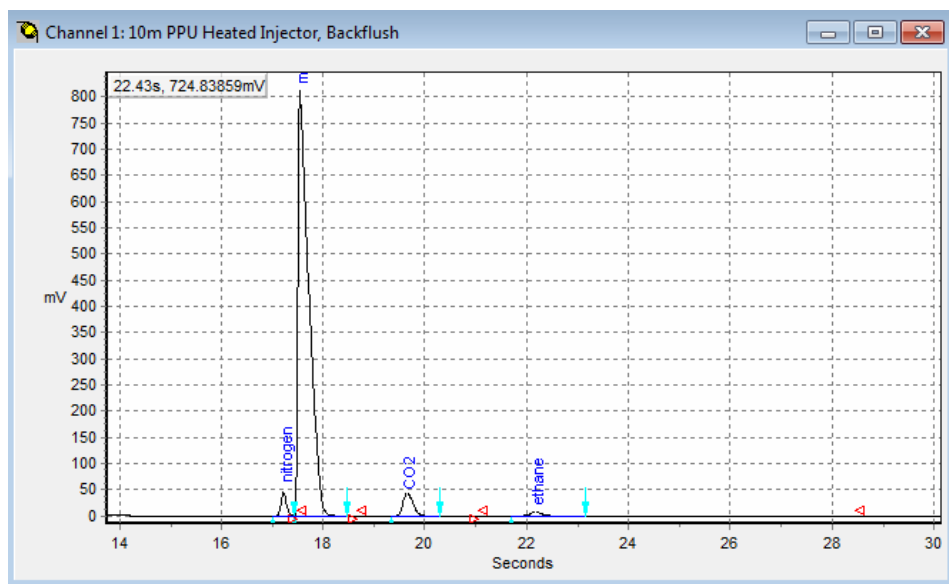


Рис. 2а. Хроматограмма с пиками N<sub>2</sub>, метана, CO<sub>2</sub> и этана, полученная на модуле колонки Agilent J&W CP-PoraPLOT U длиной 10 м с функцией обратной продувки

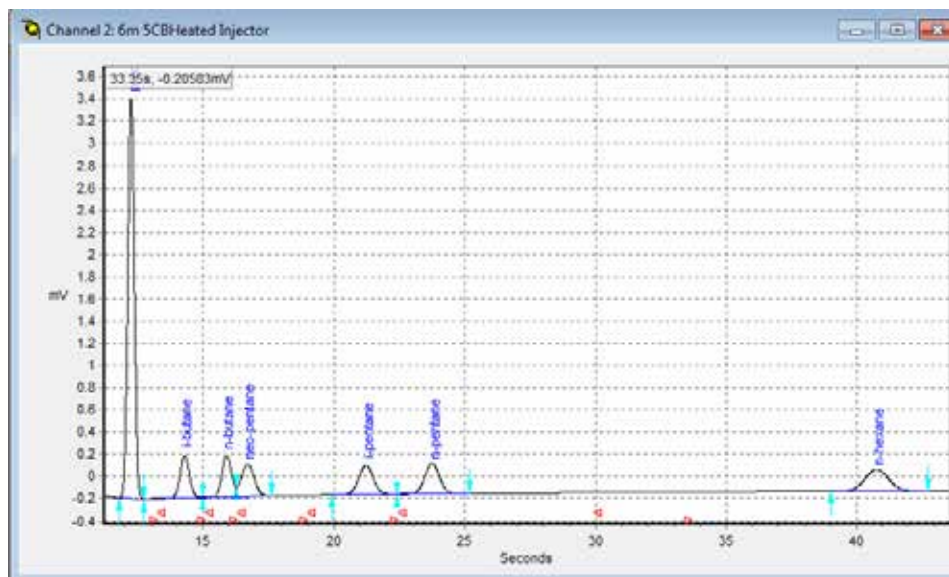


Рис. 2б. Хроматограмма с пиками углеводородов C3–C6, полученная на модуле колонки Agilent J&W CP-Sil 5 CB длиной 6 м

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

Рис. 3. Параметры таблицы нормировки для анализа природного газа, примененные в данной работе

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

Рис. 4. Отчет о расчете теплотворной способности, созданный для микро-ГХ Agilent 990 PRO

Микро-ГХ Agilent 990 PRO работает в качестве детектора или датчика для анализа потока природного газа. Программа Agilent PROstation применяется:

- для разработки методик, в том числе аналитических, качественных, количественных и расчета теплотворной способности;
- задания режима автоматизации;
- задания способа вывода результатов.

Все эти «команды» Agilent PROstation записывает в хроматограф. В ходе анализа микро-ГХ Agilent 990 PRO может работать самостоятельно, без подключения к Agilent PROstation. Однако без такого подключения результаты количественного анализа и расчета теплотворной способности не будут выводиться в приведенном здесь формате. Вместо этого результаты будут выводиться в окне прокрутки на сенсорный экран хроматографа, как показано на рис. 5. Кроме того, результаты могут выводиться по протоколу FTP в виде текстового файла или по протоколу Modbus на другие терминалы для мониторинга и регистрации. Подключение аналоговой

платы расширения позволяет выводить результаты анализа в виде аналоговых сигналов напряжения или силы тока (рис. 6). Методику преобразования результатов количественного анализа или расчета теплотворной способности в аналоговый сигнал можно создать заранее и загрузить в микро-ГХ Agilent 990 PRO.

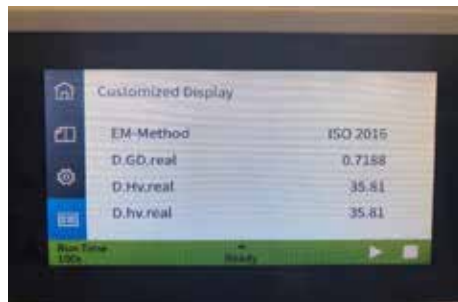


Рис. 5. Результаты расчета теплотворной способности на сенсорном экране микро-ГХ Agilent 990 PRO

## Выводы

Эти методические рекомендации демонстрируют определение состава и расчет теплотворной способности природного газа

с помощью микро-ГХ Agilent 990 PRO. Для автоматизированного анализа топливного газа и расчета теплотворной способности на микро-ГХ Agilent 990 PRO должны быть активированы лицензии PRO и «измеритель энергии». Процесс анализа, от отбора пробы и разделения до расчета теплотворной способности и вывода результатов, выполняется автономно, в соответствии с предварительно загруженной в микро-ГХ Agilent 990 PRO методикой и режимом автоматизации. Методики расчета теплотворной способности разработаны в соответствии с требованиями различных международных стандартов, в том числе ASTM, ISO, GPA и ГОСТ. Все методики разрабатывались с помощью программы Agilent PROstation и затем загружались в микро-ГХ Agilent 990 PRO для того, чтобы обеспечить его независимую автоматизированную работу. Результаты расчета теплотворной способности могут быть выведены на сенсорный экран хроматографа или переданы для целей мониторинга и регистрации по протоколу FTP, Modbus или в виде аналогового сигнала.

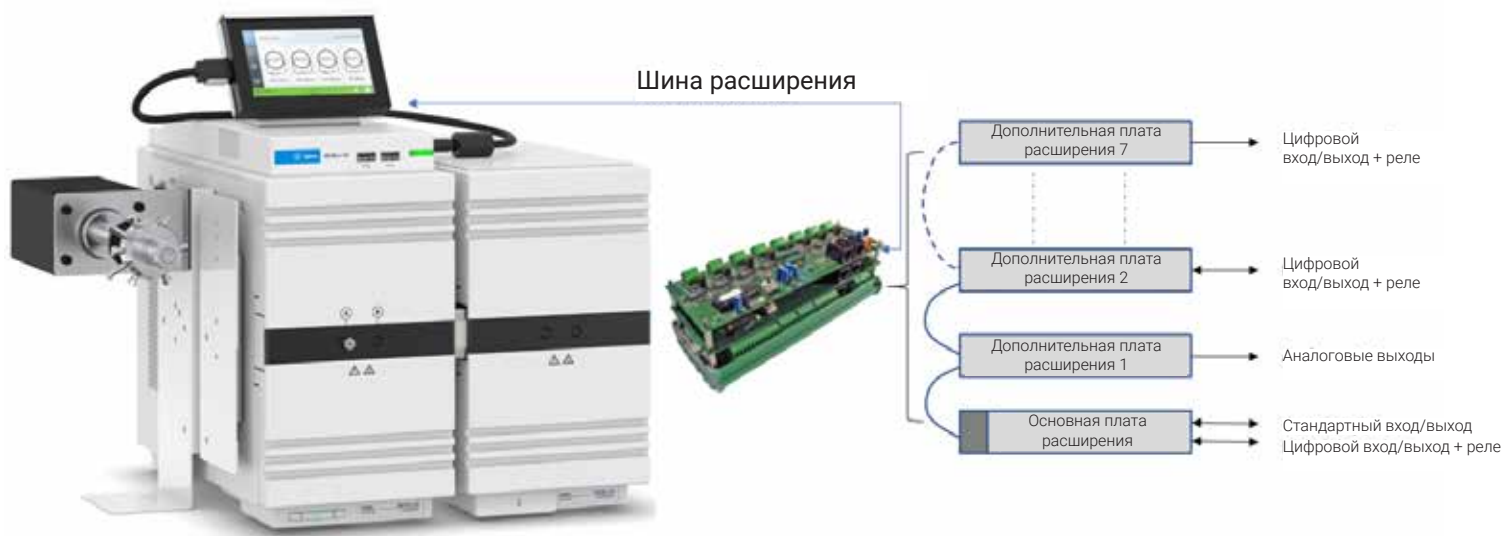


Рис. 6. Подключение микро-ГХ Agilent 990 PRO к плате расширения для вывода результатов анализа в виде аналоговых сигналов

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

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2019  
Напечатано в США 9 октября 2019 г.  
5994-1374RU