



A MEDIÇÃO DE HIDROCARBONETOS TOTAIS COM DETECTOR DE PLASMA¹

Todd Newell²
Felipe Azevedo³

Resumo

Uma das medições mais importantes na produção de gases industriais é a de presença de hidrocarbonetos. A medição de hidrocarbonetos em ar durante a produção de O₂, N₂ e Ar numa fábrica criogênica de separação do ar é importante para a segurança da unidade de produção. Esta medição em O₂ puro também é chave para evitar uma explosão na coluna de separação, tanque de armazenagem, e caminhões que transportam O₂ puro. Atualmente, a tecnologia mais aceita para medir hidrocarbonetos totais é a com o detector de ionização de chama (FID). O FID funciona bem para esta aplicação mas necessita ter um fluxo constante de um gás combustível para queimar os hidrocarbonetos na amostra. O combustível tipicamente é H₂ ou uma mistura de H₂ com N₂ ou He. Em qualquer caso, ao ter sempre a presença de um fluxo de gás com alta porcentagem de H₂, apresenta-se um risco de operação tanto nas fábricas de produção como nos laboratórios de gases. O risco é ainda maior na medição de hidrocarbonetos em ar sintético e Oxigênio puro. Uma alternativa do detector FID é um detector de plasma dentro de um cromatógrafo. O detector de plasma não precisa de um combustível para medir hidrocarbonetos totais e também separa a medição dos hidrocarbonetos entre CH₄ e NMHC (Hidrocarbonetos não Metanos). Esta solução reduz o risco de uma explosão e também ajuda indicar a origem da contaminação dos hidrocarbonetos no processo permitindo um ajuste mais preciso afim de reduzir a contaminação do processo mais rapidamente.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos; Análise; Segurança.

TOTAL HYDROCARBON MEASUREMENT WITH PLASMA DETECTOR

Abstract:

One of the most important measurements at industrial gas production is the hydrocarbon presence. Hydrocarbon measurement in air during the O₂, N₂ and air production at cryogenic air separation plant is critical for safety at production unit. Hydrocarbon measurement in pure O₂ is also key in order to avoid explosion at separation column, storage tank and trucks which transport pure O₂. The most current technology accepted to measure hydrocarbons is with Flame ionization detector (FID). FID technology works well for this application but requires constant flow of combustible gas to burn sample hydrocarbons. Typical combustible is H₂ or mixture of H₂ and N₂ or He. Any case, it always requires presence gas flow with high percentage of H₂, which is an operation risk for industrial plants or specialty gas labs. Risk is greater when measuring hydrocarbon in synthetic air and pure Oxygen. An alternative for FID detector is plasma detector inside of Gas Chromatography. Plasma detector doesn't need combustible gas to measure hydrocarbon and also separates measurements between CH₄ and NMHC (non methane Hydrocarbon). This solution reduces explosion risk and also help to indicate when process hydrocarbon contamination begins allowing accurate tune and reducing it quickly.

Key words: Hydrocarbon; Analysis; Safety.

¹ Contribuição técnica ao 31º Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 25º Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 17 a 20 de agosto de 2010, Foz do Iguaçu, PR

² Products Marketing Manager –GC&Plasma Products, Servomex Company Inc, Sugar Land, TX USA

³ Brazil Country Manager, Servomex Company Inc., Rio de Janeiro, Brasil



1 INTRODUÇÃO

Antes de começar a construção de uma nova planta criogênica de separação do ar, o operador conduz um estudo do ar ambiente para determinar o nível e tipos de hidrocarbonetos presentes. Se a nova fábrica estiver localizada perto de um complexo petroquímico ou uma refinaria, tipicamente teria uma ampla gama de hidrocarbonetos presentes no ar. Ao contrário, se a fábrica estiver localizada numa área isolada ou perto de uma siderúrgica ou fábrica de papel e celulose, a variedade de hidrocarbonetos no ar seria limitada.

Dependendo dos resultados do estudo do ar ambiente e o nível e tipos de hidrocarbonetos presentes, o operador decide medir Hidrocarbonetos Totais (THC), Metano e Hidrocarbonetos Não Metanizados (CH₄ e NMHC), ou uma série de hidrocarbonetos individuais como Metano, Acetileno, Propano, Propileno, Etano, e Etileno entre outros.⁽¹⁾

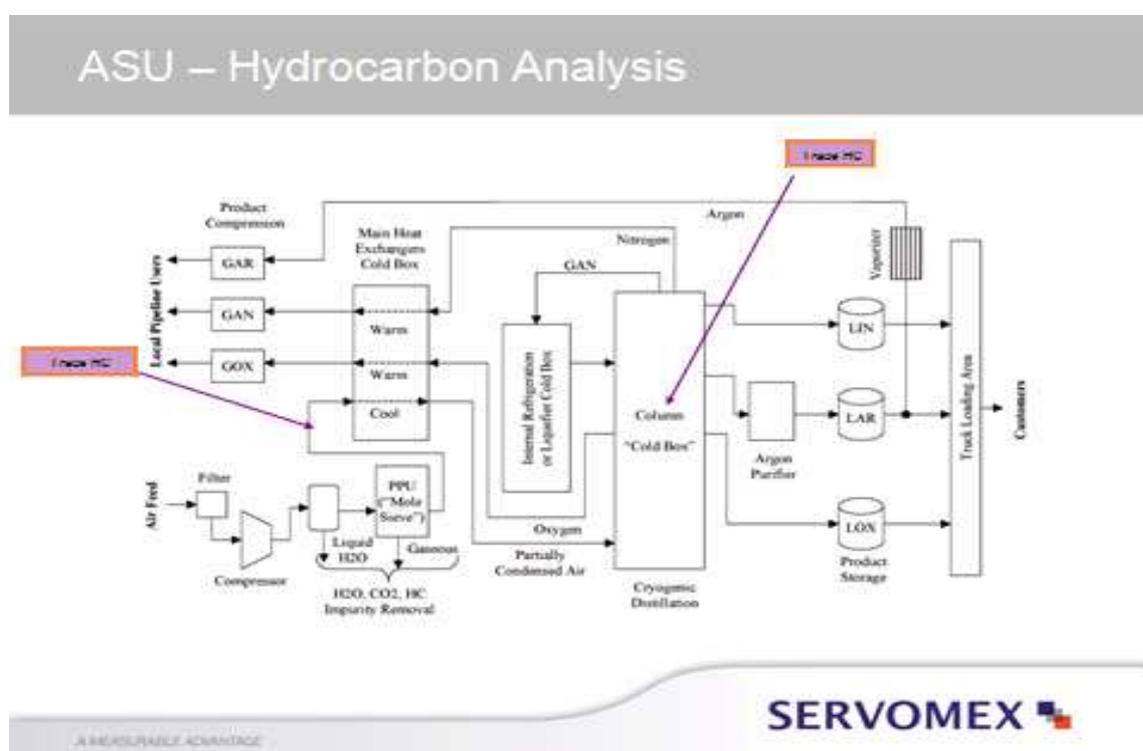


Figura 1 - Diagrama de uma planta criogênica típica com os pontos de análise de hidrocarbonetos.⁽²⁾

2 DISCUSSÃO

2.1 Medição de Hidrocarbonetos Totais com um Analisador FID

A solução mais comum para a medição de hidrocarbonetos num processo de separação do ar criogênica é um analisador de hidrocarbonetos totais (THC). Esta opção é selecionada quando a variedade de hidrocarbonetos é limitada e um analisador calibrado como Metano é representativo de todos os hidrocarbonetos presentes. O analisador tipicamente trabalha sobre 3 faixas de medição (0-10 ppm, 0-100 ppm, 0-1000 ppm) e tem uma saída de 4-20 mA e deve ter um selecionador automático de faixa que coloca a saída de 4-20 mA a operar na faixa adequada a concentração medida para ter a maior resolução possível.



O detector neste analisador é do tipo de ionização de chama (FID) e exige ar e um combustível para operar. No caso de medição de Hidrocarbonetos Totais em Oxigênio puro ou Oxigênio puro e Ar com o mesmo analisador, o combustível é uma mistura de 60% Nitrogênio e 40% Hidrogênio com menos de 0.5 ppm de hidrocarbonetos (outra opção é 60% Hélio e 40% Hidrogênio). Para medir Hidrocarbonetos Totais em ar unicamente, o combustível é H₂ puro. Em qualquer caso, é importante selecionar um analisador que tem um consumo de combustível reduzido para baixar os custos de operação (custo do cilindro, logística, tempo fora de operação para trocar o cilindro) e prolongar intervalos de calibração.



Figura 2 -Analisador FID de hidrocarbonetos totais.⁽²⁾

2.2 Análise de Metano e Hidrocarbonetos Não Metanizados com Detector PED

Quando o ar ambiente na fábrica tem uma variedade de hidrocarbonetos que tem diferentes níveis de explosividade (LEL), muitos operadores de planta optam por medir hidrocarbonetos em duas partes: Metano (CH₄) e Hidrocarbonetos não Metanizados (NMHC). A razão de ter duas medições independentes é obter pontos de alarme independentes que serão utilizados para parar o processo e fechar a produção no caso de um alto nível de hidrocarbonetos. Normalmente, CH₄ é medido numa faixa de 0-100 ppm e NMHC é medido numa faixa de 0-5 ppm. Se a planta definir um ponto de alarme único baseado na concentração de CH₄ (como no caso do analisador de Hidrocarbonetos Totais), existe a possibilidade de que a concentração de outros hidrocarbonetos (como acetileno) já ter acumulado acima do seu nível de explosividade (e o analisador não percebe) e a fábrica estaria operando numa condição perigosa. Por outro lado, se a planta definir o ponto de alarme mais baixo do que é normal para CH₄, o analisador de Hidrocarbonetos Totais poderia iniciar um alarme falso e causar uma parada desnecessária (e custosa) da produção. Neste último caso, pode ser que somente a concentração de CH₄ em um nível seguro ser a responsável pelo alarme.

Tipicamente esta medição é feita com um cromatógrafo e um detector de FID. Tal como o analisador de Hidrocarbonetos Totais, o detector FID exige ar e um gás combustível. Outra opção é medir CH₄ e NMHC com um cromatógrafo com 2 detectores de emissão de plasma (PED). Os detectores PED não exigem ar nem combustível e assim oferecem um custo de operação mais baixo. A eliminação da necessidade do gás combustível também reduz custos de instalação porque não é preciso uma válvula automática de fechamento do combustível no caso de apagamento da chama no detector, nem a instalação de um detector LEL no local onde está o analisador. Finalmente, o detector PED oferece segurança ao medir em ar e oxigênio puro porque não tem possibilidade de misturar oxigênio com hidrogênio. O único gás exigido no analisador com detector PED é o gás de arraste (argônio ou hélio).



Detector Technology - Plasma Detection System

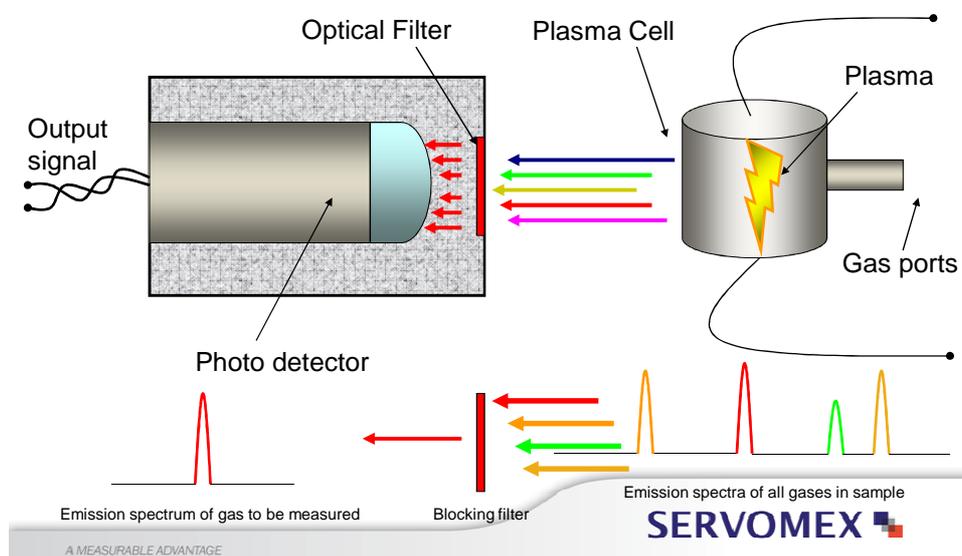


Figura 3 -Teoria do detector de emissão de plasma (PED).⁽²⁾

2.3 Análise de Hidrocarbonetos Individuais com Detectores FID no Cromatógrafo

As fábricas localizadas numa área de alta concentração e variedade de hidrocarbonetos no ar ambiente como ao lado de complexos petroquímicos ou de refino utilizam um cromatógrafo com um detector FID para medir hidrocarbonetos individuais. A análise específica que oferece esta opção permite o operador ter pontos individuais de alarme para cada hidrocarboneto presente e também ajuda a determinar de onde vem os hidrocarbonetos contaminantes. Com esta informação, o operador pode ajustar adequadamente o seu processo de limpeza do ar para reduzir o hidrocarboneto específico e garantir uma operação segura da planta. O analisador para esta aplicação deve ser projetado para medir até 8 gases individuais e com uma saída 4-20mA e contatos de alarme para cada gás medido.



Tabela 1 - Hidrocarbonetos tipicamente analisados no ar e no oxigênio puro em fábricas de separação do ar⁽²⁾

Background Gas = Air or Oxygen				
Typical Impurities	Name	Detector Type	Min.Range	LDL
CH ₄	Methane	Plasma	0-1 ppm	25 ppb
NMHC	Non-Methane Hydrocarbons	Plasma	0-1 ppm	50 ppb
C ₂ H ₂	Acetylene	FID	0-1 ppm	50 ppb
C ₂ H ₄	Ethylene	FID	0-1 ppm	50 ppb
C ₂ H ₆	Ethane	FID	0-1 ppm	50 ppb
C ₃ H ₆	Propylene	FID	0-1 ppm	50 ppb
C ₃ H ₈	Propane	FID	0-1 ppm	50 ppb
C ₄ H ₁₀	Butane	FID	0-1 ppm	100 ppb
<i>Carrier Gas</i>	<i>He (Helium) or Ar (Argon)</i>			

3 CONCLUSÃO

A análise de hidrocarbonetos é imprescindível para a segurança da operação de uma planta de separação do ar criogênica. Dependendo das condições do ar ambiente onde está localizada a fábrica, existem soluções diferentes para a medição. É importante a seleção do método adequado e de acordo com as condições de operação da fábrica.

REFERÊNCIAS

- 1 KERRY, FRANK G. "Industrial Gas Handbook, Gas Separation and Purification". CRC press, ISBN 0-8493-9005-2
- 2 SERVOMEX, applications note K4000^{NG}. UK, 2009