

利用 Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统 计算天然气热值

作者

Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了 Agilent 990 process (PRO) 微型气相色谱系统如何自动分析和计算天然气的能量含量。

前言

天然气是一种重要的能源。它广泛应用于不同的行业中，用于熔化、干燥、烘烤以及给产品上釉。普通家庭将其用于烹饪、取暖和照明。它还可用作车辆的燃料。天然气与氧气反应，释放出化学能。天然气交易主要取决于其能量含量。通常，使用气相色谱 (GC) 分析天然气以估算其能量含量。

美国天然气加工者协会 (GPA) 等多个组织已经与美国石油协会、ASTM International (原美国测试与材料协会) 以及国际标准化组织 (ISO) 合作，制定出了不同的天然气能量计算标准，这些标准基于各种化合物能量值及其他物理常数来计算天然气能量。

990 process (PRO) 微型气相色谱系统可作为一种智能互联过程气相色谱，用以快速分析天然气流的组成，然后在仪器内根据上述标准自动计算天然气能量含量。

借助 Agilent PROstation 软件，用户可以将预定义的能量计算方法（遵循 GPA/ATSM/ISO/GOST 标准）加载到 990 PRO 微型气相色谱系统中。每次完成色谱分析后，990 PRO 微型气相色谱系统会生成

各种目标组分的归一化摩尔浓度，然后将它们自动应用于内部的能量含量计算过程。最终，将生成所分析气流的报告，其中包含有关能量含量的信息，包括总高位热值/低位热值（取决于以液态或气态存在的水）、密度、相对密度和沃泊指数。

本应用简报展示了利用 990 PRO 微型气相色谱系统对天然气进行成分分析和热值计算。

实验部分

在双通道 Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统上对模拟天然气进行分析。通道 1 为 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U 反吹通道，用于分析氮气、甲烷、二氧化碳和乙烷。通道 2 为 6 m Agilent J&W CP-Sil 5CB 直型通道，用于分析丙烷、异丁烷、丁烷、2,2-二甲基丙烷、异戊烷、戊烷和己烷。

所用的 990 微型气相色谱系统具有 PRO 和热值计算许可证。PRO 许可证支持在预定的时间自动运行仪器，并基于预加载的方法进行一体化数据处理（包括积分、鉴定和定量）。热值计算许可证支持在仪器内基于 PRO 气相色谱定量结果自动计算燃气的能量含量。

表 1 列出了用于天然气成分分析的分析方法。气体样品的组成列于表 2 中。借助 Agilent PROstation 软件，将分析参数预先写入 990 PRO 微型气相色谱系统主板中。使用 PROstation 绘制每种目标组分的外标校准曲线。

表 1. Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统的配置和分析条件

Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统参数		
通道类型	10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U 反吹通道	6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 直型通道
采样时间	30 秒	30 秒
进样器温度	110 °C	110 °C
柱压	200 kPa	175 kPa
柱温	80 °C	70 °C
反吹时间	11.3 秒	不适用

表 2. 模拟天然气的组成

化合物	浓度 (mol%)
氮气	2.04%
二氧化碳	3.12%
乙烷	0.575%
丙烷	0.084%
异丁烷	0.011%
丁烷	0.011%
2,2-二甲基丙烷	0.0106%
异戊烷	0.0097%
戊烷	0.011%
己烷	0.0102%
甲烷	平衡气

在分析实际样品之前，定义了归一化方法，并将其与校准和能量计算方法一起写入主板中。开始分析时，PRO 气相色谱将使用这些方法进行一体化数据采集和计算，生成有关样品的能量信息。在本应用中，热值计算方法基于 ISO 标准 6976-2016 开发，如方法设置所示 (图 1)。

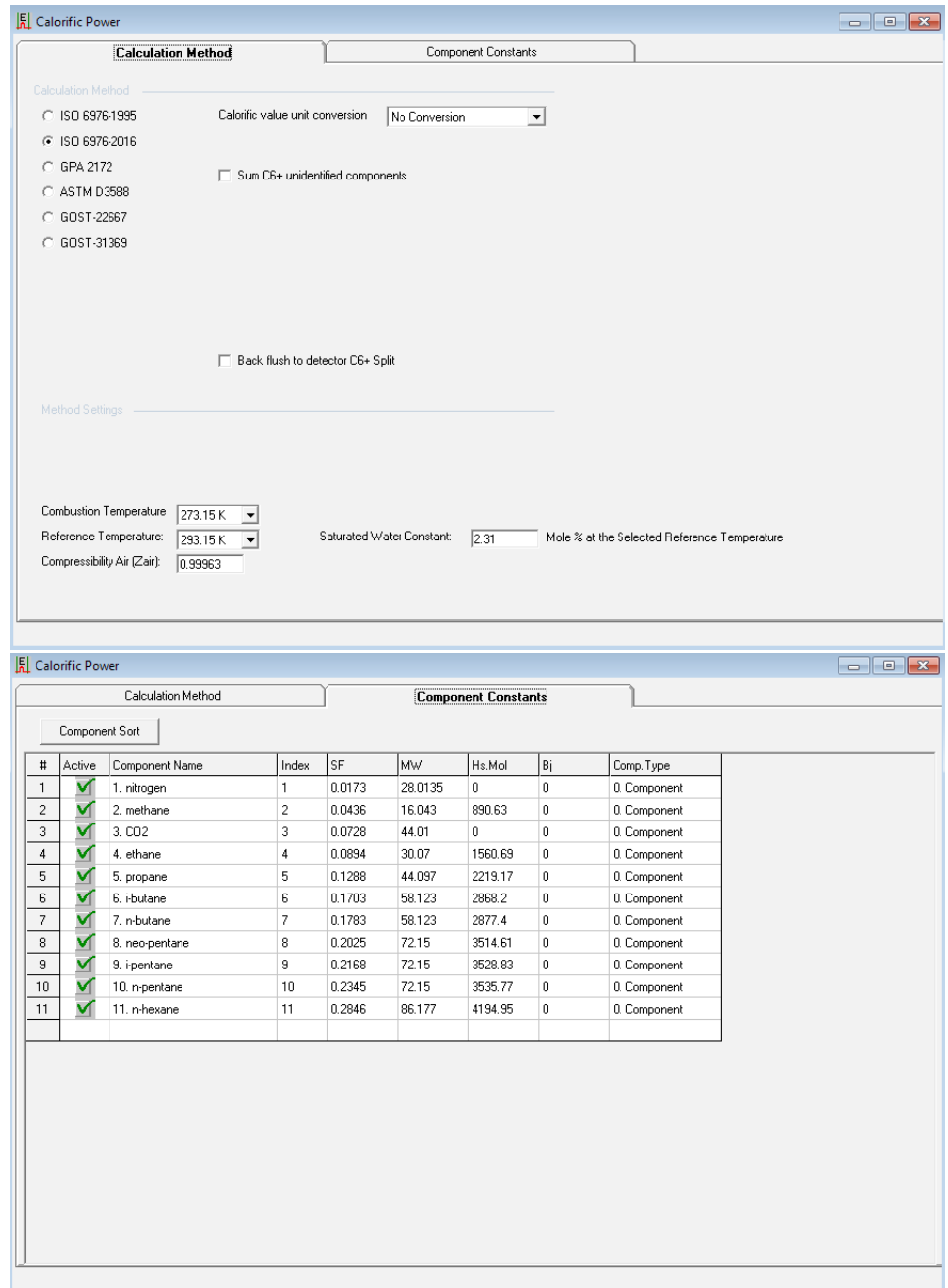


图 1. Agilent PROstation 软件中基于 ISO 标准的热值计算方法的设置

结果与讨论

图 2a 和 2b 显示了在通道 1 和通道 2 上获得的模拟天然气样品的色谱图。根据针对每个分析通道优化的积分参数，在仪器内对色谱峰进行积分。基于预先写入的 ESTD 曲线，利用积分结果生成每种目标组分的定量结果。根据归一化表中的设置，对两个分析通道上的所有目标组分进行了浓度归一化（图 3）。然后，根据预定义的能量计算方法，利用归一化浓度在仪器内进行热值计算。

图 4 显示了模拟天然气的定量和能量含量计算结果。“energy”（能量）部分显示了计算所遵循的标准，以及标准中需要计算的关键物理性质，例如压缩系数、相对密度/密度、以摩尔/重量/体积为单位的高位热值/低位热值以及沃泊指数。报告中显示的性质类型因标准的要求不同而有所差异。

基于色谱分析的定量结果显示在报告底部。同时报告了 ESTD 浓度和归一化浓度。每次完成色谱分离后，将在 Agilent PROstation 软件中生成该报告。在本研究所用的条件下，从采样到分离再到生成报告，整个分析周期约为 90 秒。如果使用连续流模式，分析周期可进一步缩短至 60 s。

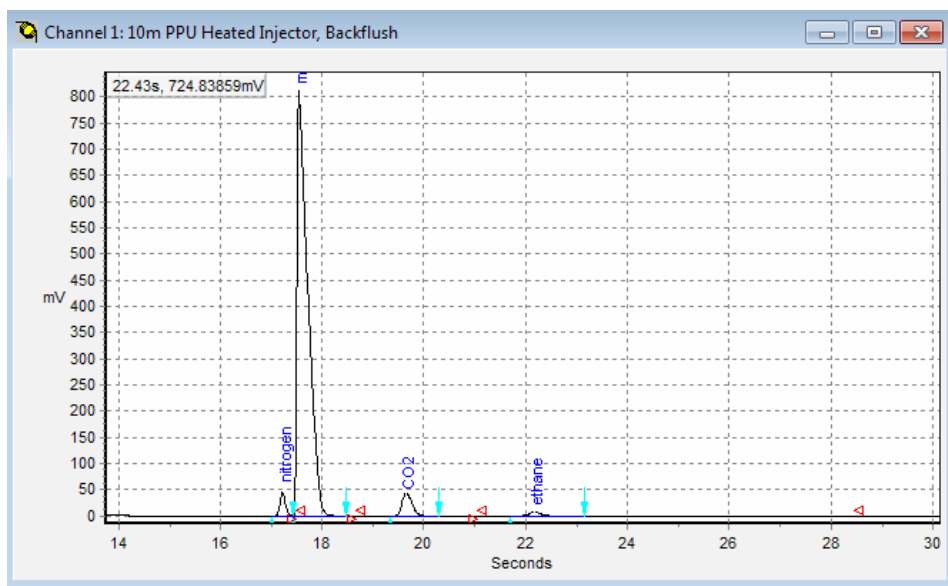


图 2a. 在 10 m Agilent J&W CP-PoraPLOT U 反吹通道上得到的 N₂/甲烷/CO₂/乙烷的色谱图

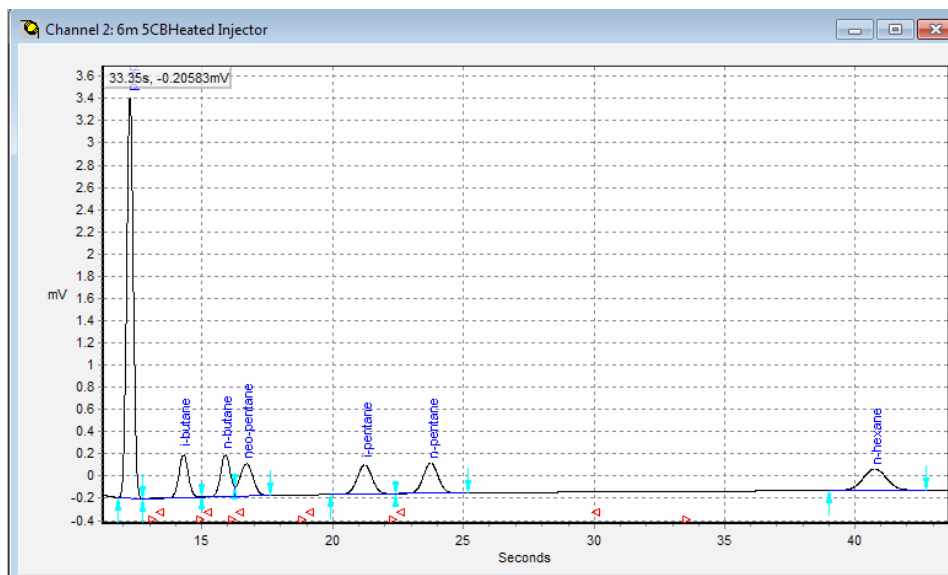


图 2b. 在 6 m Agilent J&W CP-Sil 5 CB 通道上得到的 C₃-C₆ 烃的色谱图

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

图 3. 本研究中用于天然气分析的归一化表设置

SAMPLE		ENERGY				CONDITIONS			
Sampling Time	08/10/2019 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	[kg/kmol]	17.2666	17.2839	Ambient Pressure	[kPa]	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 Idea)	[MJ/m3]	35.53	34.71				
Current Stream #	0	Inferior Heating Value (Volume Idea)	[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				
<input type="checkbox"/>	Hide non Appl.pks	Wobbe Index (Real)	[MJ/m3]	46.07	44.99				
<input type="checkbox"/>	Hide Ignored Appl.pks	Wobbe Index inferior	[MJ/m3]	41.43	40.46				

#	Channel	Peakname	ESTD Conc.	Norm. Conc.	Retention [s]	Area	Height	Meth-Index	Group#	R.F.	Weight%
1	1	nitrogen	0.019951	1.948797	17.38	24782.7169	13635198.2879	1	0	8.0504E-07	3.1617
2	1	methane	0.965245	94.283973	17.60	746196.9431	132556588.1529	2	0	1.293553E-06	87.5998
3	1	CO2	0.031328	3.060127	19.75	38813.4314	6589405.0554	3	0	8.071555E-07	7.7997
4	1	ethane	0.005773	0.563867	22.33	7757.2239	1375294.4939	4	0	7.441665E-07	0.9820
5	2	propane	0.000837	0.081791	12.24	1714.7951	352927.5260	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	3.745673E-07	0.0349
8	2	neo-pentane	0.000106	0.010374	16.69	282.8061	29531.1083	8	0	3.755436E-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	3.664084E-07	0.0450
11	2	n-hexane	0.000102	0.009941	40.74	332.8352	19101.1810	11	0	3.057677E-07	0.0496

图 4. Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统生成的能量含量计算报告

990 PRO 微型气相色谱系统可作为天然气分析的“检测器”或“传感器”。PROstation 软件用于

- 方法开发，包括分析、定性和定量方法以及能量含量计算方法
- 设置自动化模式
- 定义结果的输出方式

所有这些“命令”都由 PROstation 写入主板中。在实际分析中，Pro 微型气相色谱系统可自行运行，无需连接至 PROstation 软件。如果未连接 PROstation 软件，定量结果和能量含量将不会显示为此处所示的格式。结果可以滚动方式显示在 990 PRO 微型气相色谱系统的触摸屏上，如图 5 所示。此外，结果可通过 FTP 输出为 .txt 文件，或使用 Modbus 协议输出至其他终端进行监视和记录。模拟输出是产

生分析结果的另一种方法，通过连接至扩展模拟板以电压或电流信号的形式生成分析结果（图 6）。可预先定义模拟信号与定量结果或能量含量的转换关系，并将其加载到 PRO GC 主板上。



图 5. 显示在 Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统触摸屏上的热值计算结果

结论

本应用简报展示了使用 Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统进行天然气成分分析和能量含量计算。在 990 PRO 微型气相色谱系统上激活 PRO 许可证和热值计算许可证，可实现自动化燃气成分分析和能量含量计算。从采样、分离、定量到热值计算和结果输出，整个分析过程均根据 PRO 微型气相色谱系统主板上预先编写的方法和自动化模式自动执行。能量计算方法根据各种国际标准开发，包括 ASTM、ISO、GPA 和 GOST 标准。所有方法均在 PROstation 中开发，然后下载到 990 PRO 微型气相色谱系统中，使系统可以实现独立的自动化运行。能量含量计算结果可以显示在本地触摸屏上，也可以通过 FTP、Modbus 和模拟信号进行输出以实现监测和记录。

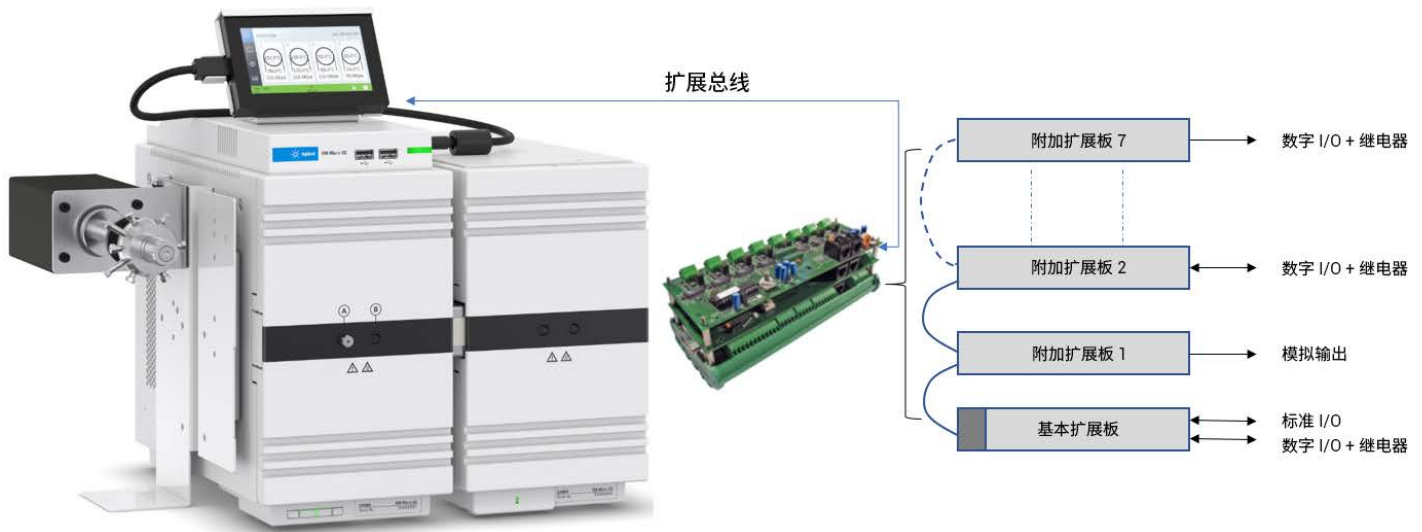


图 6. Agilent 990 PRO 微型气相色谱系统与扩展板连接，用于分析结果的模拟输出

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019
2019 年 10 月 9 日，中国出版
5994-1374ZHCN