

Analizador de biogás basado en el sistema Micro GC Agilent 990

Autor

Jie Zhang
Agilent Technologies, Inc.

Resumen

Esta nota de aplicación presenta un método para el análisis de biogás utilizando dos versiones del analizador de biogás Micro GC Agilent 990. El analizador de biogás Micro GC Agilent 990 es adecuado para el análisis de biogás puro. El analizador de biogás Micro GC Agilent 990 ampliado es adecuado para el análisis de muestras de biogás mezclado con otras corrientes de hidrocarburos.

Introducción

El biogás es producido por la descomposición de la materia orgánica por bacterias anaeróbicas. La materia prima del biogás incluye distintos tipos de materia orgánica. Las materias primas más habituales son las aguas residuales, el estiércol, los residuos industriales orgánicos y los cultivos energéticos.

Los principales componentes del biogás son el metano y el dióxido de carbono. El metano es una valiosa fuente de energía y posee un amplio abanico de usos; por ello se usa el biogás como fuente de energía alternativa. Con el fin de incrementar el valor calorífico del biogás, en ocasiones es necesario quitar parte del dióxido de carbono o mezclarlo con otras corrientes de hidrocarburos. Además del metano, el dióxido de carbono y algunos hidrocarburos, otros componentes gaseosos que forman parte del biogás en menor porcentaje son el monóxido de carbono, el nitrógeno, el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno. Algunos de los componentes no realizan ninguna contribución al contenido energético, mientras que otros son corrosivos y potencialmente venenosos. Es importante conocer la composición y la concentración del biogás antes de incorporarlo a la red de suministro.

El sistema Micro GC Agilent 990 proporciona un análisis de gas rápido y preciso. Permite alojar hasta dos canales analíticos en la cabina básica para el análisis de gas. Pueden combinarse dos cabinas para alojar hasta cuatro canales para el análisis de gases con composición compleja, como el gas de refinería y el gas natural. Los analizadores de biogás Micro GC Agilent 990 evolucionaron desde sus homólogos de la serie 490¹. Están diseñados para el análisis de biogás de distinta composición. Los analizadores de biogás 990 se ajustan en fábrica y se entregan a los clientes con un método optimizado, con resultados de prueba de fábrica, con una muestra de comprobación y con un manual de funcionamiento.

Analizador de biogás

Hay dos tipos de analizadores basados en la plataforma Micro GC 990 para el análisis de biogás. El analizador de biogás Micro GC Agilent 990 se recomienda para el análisis de biogás puro. Consta de dos canales analíticos. Uno es un canal Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m para el análisis de gas permanente, monóxido de carbono y metano; el otro es un canal Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m para el análisis de dióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno. Ambos canales están equipados con una opción de retroflujo que protege la columna analítica de los componentes más pesados y asegura el rendimiento de la columna y la estabilidad a largo plazo del tiempo de retención. La opción de estabilidad del tiempo de retención (RTS) es una configuración predeterminada en el canal de retroflujo CP-Molesieve 5Å de 10 m del sistema Micro GC Agilent 990.

Con el fin de aumentar el valor calorífico del biogás, en ocasiones se mezclan con el biogás puro corrientes gaseosas que contienen hidrocarburos. En tales casos, el analizador de biogás Micro GC Agilent 990 ampliado es la mejor opción para el análisis de la composición del biogás. El analizador ampliado tiene tres canales: el 1 es un canal de retroflujo J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m, el 2 es un canal de retroflujo J&W CP-PoraPLOT U de 10 m y el 3 es un canal recto Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m. Los canales 1 y 2 son para el análisis de gases permanentes, metano, CO, CO₂, H₂S e hidrocarburos ligeros como el etano y el propano. El canal 3 es para el análisis de hidrocarburos de mayor punto de ebullición desde C₃ hasta C₉.

Experimento

En las Tablas 1 y 2 se muestra la configuración del analizador de biogás, así como las condiciones de análisis típicas de los diversos canales.

Tabla 1. Configuración de canales para los analizadores de biogás Micro GC Agilent 990.

	Analizador de biogás Micro GC Agilent 990	Analizador de biogás Micro GC Agilent 990 ampliado
Canal 1	Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å de 10 m, retroflujo, RTS	Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å de 10 m, retroflujo, RTS
Canal 2	Canal con retroflujo Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m	Canal con retroflujo Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m
Canal 3	NA	Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m, recto
Composición del biogás	Hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S	Hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, CO, CO ₂ , H ₂ S, hidrocarburos C ₂ a C ₉

Tabla 2. Resumen de las condiciones analíticas típicas para los analizadores de biogás.

	Agilent J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m, retroflujo, RTS	Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m, retroflujo	Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m, recto
Gas portador	Argón	Helio	Helio
Presión en la cabeza de columna	200 kPa	150 kPa	175 kPa
Temperatura de la columna	80 °C	80 °C	70 °C
Tiempo de inyección	40 ms	40 ms	40 ms
Tiempo de retroflujo ¹	10 segundos	11,8 segundos	NA
Señal invertida	Sí	No	No
Temperatura de entrada de la muestra y del inyector	110 °C	110 °C	110 °C

¹ El tiempo de retroflujo depende del canal de la columna y debe ajustarse para cada columna.

Resultados y comentarios

En la figura 1 se muestran los cromatogramas para el análisis de gas permanente en el canal de retroflujo J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m. Para analizar el hidrógeno en el rango amplio de concentraciones, se usa argón como gas portador. Existen grandes cantidades de dióxido de carbono en el biogás debido a su proceso de producción. El rendimiento de la columna Molesieve 5Å es susceptible a la humedad y al dióxido de carbono. Para proteger la columna Molesieve 5Å del CO₂ y la humedad, se usó la opción de retroflujo. Configurando el tiempo de retroflujo adecuado, helio, neón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano y monóxido de carbono eluyen en la columna analítica antes de que se inicie la función de retroflujo. Con el cambio de la válvula de retroflujo, se revierte el flujo de gas en la precolumna para enviar al viente la humedad, el dióxido de carbono y otros hidrocarburos de alto punto de ebullición. Además, hay una opción de estabilidad de tiempo de retención (RTS) instalada entre el módulo de control electrónico de gas dinámico (DEGC) y el módulo de columna. El RTS funciona como un filtro para eliminar la humedad, el dióxido de carbono y los hidrocarburos del gas portador, lo cual es beneficioso para la estabilidad del tiempo de retención a largo plazo del canal Molesieve 5Å.

El canal J&W CP-PoraPLOT U de 10 m se usa para el análisis del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno. Para la mezcla de biogás con corrientes de hidrocarburos, también se analizan el etano y el propano en el canal PPU. En la Figura 2 se muestra la separación en línea base de dióxido de carbono, etano, sulfuro de hidrógeno y propano. Se realiza un retroflujo de los hidrocarburos superiores a C₃ para sacarlos de la precolumna y reducir el tiempo de

análisis, lo que ayuda a generar una línea base limpia para el siguiente análisis. La ruta de flujo de muestras desde la entrada de la muestra hasta la cabeza de la precolumna es desactivada por la técnica UltiMetal patentada por Agilent.

De este modo se reduce la adsorción del sulfuro de hidrógeno y mejora la forma de pico, facilitando y aumentando la exactitud de la integración de picos, lo que mejora la reproducibilidad para el análisis de sulfuro de hidrógeno.

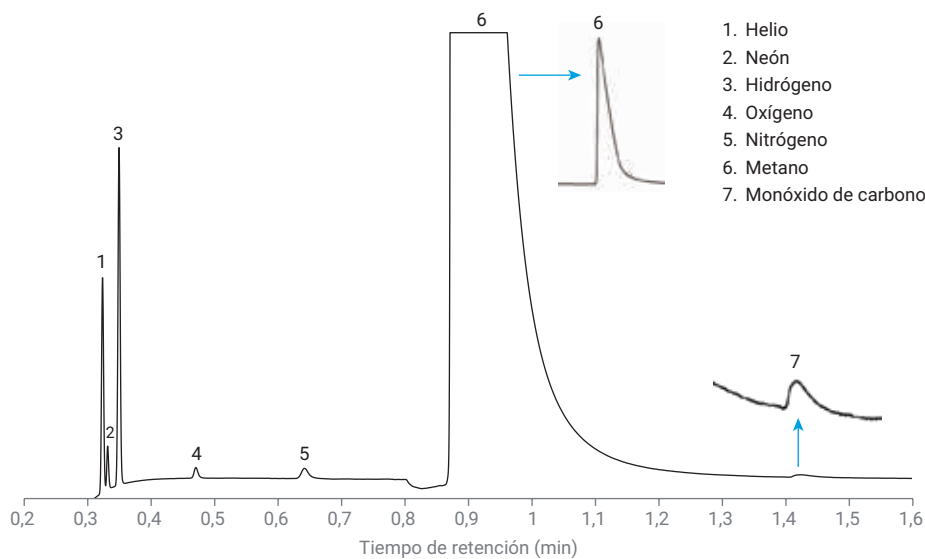


Figura 1. Cromatograma de gases permanentes en el canal Agilent J&W CP-Molesieve 5 Å.

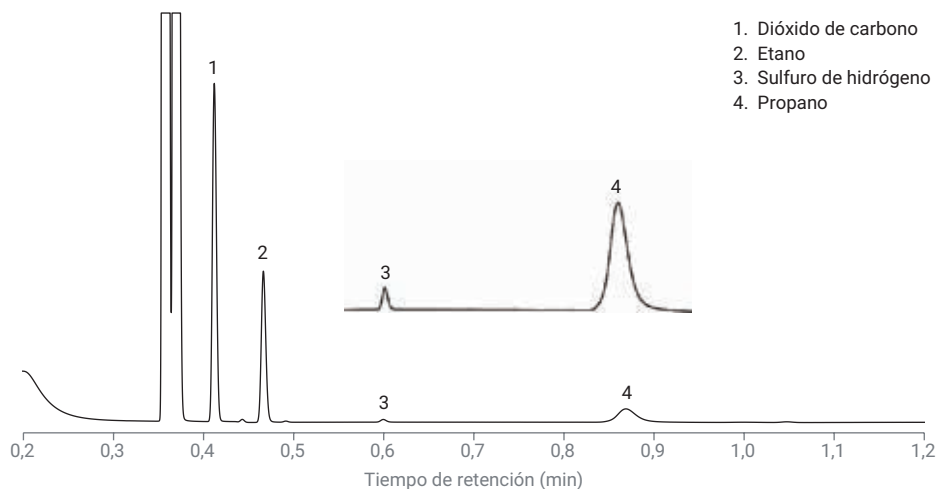


Figura 2. Cromatograma de dióxido de carbono, etano, sulfuro de hidrógeno y propano en el canal Agilent J&W CP-PoraPLOT U de retroflujo de 10 m.

Los hidrocarburos de mayor punto de ebullición, del propano al *n*-nonano, se analizan en el canal J&W CP-Sil 5 CB de 6 m. Los cromatogramas de las Figuras 3 y 4 muestran una buena separación de los componentes diana. Este canal ayuda a expandir el análisis de biogás desde el biogás puro hasta su mezcla con gas natural o gas licuado del petróleo.

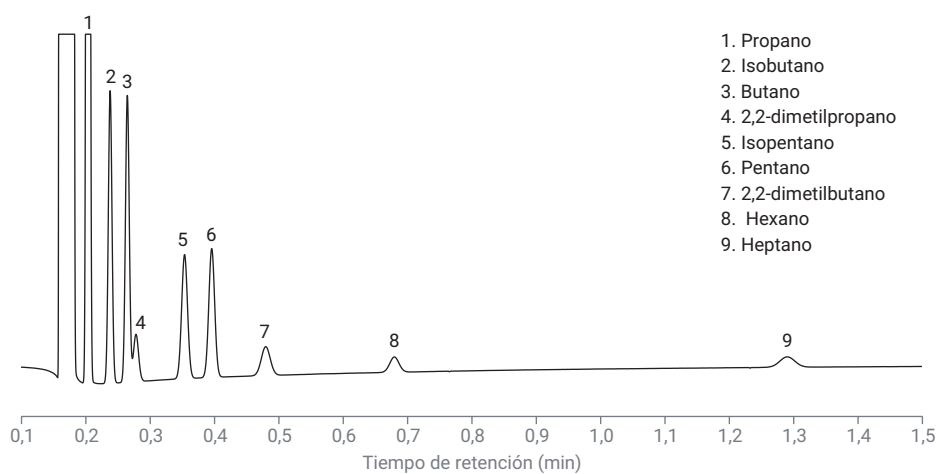


Figura 3. Cromatograma de la mezcla de hidrocarburos desde propano hasta heptano en el canal Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m.

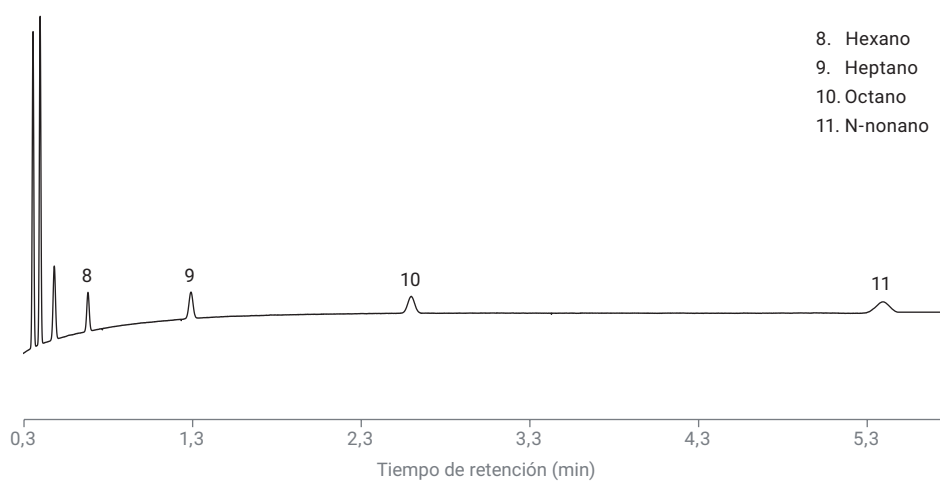


Figura 4. Cromatograma de octano y n-nonano en el canal Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m.

En la Tabla 3 aparecen tabuladas la reproducibilidad del área y del tiempo de retención para una muestra de biogás simulada analizada mediante la versión extendida del analizador de biogás. La reproducibilidad del TR estuvo comprendida entre el 0,002 % y el 0,027 %. La reproducibilidad del área estuvo comprendida entre el 0,032 % y el 2,0 %, dependiendo principalmente de la concentración del compuesto. En general, cuanto mayor es la concentración, mejor es la reproducibilidad de la cuantificación. Los componentes con una concentración superior al 1 % consiguen con facilidad una reproducibilidad del área inferior al 0,5 %, como el metano, el CO₂ y el etano. Las concentraciones de He, H₂, O₂ y N₂ en la muestra de prueba están próximas entre sí, entre 500 y 1.000 ppm. El uso de argón como gas portador ayuda a incrementar drásticamente la respuesta de H₂ y He, y por ello la reproducibilidad del área en estos casos es mejor que para O₂ y N₂. El excelente rendimiento de la precisión del TR y de la reproducibilidad del área, como se muestra en la Tabla 3, se basa en el preciso control térmico y de la neumática del sistema Micro GC Agilent 990.

Conclusión

Hay dos tipos de analizador Micro GC Agilent 990 disponibles para el análisis de biogás. Uno es para el análisis de biogás puro, y está equipado con dos canales. El análisis de gases permanentes y metano se realiza en el canal J&W CP-Molesieve 5Å de 10 m. Se utiliza argón como gas portador para la medida de hidrógeno en todo el amplio intervalo de concentraciones. El análisis de dióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno se realiza en el canal Agilent J&W CP-PoraPLOT U de 10 m. La ruta de flujo de muestras, con recubrimiento inerte, garantiza una buena forma de pico para el sulfuro de hidrógeno. Los canales J&W CP-Molesieve 5Å y CP-PoraPLOT U están configurados como opciones

Tabla 3. Reproducibilidad del área y del tiempo de retención para una muestra de biogás simulada analizada en la versión extendida del analizador de biogás.

Compuestos	TR (min)	% RSD del TR	Área (mv × s)	% RSD del área	N.º canal de análisis
Helio	0,323	0,008	1,004	0,112	1
Neón	0,331	0,008	0,180	0,290	1
Hidrógeno	0,349	0,007	1,618	0,060	1
Oxígeno	0,470	0,007	0,097	2,0	1
Nitrógeno	0,642	0,009	0,172	1,94	1
Metano	0,876	0,019	405,530	0,033	1
Monóxido de carbono	1,426	0,027	0,297	1,607	1
Dióxido de carbono	0,412	0,007	3,987	0,070	2
Etano	0,466	0,007	2,011	0,047	2
Sulfuro de hidrógeno	0,599	0,007	0,047	1,102	2
Propano	0,869	0,009	0,786	0,284	2
Isobutano	0,238	0,005	0,787	0,019	3
Butano	0,264	0,005	0,813	0,032	3
Isopentano	0,353	0,004	0,539	0,236	3
2,2-dimetilpropano	0,278	0,006	0,169	0,121	3
Pentano	0,396	0,004	0,555	0,129	3
2,2-dimetilbutano	0,480	0,005	0,192	0,337	3
Hexano	0,679	0,006	0,106	1,11	3
Heptano	1,290	0,007	0,118	1,17	3
Octano	2,596	0,017	0,129	1,066	3
N-nonano	5,382	0,002	0,137	1,70	3

de retroflujo para proteger la columna analítica de contaminantes pesados, con el fin de obtener una mejor línea base y un tiempo de análisis más corto.

La versión extendida del analizador de biogás está configurada con tres canales. Los canales 1 y 2 son los mismos que los que se usan en el analizador de biogás básico. El canal PPU resuelve CO₂, H₂S, etano y propano. El canal 3 es un canal recto Agilent J&W CP-Sil 5 CB de 6 m. Es para el análisis de hidrocarburos con mayor punto de ebullición (normalmente hasta C₉). Este analizador ampliado es adecuado para el análisis de biogás mezclado con corrientes de hidrocarburos tales como el gas natural o el GLP.

El rendimiento de los analizadores de biogás se ha demostrado con el análisis de una muestra de biogás simulada. La excelente reproducibilidad del tiempo de retención (del 0,002 % al 0,027 %) y

la reproducibilidad del área (del 0,032 % al 2,0 %) garantiza un análisis cualitativo y cuantitativo con un elevado nivel de confianza.

Los analizadores de biogás Micro GC 990 son soluciones de confianza para el análisis de biogás. Se ajustan en fábrica con el rendimiento máximo y se entregan a los clientes con resultados de pruebas basados en una muestra de comprobación de fábrica. Se entrega una muestra de comprobación para la reverificación del rendimiento del analizador in situ, junto con un manual del usuario como ayuda para su uso.

Referencia

1. Analysis of Biogas Using the Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzer, *nota de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5990-9508EN, **2011**.

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE.UU., 1 de noviembre de 2019
5994-1376ES

