

DETERMINAÇÃO DE GASES INORGÂNICOS E HIDROCARBONETOS, ATÉ C6, EM GÁS NATURAL, POR CROMATOGRAFIA

Método

CONTEC

Comissão de Normas
Técnicas

SC - 20

Técnicas Analíticas
de Laboratório

Cabe à CONTEC - Subcomissão Autora, a orientação quanto à interpretação do texto desta Norma. O Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma é o responsável pela adoção e aplicação dos itens da mesma.

Requisito Mandatório: Prescrição estabelecida como a mais adequada e que deve ser utilizada estritamente em conformidade com esta Norma. Uma eventual resolução de não seguí-la ("não-conformidade" com esta Norma) deve ter fundamentos técnico-gerenciais e deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "dever", "ser", "exigir", "determinar" e outros verbos de caráter impositivo.

Prática Recomendada (não-mandatária): Prescrição que pode ser utilizada nas condições previstas por esta Norma, mas que admite (e adverte sobre) a possibilidade de alternativa (não escrita nesta Norma) mais adequada à aplicação específica. A alternativa adotada deve ser aprovada e registrada pelo Órgão da PETROBRAS usuário desta Norma. É caracterizada pelos verbos: "recomendar", "poder", "sugerir" e "aconselhar" (verbos de caráter não-impositivo). É indicada pela expressão: **[Prática Recomendada]**.

Cópias dos registros das "não-conformidades" com esta Norma, que possam contribuir para o aprimoramento da mesma, devem ser enviadas para a CONTEC - Subcomissão Autora.

As propostas para revisão desta Norma devem ser enviadas à CONTEC - Subcomissão Autora, indicando a sua identificação alfanumérica e revisão, o item a ser revisado, a proposta de redação e a justificativa técnico-econômica. As propostas são apreciadas durante os trabalhos para alteração desta Norma.

"A presente Norma é titularidade exclusiva da PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, de uso interno na Companhia, e qualquer reprodução para utilização ou divulgação externa, sem a prévia e expressa autorização da titular, importa em ato ilícito nos termos da legislação pertinente, através da qual serão imputadas as responsabilidades cabíveis. A circulação externa será regulada mediante cláusula própria de Sigilo e Confidencialidade, nos termos do direito intelectual e propriedade industrial."

Apresentação

As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas por Grupos de Trabalho – GTs (formados por especialistas da Companhia e das suas Subsidiárias), são comentadas pelos Representantes Locais (representantes das Unidades Industriais, Empreendimentos de Engenharia, Divisões Técnicas e Subsidiárias), são aprovadas pelas Subcomissões Autoras – SCs (formadas por técnicos de uma mesma especialidade, representando os Órgãos da Companhia e as Subsidiárias) e aprovadas pelo Plenário da CONTEC (formado pelos representantes das Superintendências dos Órgãos da Companhia e das suas Subsidiárias, usuários das normas). Uma norma técnica PETROBRAS está sujeita a revisão em qualquer tempo pela sua Subcomissão Autora e deve ser reanalisada a cada 5 (cinco) anos para ser revalidada, revisada ou cancelada. As normas técnicas PETROBRAS são elaboradas em conformidade com a norma PETROBRAS N-1. Para informações completas sobre as normas técnicas PETROBRAS, ver Catálogo de Normas Técnicas PETROBRAS.

DETERMINAÇÃO DE GASES INORGÂNICOS E HIDROCARBONETOS,
ATÉ C₆, EM GÁS NATURAL, POR CROMATOGRAFIA
(método)

1 OBJETIVO

Esta Norma descreve a determinação de gases inorgânicos (He, H₂, N₂, O₂, CO₂ e H₂S) e hidrocarbonetos até C₆, exceto ciclo-hexano e benzeno, presentes em gás natural, por cromatografia com fase gasosa.

2 NORMA A CONSULTAR

Da PETROBRAS

N-1382 - Titulação Potenciométrica de Gás Sulfídrico, Enxofre Mercaptídico e Sulfeto de Carbonila em Hidrocarbonetos Gasosos.

3 Resumo

Utilizando-se um detector de condutividade térmica (DCT), determina-se oxigênio, nitrogênio e metano com uma coluna de peneira-molecular; metano, etano, dióxido de carbono e gás sulfídrico com uma coluna de Porapak Q; hélio, hidrogênio e metano com uma coluna de sílica-gel. Utilizando um detector de ionização por chama de hidrogênio (DIC), determinam-se os hidrocarbonetos de C₃ até superiores a C₆ com uma coluna de silicone DC 200.

As análises nas quatro colunas são realizadas independentemente. Os valores obtidos em cada cromatograma são trazidos a uma base comum e procede-se o cálculo da composição do gás natural.

Propriedade da PETROBRAS

Palavras-chaves: HC-até-C₆ - Cromatografia - Gás-Natural.



Documents

Document Sharing Hub

4 APARELHAGEM

4.1 Cromatógrafo a gás dotado com detector de condutividade térmica e válvula de amostragem de gás.

4.2 Cromatógrafo a gás dotado com detector de ionização por chama de hidrogênio, válvula de amostragem de gás e válvula de reversão de fluxo.

4.3 Integrador eletromecânico ou eletrônico analógico digital.

4.4 Registrador potenciométrico apropriado para operar com cromatógrafo de gás com faixa de 0-1 mV.

4.5 Tubo de aço inoxidável, com 0,32 cm (1/8") de diâmetro externo.

4.6 Peneira-Molecular 13X, 80/100 mesh.

4.7 Porapak Q, 80/100 mesh.

4.8 Sílica-Gel, 80/100 mesh.

4.9 Silicone DC 200 sobre Chromosorb P (30%), 60/80 mesh (recheio preparado conforme descrito no Anexo II).

Nota - Outras fases estacionárias apolares podem ser utilizadas no preparo do recheio da coluna, tais como: Apiezon L, OV-101 e SE-30, sendo que o percentual destas fases deve ser tal que se consiga uma separação adequada para os componentes de interesse.

4.10 Nitrogênio, 99 % min.

4.11 Hidrogênio, 99 % min.

4.12 Ar sintético, 99 % min.

5 PREPARO DA APARELHAGEM

5.1 Coluna

O preparo das colunas utilizadas no método se encontra descrito no Anexo I.

5.2 Cromatógrafo

As condições de operação para cada coluna encontram-se descritas na Tabela I.

Tabela I
Condições de Operação para as Colunas
Utilizadas na Análise de um Gás Natural

Condições Cromatográficas	Peneira Molecular	Porapak Q+ Sílica-Gel	Sílica-Gel	Silicone DC 200
Tipo de Detector	CT	CT	CT	IC
Gás de Arraste	H ₂ (ou He)	H ₂ (ou He)	N ₂	N ₂
Vazão do Gás de Arraste	35 ml/min	30 ml/min	16 ml/min	17 ml/min
Temperatura da Coluna	60°C	60°C	70°C	100°C
Temperatura do Detector	150°C	150°C	150°C	150°C
Corrente do Detector	(1)	(1)	(1)	-
Vazão de Hidrogênio	-	-	-	(1)
Vazão de Ar Sintético	-	-	-	(1)

Notas: (1) Os valores das vazões de hidrogênio e ar sintético, bem como os da temperatura e corrente do detector, devem ser os recomendados pelo fabricante, para que o cromatógrafo opere em condições ótimas.

(2) Usando-se hidrogênio como gás de arraste deve-se ter cuidado com possíveis vazamentos, considerando a sua inflamabilidade e limites de explosividade.

6 PROCEDIMENTO

6.1 Análise de Oxigênio, Nitrogênio e Metano, com a Coluna de Peneira - Molecular

Conectar o cilindro que contém a amostra à válvula de amostragem de gás do cromatógrafo. Abrir a válvula do cilindro e purgar o tubo de amostragem por alguns minutos. Injetar o gás natural no cromatógrafo. Acompanhar o cromatograma obtido, comparando-o com o apresentado na figura 2 do Anexo III e identificar os picos. Terminada a eluição do último componente, obter as áreas. Efetuar os cálculos conforme indicado no Capítulo 7.

Nota - No caso de se suspeitar da presença de altos teores de CO₂ e umidade no gás, introduzir um filtro de CaCl₂ ou de ascarite no sistema de injeção.

6.2 Análise de Metano, Etano, Dióxido de Carbono e Gás Sulfídrico, com a Coluna de Porapak Q

Repetir o procedimento descrito em 6.1 e acompanhar o cromatograma obtido com a figura 1 do Anexo III.

Nota - Normalmente o teor de H₂S encontrado em um gás natural é baixo (menor que 100 ppm); por isso, dependendo da sensibilidade do DCT utilizado, sua determinação deve ser feita pelo método potenciométrico.

6.3 Análise de Hélio, Hidrogênio e Metano com a Coluna de sílica-Gel

Repetir o procedimento descrito em 6.1 e acompanhar o cromatograma obtido com a figura 3 do Anexo III.

6.4 Análise dos hidrocarbonetos de C3 até Superiores a C6 com a Coluna de Silicone DC 200

Repetir o procedimento descrito em 6.1 observando, com atenção, a reversão de fluxo que deve ser realizada após o registro do pico de metil-ciclo-pentano. Acompanhar o cromatograma obtido com a figura 4 do Anexo III.

7 CÁLCULO

Para obter-se o resultado global da análise de um gás natural é necessário fazer uma composição a partir dos valores das áreas, obtidas em cada análise. Como os resultados obtidos com o detector de condutividade térmica são relativos a volume e os com o detector de ionização por chama de hidrogênio são relativos a massa, deve ser feita uma conversão, de volume para massa, multiplicando as áreas de cada componente, das análises realizadas com DCT, pelas respectivas massas moleculares e fatores de resposta (Tabela II). O conjunto de valores assim obtido, para cada cromatograma, mantém entre si a mesma relação ponderal que os componentes na amostra. Pela utilização de picos comuns e um simples cálculo de proporção, todos os valores são trazidos então a uma mesma base.

Um exemplo de cálculo da composição do gás natural é mostrado no Anexo II.

Tabela II

Fatores de Resposta em Volume, Multiplicativos
para o Detector de Condutividade Térmica

Componentes	Fator de Resposta Gás de arraste = H ₂	Fator de Resposta Gás de Arraste = N ₂
Metano	1,00	1,00
Hélio	-	0,41
Hidrogênio	-	0,26
Oxigênio	0,98	-
Nitrogênio	0,87	-
Dióxido de Carbono	0,71	-
Etano	0,67	-
Propano	0,49	-
H ₂ S	0,67	-