

Cromatografía gaseosa en línea Moderna aplicada a la medición de poder calorífico, medición de Dew Point; H₂S, y control de procesos

Ing. Gerardo Iriso

Introducción

Desde comienzo de los 80 la cromatografía gaseosa en línea se extendió en la determinación del valor del poder calorífico en las mediciones fiscales en línea.- El avance de la tecnología permite extender el rango de medición y llevar estos equipamientos a nuevas aplicaciones tales como la medición de Dew Point de hidrocarburos, trazas de H₂S y control de procesos en plantas de tratamiento de gas en general como producción de NGL y LNG.-

La cromatografía en línea para aplicaciones de medición de gas natural resultan tan importantes como los caudalímetros. En ambos equipamientos se busca mejorar la disponibilidad a través de diagnósticos predictivos y la exactitud para reducir los totales no contabilizado (costos).-

Hoy en día la cromatografía en paralelo permite la medición de hasta C₉+ en una muestra de gas natural lo que mejora la exactitud frente a la tecnología convencional de C₆+, y los costos incrementales de la energía justifican la inversión en esta tecnología cada vez a mas bajos caudales y a pesar de las bajas concentraciones.-

La mejora de exactitud no solo incide en la medición de energía sino que también en la medición volumétrica ya que se obtiene menor incertidumbre en el cálculo de supercompresibilidad por AGA 8.-

Además la cromatografía C₉+, permite la determinación del punto de rocío por software en línea a diferentes presiones configurables por telemetría en forma automática por telemetría en +-2°C de exactitud, esto resulta de suma importancia para el control de Dew Point de Hidrocarburos.-

No solamente el control de dew point de HC es importante en gasoducto sino también en plantas de tratamientos tales como una turboexpander, permitiendo aumentar su eficiencia.-

Todos estos beneficios permiten finalmente una reducción de costos.-

Existen muchos parámetros de calidad para protección de la cañería además del dew point que pueden ser medidos con un cromatógrafo tales como el O₂, N₂; CO₂, densidad, C₆+, Dew Point o trazas de H₂S.-

Medición de Composición y Energía

a.-Gas Natural

Dada la necesidad de medición de energía en cañerías de gas natural; hoy en día la necesidad de medición de volumen y masa mas energía hace necesario el uso de cromatografía para la determinación del poder calorífico en BTU o KCAL por unidad de volumen.-

El cromatógrafo es en esencia un analizador de composición, como tal es capaz de medir la composición molar de una mezcla de gas natural.-

Las composiciones típicas se muestran en la siguiente tabla;

- CH₄=80 a 100%
- N₂=0 a 5%
- CO₂=0 a 2%
- C₂H₆=0 a 10%
- C₃H₈=0 a 5%
- C₄H₁₀=0 a 1%
- C₅H₁₂=0 a 1%
- C₆H₁₄+0 to Dew Point
- Water Vapor, H₂, H₂S, CO, O₂, He, Ar.
- Poder calorífico y densidad

Rangos de medición típicos en un cromatógrafo on line de gas natural

Valores Típicos

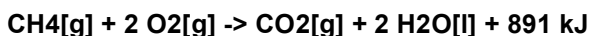
- CH₄=95.34%
- N₂=1%
- CO₂= 2%
- C₂H₆=1%
- C₃H₈=.5%
- C₄H₁₀=.03%
- C₅H₁₂=.03%
- C₆H₁₄+=.1
- Poder calorífico=9100Kcal/m³
- Densidad Relativa=0,6
- Densidad Absoluta=0.7 kg/m³

Exactitud +/- .25 BTU en 1000

b.-Combustión y Poder Calorífico

Cuando decimos que el metano es combustible, significa a que es posible quemarlo.

Químicamente, este proceso consiste en la reacción entre metano y oxígeno se llama COMBUSTION-. Cuando esta reacción se lleva a cabo, el resultado es dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), y una gran cantidad de energía:



BTU: BRITISH THERMAL UNIT – Medida de calor contenido

En un pie cúbico de volumen. 1BTU = DT 1°F @ 60°F (15°C).

BTU GROSS (SUPERIOR): Cantidad de energía que el gas transfiere en una combustión ideal y completa y que el agua, producto de dicha combustión esta en fase líquida.

BTU NET (INFERIOR): Cantidad de energía que el gas transfiere en una combustión ideal y completa y que el agua,

producto de dicha combustión esta en fase vapor.

1 BTU (British Thermal Unit)= 0.252 Kcal (Kilo Caloría)

A partir de la composición molar y de los valores de poder calorífico de cada uno de los componentes dadas por las tablas de la GPA (Gas Processing Association) número 2145, es posible la determinación del poder calorífico total de una muestra, siendo este valor;

$$PCal \left[\frac{KCal}{m^3} \right] = \sum_{i=1}^n \%c_i PCal_i$$

$$Dens Rel = \sum_{i=1}^n \%c_i Dens Rel_i$$

$$PCal_i \Rightarrow GPA2145$$

$$\%c_i \Rightarrow Cromatógrafo$$

Como vemos el poder calorífico se determina por unidad de volumen, y el AGA (American Gas Association) reporte número 5 nos determina el cálculo de Energía por unidad de Volumen.-

c.-Aplicación de medición fiscal de Energía

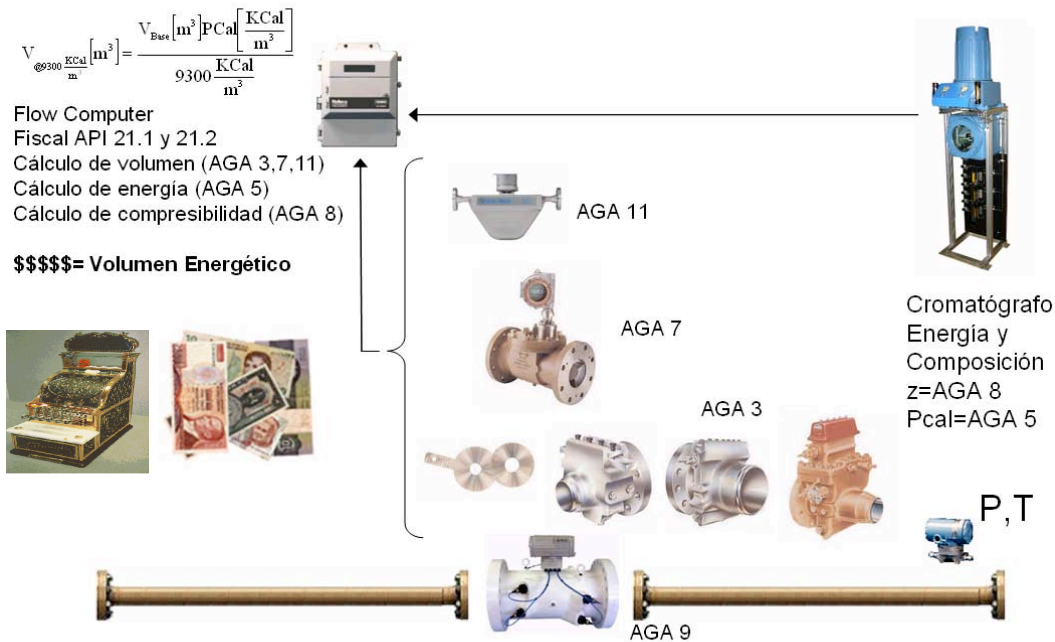
Hoy en día existen diferentes tecnologías para la determinación de volumen, y dado que la medición energética normalmente es una medición fiscal ya que involucra el conteo de dinero; tendremos que; para que todas las partes estén de acuerdo; utilizar normas de estandarización. Nuevamente recurriremos a los estándares del AGA a partir de los reportes de recomendación de uso de las diferentes tecnologías de medición.-

El AGA valida como tecnologías de medición fiscal a la placa orificio; turbina ultrasónico y medidores másicos.-

En la siguiente figura se describe un ejemplo de instalación típica de transferencia de custodia para gas natural.-

Como vemos las mediciones parciales se cierran en un computador de flujo que responde a un diseño recomendado por el capítulo 21 del API aplicado a las mediciones electrónicas.-

APLICACIÓN DE TRANSFERENCIA CUSTODIADA DE GAS



Finalmente el computador de flujo integra las dos mediciones de Energía dada por el cromatógrafo y volumétrica o másica dado por el medidor de flujo; obteniéndose como resultado la medición de energía dado por;

$E = V \times \text{Poder Calorífico}.$

Para las transacciones comerciales tenemos que \$\$\$\$ es proporcional a MMBTU.-

En Argentina utilizaremos para la medición de Energía el Volumen Energético referenciado a 9300KCAL de acuerdo a la siguiente formula de cálculo; que no es mas que el volumen energético dividido por una constante (9300KCAL/m3), llevando los valores de Energía a m3 referenciados a 9300KCAL/m3.-

$$V_{@9300 \frac{KCal}{m^3}} [m^3] = \frac{V_{Base} [m^3] p_{Cal} \left[\frac{KCal}{m^3} \right]}{9300 \frac{KCal}{m^3}} =$$

$$V_{@9300 \frac{KCal}{m^3}} [m^3] = \frac{E [KCal]}{9300 \frac{KCal}{m^3}} =$$

$$V_{@9300 \frac{KCal}{m^3}} [m^3] = \frac{M [kg] p_{Cal} \left[\frac{KCal}{kg} \right]}{9300 \frac{KCal}{m^3}}$$

d.-Medición de Supercompresibilidad

En la ecuación de gases ideales ($PV=nRT$) se relaciona la presión, temperatura y el volumen en un gas donde se asume que las moléculas que lo componen no tiene volumen y además las fuerzas de interacción (atracción-repulsión) no existen.

En la realidad esto no ocurre y lo que se hace es corregir la ecuación anterior para adaptarla a las condiciones reales agregando un factor:

$PV = ZnRT$, el factor Z es el conocido como factor de compresibilidad que tiene en cuenta ambos efectos:

- 1.- el volumen finito de las moléculas que ocupan un espacio dado.
- 2.- las fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas.-

Todos los valores de caudal volumétrico se expresarán a caudal base, ya que el caudal de medición dependerá de las presiones y temperaturas de flujo que nunca serán las mismas.-

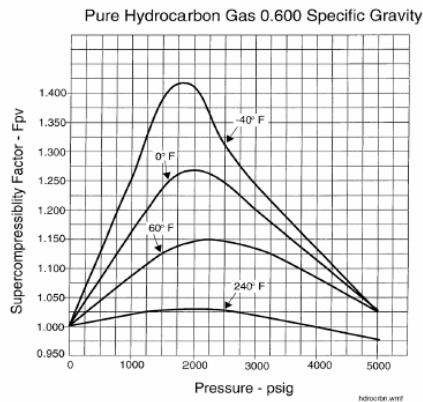
Con lo cual aplicaremos esta ecuación para llevar la medición de caudal volumétrico a una condición de referencia tal como se define en la siguiente tabla;

País	Condiciones de referencia	
	Tbase	Pbase
Argentina	15 °C	101,325 kPa
Europa	15 °C	101,325 kPa
	0 °C	101,325 kPa
EEUU	60 °F	14,696 psi (abs)
	60 °F	14,73 psi (abs)

La raíz cuadrada de la relación del factor de compresibilidad a condiciones base y a condiciones de flujo es conocida como factor de supercompresibilidad, F_{pv} .

$$F_{pv} = \sqrt{\frac{Z_{Base}}{Z_{Flow}}}$$

En la grafica siguiente se observa la variación del F_{pv} en función de la presión para una muestra dada.-



Como vemos el Fpv se obtiene de los factores de compresibilidad que se determinan por la composición, presión y temperatura.-

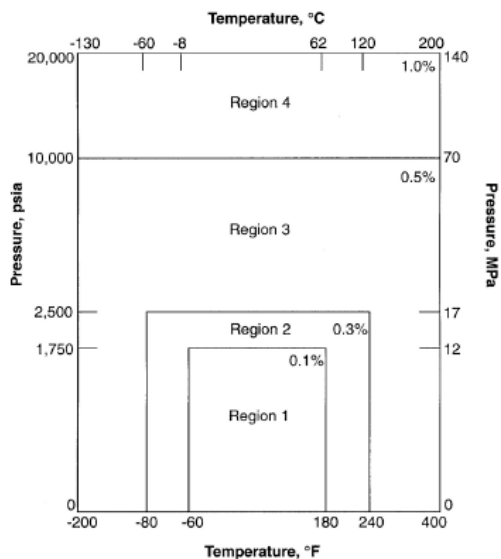
El cromatógrafo a partir de la composición permite la determinación del Fpv.-

La versión 1992 del AGA reporte número 8 permite el cálculo del factor de supercompresibilidad sólo para gases en los siguientes rangos de operación:

Presión, psig. 0 a 40000

Temperatura, °F -200 a 760

Cuando el gas a analizar cae dentro del rango de valores expresados en la columna denominada *Normal* en la tabla 2, la figura a continuación puede ser utilizada para determinar la incertidumbre esperada para varias condiciones de operación. Si la composición cae dentro de los valores de la columna denominada *Expanded*, la incertidumbre puede ser sustancialmente mayor, especialmente si las condiciones de operación hacen que se salga de la Región 1 de dicha figura.



Si observamos las ecuaciones de cálculo de Flujo dadas poor el reporte número 3 del AGA para medición de volumen por placa orificio;

$$Q_{Base} = E_{Base} Y_1 N_{Base} C_{Base} d^2 \sqrt{\frac{Z_s P_{Flow} h_w}{G_{rel} Z_{Flow} T_{Flow}}}$$

$$Q_{Base} = \frac{m^3}{h} \text{ } 1ATM, 15^{\circ}C = \frac{m^3}{h}$$

$$E_{Base} = Vel_aproach_factor$$

$$N_{Base} = units_convert$$

$$Y_1 = Gas_expansion$$

$$C_{base} = Orifice_plate_discharge_coeff.$$

O la ecuación de corrección a caudal base de acuerdo a los reporte número 7 y 9 para turbina y ultrasónico respectivamente;

$$Q_{Base} = Q_{Flow} \left(\frac{P_{Flow}}{P_{Base}} \right) \left(\frac{T_{Base}}{T_{Flow}} \right) \left(\frac{Z_{Base}}{Z_{Flow}} \right)$$

Como vemos en todas estas ecuaciones el valor de Z ajusta el valor volumétrico obtenido del flujómetro; con esto decimos que el cromatógrafo es doblemente importante en la determinación del volumen energético tanto por su importancia en la medición de energía e incidencia en la medición de volumen.-

Principio de Funcionamiento.-

De todo lo expresado resulta evidente que debemos contar con la información de composición molecular de una muestra de gas natural o composición molar porcentual.-

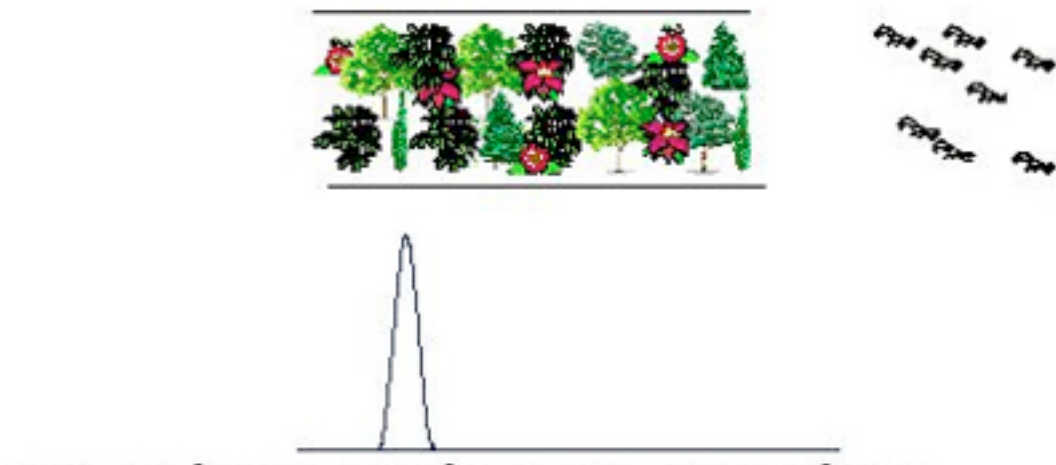
La cromatografía actual se basa en la separación de componentes livianos de pesados por la diferencia en el tiempo de tránsito de cada uno de ellos.



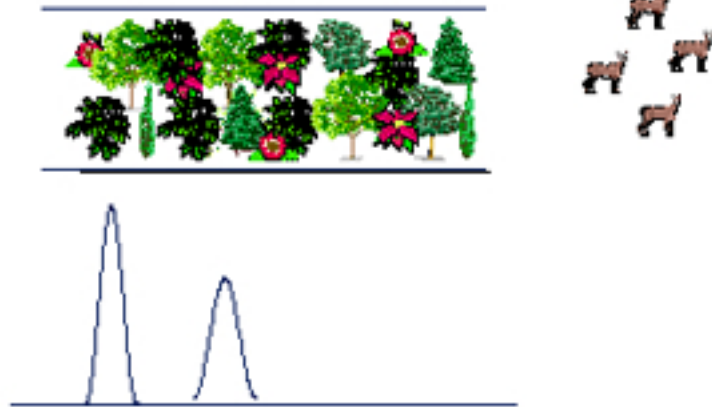
Resulta válido hacer una analogía como la de la gráfica. Los elefantes representan a los componentes C6 y superiores, los ciervos C3; C4s y C5s; mientras que las ardillas serán los componentes livianos dados por el C1, C2; N2 y CO2, La selva representa una restricción o separador.-

Todos los componentes ingresarán juntos a la columna y se separarán uno a uno por los diferentes tiempos de tránsito. La separación consiste en pasar los diferentes componentes a través de la “columna”.-

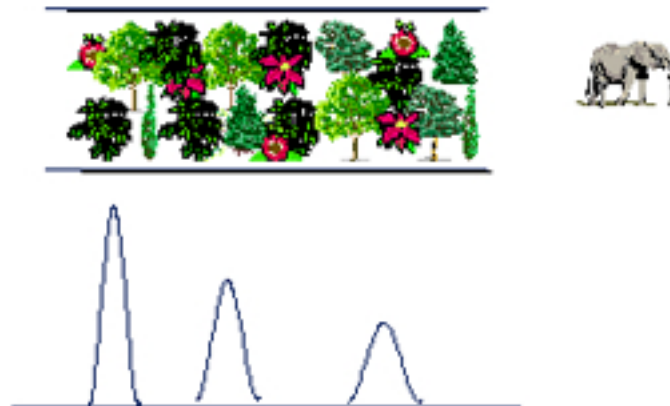
Los componentes livianos tendrán el menor tiempo de tránsito



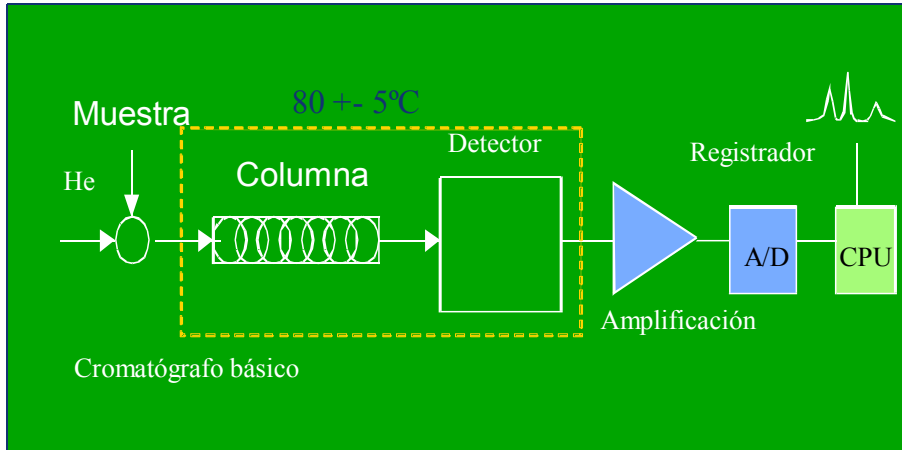
Los componentes medianos tendrán un tiempo de tránsito intermedio



Los componentes pesados poseen el mayor tiempo de tránsito



Si reemplazamos los animales por componentes, la selva por una columna capilar estaremos en condiciones de diseñar un cromatógrafo como el que sigue a continuación;



Este diseño cuenta con el ingreso de una muestra una columna de tipo capilar y un detector.-

En este esquema la muestra ingresa al horno de análisis empujada por un gas inerte (Helio) que llamaremos gas carrier (típicamente operando a una temperatura muy superior a la del ambiente, para independizarnos de las fluctuaciones térmicas que tendrían incidencia en la repetibilidad y exactitud).-

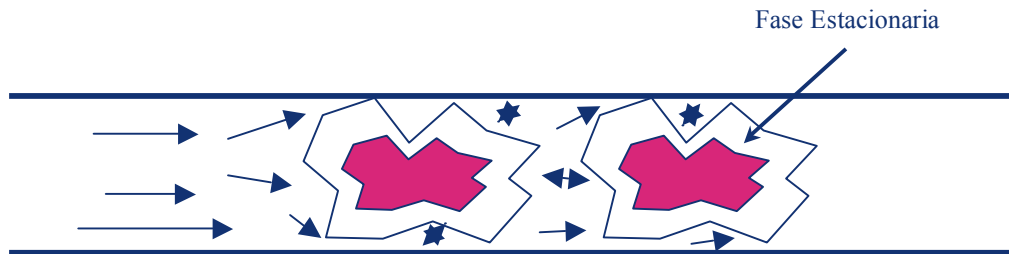
Luego la señal detectada será procesada para su análisis por una CPU que integrará los valores y generará los reportes y cálculos necesarios.-

En este diseño se utiliza una única columna; lo cual en la práctica resulta muy poco habitual ya que una única columna debe ser lo suficientemente larga como para separar con precisión los componentes livianos y lo suficientemente corta para que los tiempos de tránsito de los componentes muy pesados no sean extremadamente grandes.-

Para esto en un diseño real utilizaremos varias columnas.-

a.-Columnas

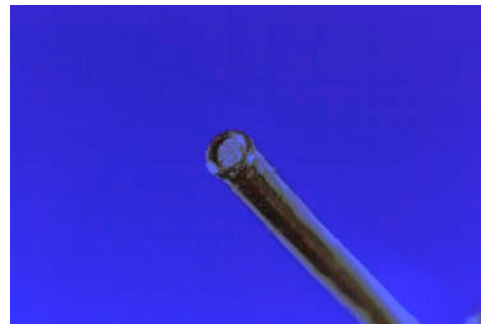
Las columnas consisten en un capilar o tubo con material poroso de alta superficie específica:



- Componentes con distintos coeficientes de partición dejarán la columna a distintos tiempos.
- Para una misma temperatura y un mismo caudal, el tiempo que tarda cada componente desde que ingresa a la columna hasta que alcanza al detector es reproducible y lo llamaremos Tiempo de Retención

Existen dos tipos de columnas; Capilar y Microempacadas; en gas natural típicamente se utilizan las Microempacadas por sus ventajas frente a las capilares;

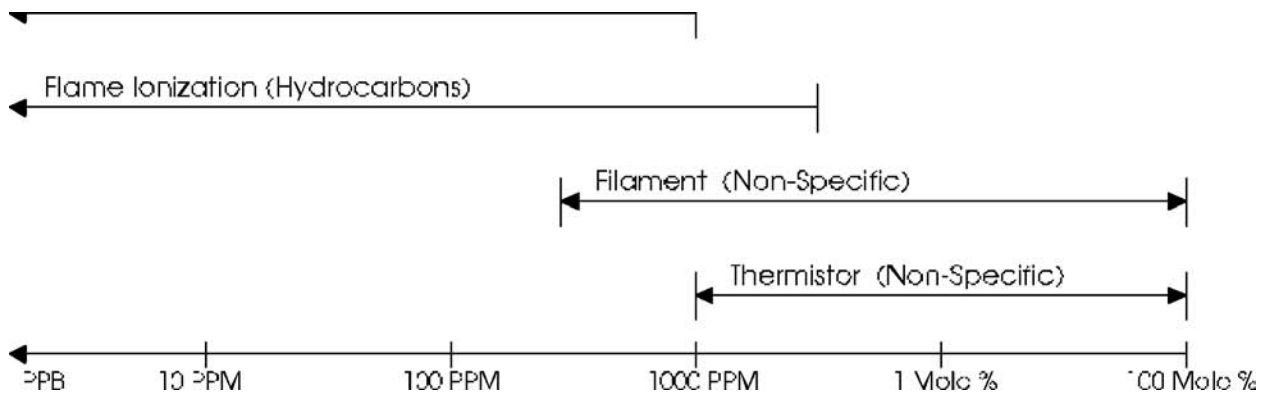
- Baja capacidad
- Mas requerimientos relacionados con la inyección de muestra
- Requiere mayor sensibilidad por parte del detector
- Mas susceptible de taparse por contaminación



b.-Detectores

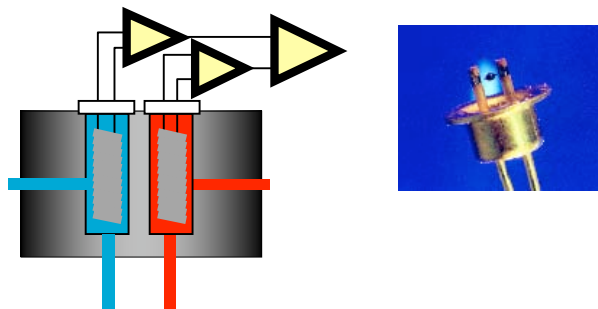
En cromatografía en línea existen 3 tipos de detectores TCD, FID, y FPD

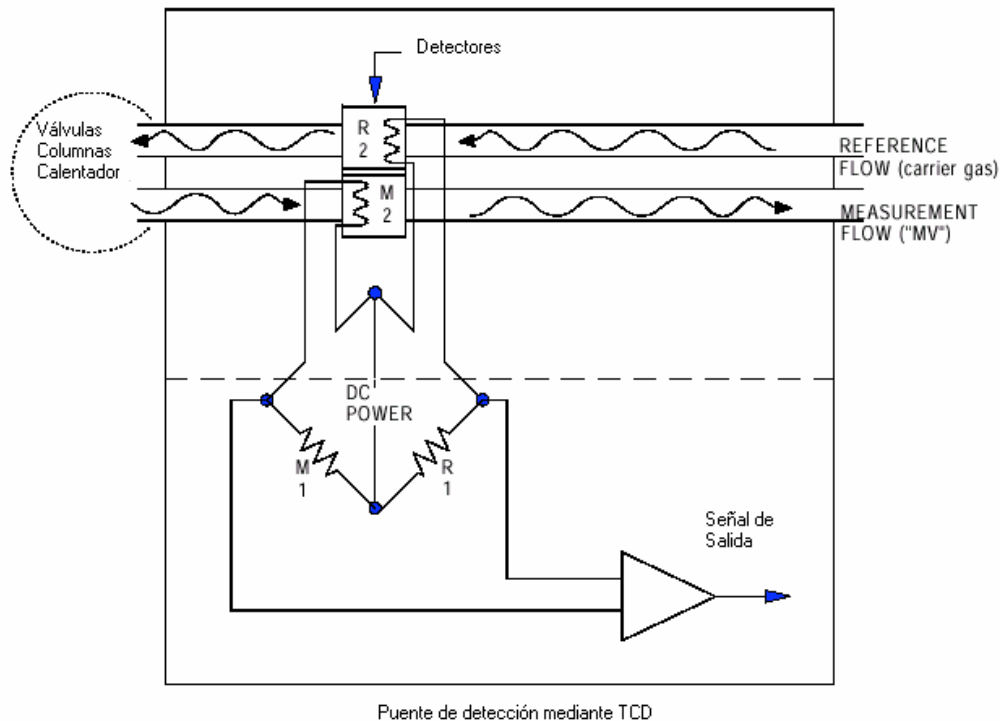
En la siguiente figura se representan las aplicaciones de estos detectores; siendo el FPD el mas comúnmente usado para aplicaciones de detección de H_2S , el TCD para gas natural y el FPD para aplicaciones de hidrocarburos líquidos (refinación)



Detector de conductividad térmica (TCD)

- Es el mas usado
- Consiste en un bloque de metal con dos filamentos. La muestra (la salida de las columnas) fluirá a través de uno, mientras que por el otro lo hará la referencia (carrier)
- Los filamentos forman un puente de Wheatstone
- Los filamentos son calentados al hacerles circular una corriente eléctrica
- La resistencia de los mismos dependerá de la conductividad térmica del gas, dado que si la conductividad térmica es mayor, el filamento se enfriará más

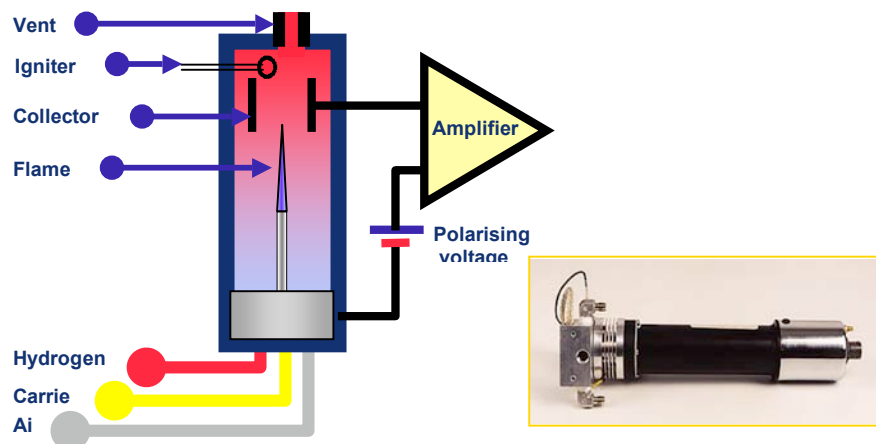




En esta configuración de puente de Wheastone contamos con cuatro resistencia balanceadas; en donde dos de ellas son detectores TCD, por ambos circula helio y por uno de ellos helio mas muestra.-
 Con las cuatro resistencias balanceadas las corrientes serán iguales y a la entrada del amplificador tendremos 0 VDC.-
 Cuando un pico es detectado el puente se desbalancea generando una señal diferente a 0 Volt que es amplificada y procesada luego por una CPU.-

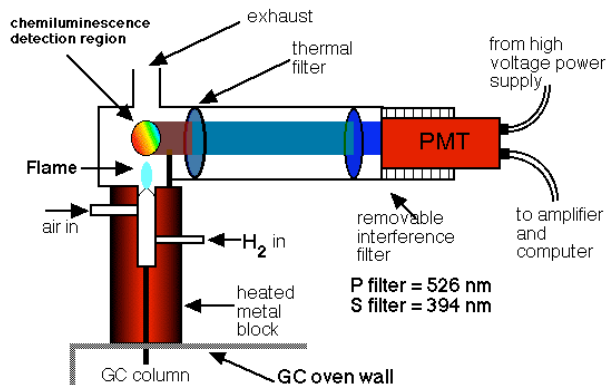
Detector de ionización de llama (FID)

- Cuando un hidrocarburo pasa a través de una llama de hidrógeno, la estructura molecular se altera de forma tal que se forman iones cargados, que si se colocan en un campo eléctrico, éstos pueden circular formando una corriente, proporcional a la concentración del analito.-



Detector fotométrico de llama (FPD)

Aquí también tenemos una llama limpia de hidrógeno sobre la que se alimenta la muestra. Los compuestos que contienen Azufre (por ej. Mercáptidas, también compuestos fosforados) harán que la llama tome un color característico (es decir, que emita luz de una determinada longitud de onda). El detector cuenta con filtros y con un fotodetector, que genera una señal proporcional a la concentración de dichos analitos.

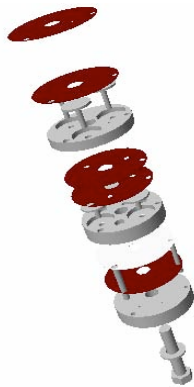
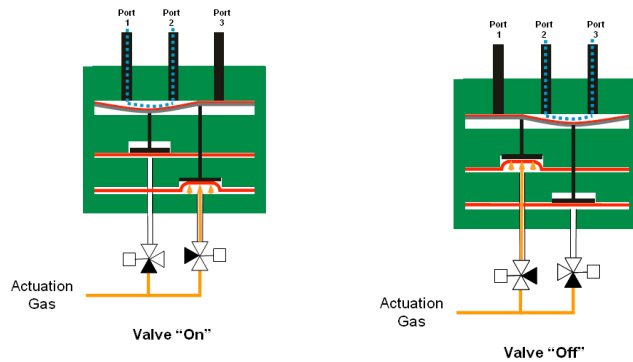


c.-Valvulas Cromatográficas

Típicamente se utilizan válvulas rotativas y en los diseños mas modernos válvulas a pistón y diafragma por su extremadamente bajo mantenimiento y alta confiabilidad.-

Estas válvulas multipuerto pueden ser actuadas por el mismo gas carrier lo cual elimina la necesidad de uso de otros gases o aire de instrumento para su actuación.-

Consisten en múltiples pistones que son actuados reumáticamente por un gas, e interconectando los puertos a través del diafragma actuado como se muestra en las figuras.-



d.-Horno Analizador

El horno analizador contiene todos los elementos antes mencionados aislados térmicamente del ambiente y calentados típicamente a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Cuenta con un calentador eléctrico (Heater) y un termostato que regula la temperatura que debe ser altamente estable.-

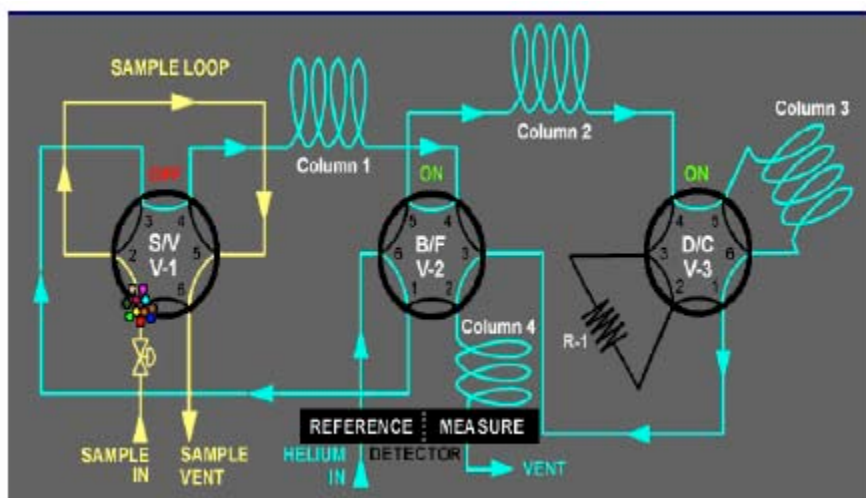
La exactitud y repetibilidad al igual que el tiempo de separación de componentes dependen de la estabilidad térmica y regulación de presión del gas carrier.-

El horno cuenta con dos detectores en puente de Wheastone; 3 Columnas cromatográficas; un lazo de muestra; una columna 4; 3 válvulas cromatográficas de 6 puertos (Válvula de muestra S/V; Retropurga B/F y de dos columnas D/C respectivamente), y un restrictor R1.-

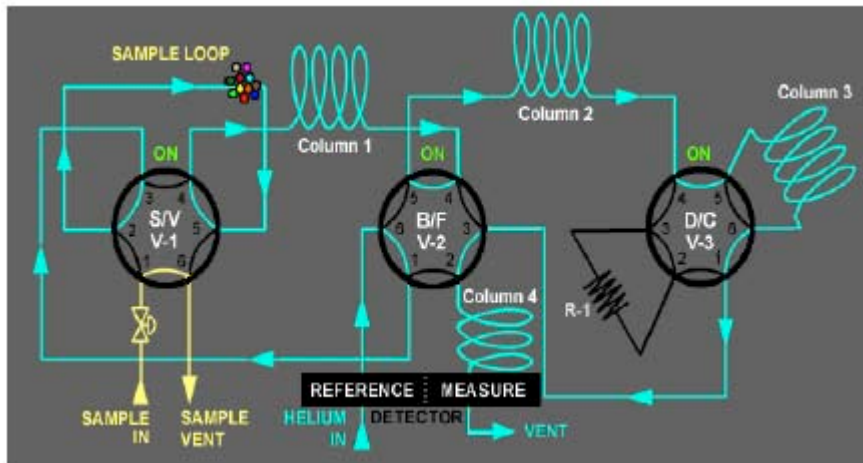
La columna 4 no tendrá propiedades de separación, actuará como amortiguador neumático para evitar retroflujos en los cambios de columnas.-

El lazo de muestra permite capturar el volumen preciso de muestra a ser analizada;

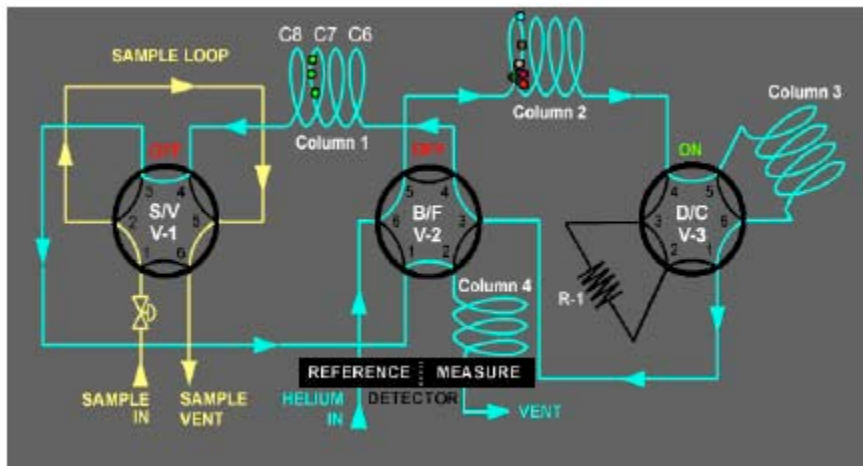
Las tres columnas se usaran para separar los componentes pesados, medianos e livianos (Columnas 1,2 y 3 sucesivamente).-



Primer Paso: El primer paso será la inyección de muestra a través del lazo de muestra o sample loop; Durante este paso se inyecta muestra “fresca” y se ventea muestra anterior.- Durante este tiempo todas las columnas estarán en serie venteando gas carrier (Helio)



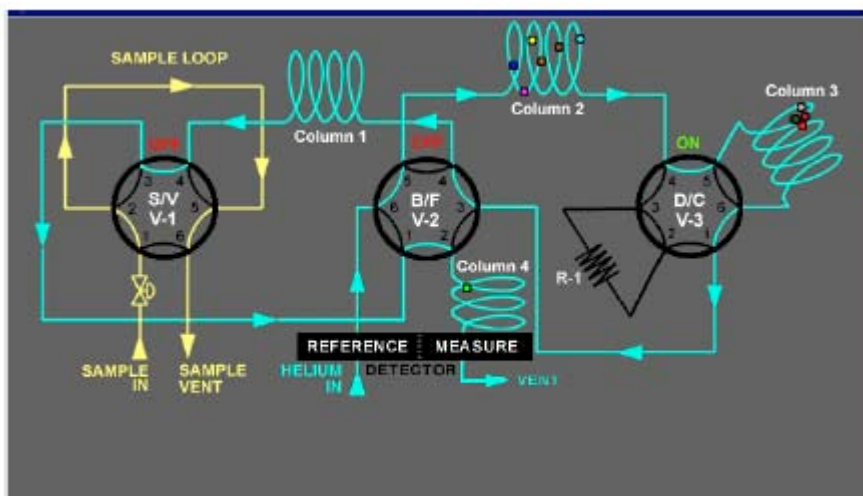
Paso 2; La muestra es capturada y comienza el proceso de separación.-



Paso 3; La primer columna separa los pesados (Hexanos y superiores) de los componentes livianos y medianos; la columna 2 comienza a separa los componentes medianos de los livianos.-

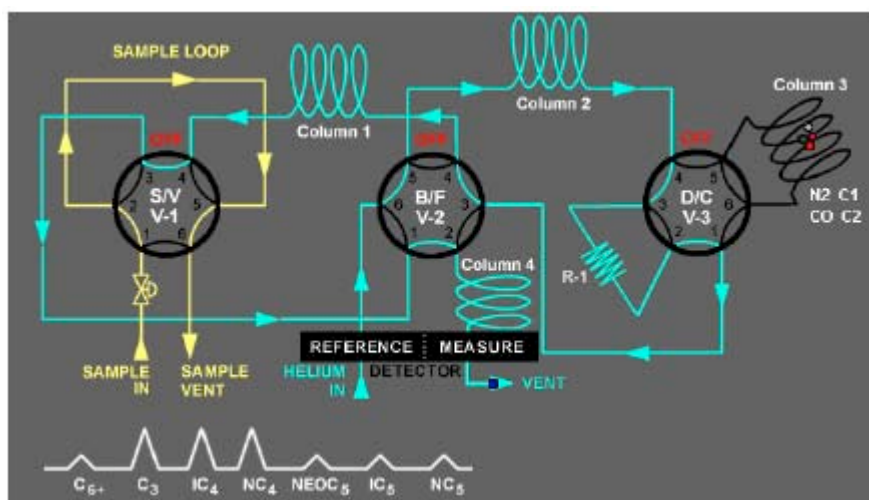
La válvula de Backflush o inversión de flujo es accionada para retirar de la columna 1 los componentes pesados (C6+) esto se hace de esta manera por dos motivos;

- 1.-Los componentes pesados C6,C7, C8 y superiores se unen en un único pico.-
- 2.-Evita contaminaciones en posteriores análisis de componentes muy pesados cuyo tiempo de retención es mayor al dado por la columna 1.-

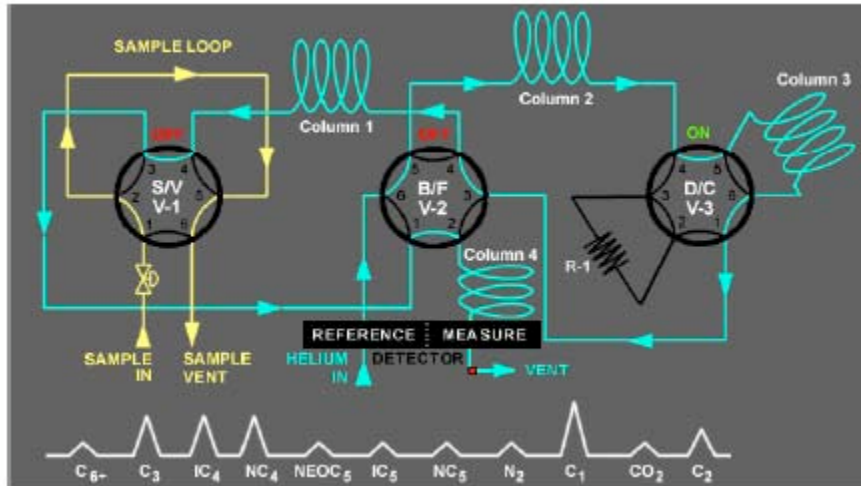


Paso 4; Los hexanos y superiores (C6+) pasan por el detector de medición, mientras son separados los medianos en la columna 2; Mientras tanto la válvula D/C (dual Column) es accionada para retener los componentes livianos en la columna 3 mientras los medianos son separados.-

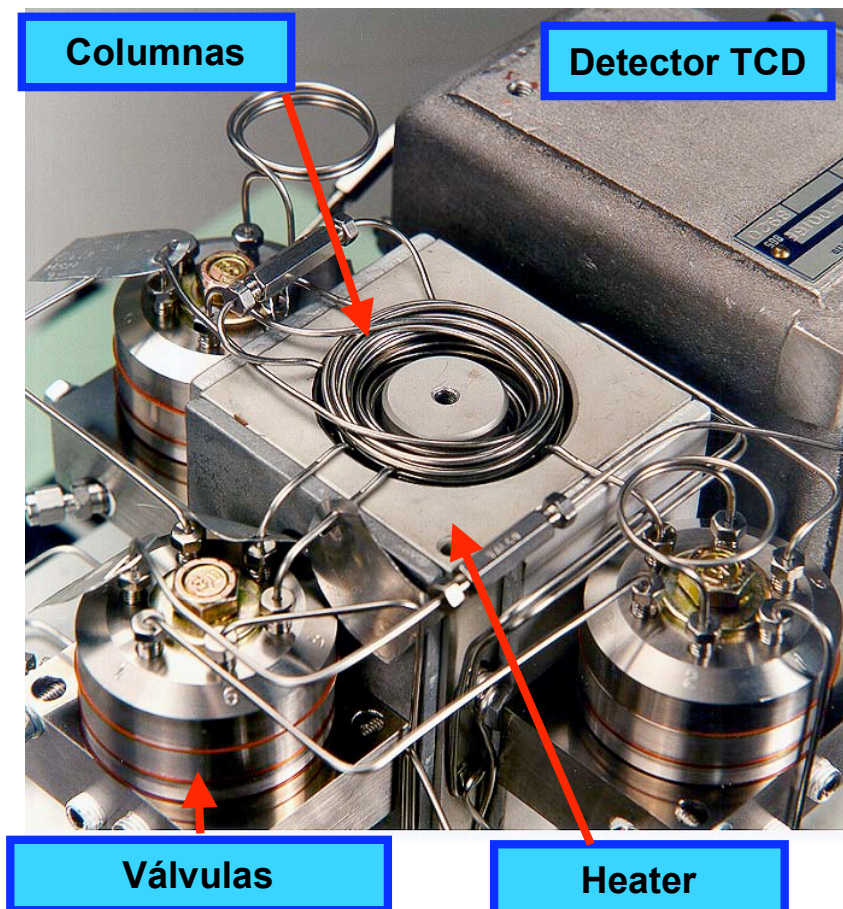
El Restrictor R1, actúa como restricción neumática simulando la resistencia de la columna 3



Paso 5; Los C6+,C3, C4s, y C5s han sido detectados en forma de Picos y se ventearon a la atmósfera.-

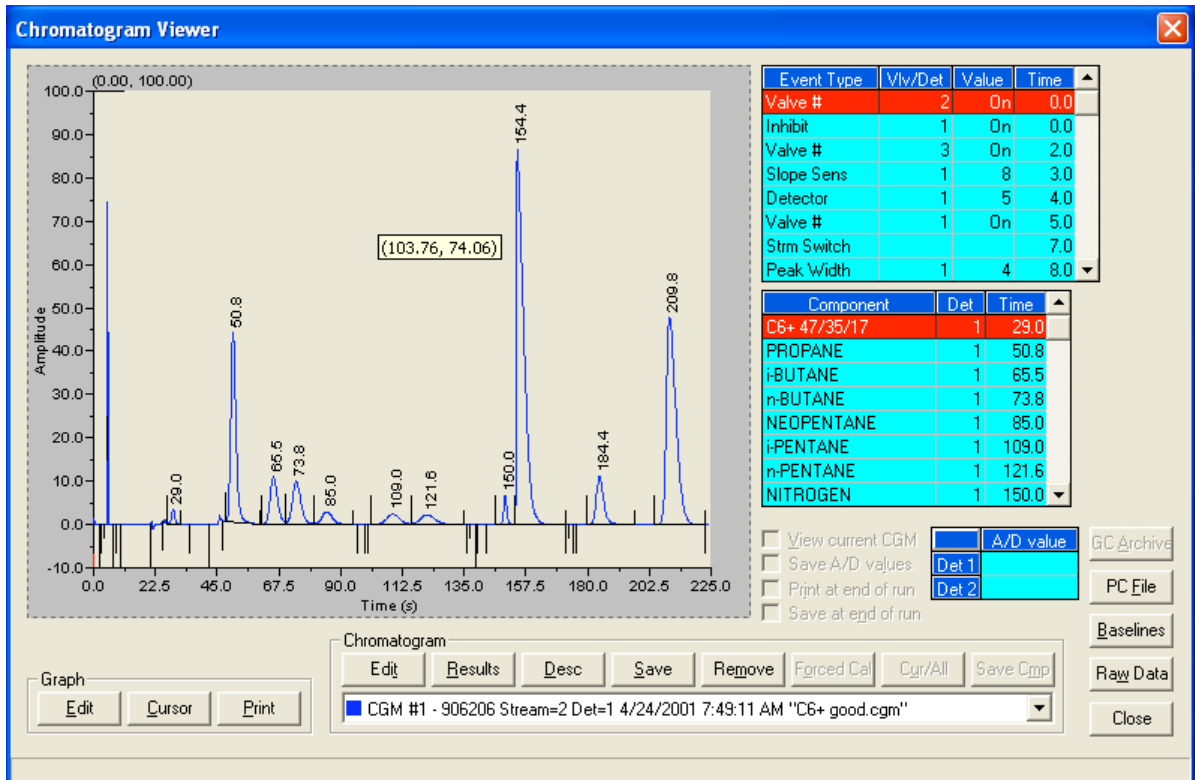


Paso 6; Se conmuta la D/C y los componentes livianos son separados; finalizando el análisis; Esta columna es muy importante dado que permite una separación mucho mas rápida (total = 4 minutos) y una separación mas efectiva de componentes difíciles de separar como los isómeros o el nitrógeno del metano; cuyo peso molecular similar hace que su tiempo retención sea apenas diferente en 2 a 4 segundos en un análisis de 4 minutos.-



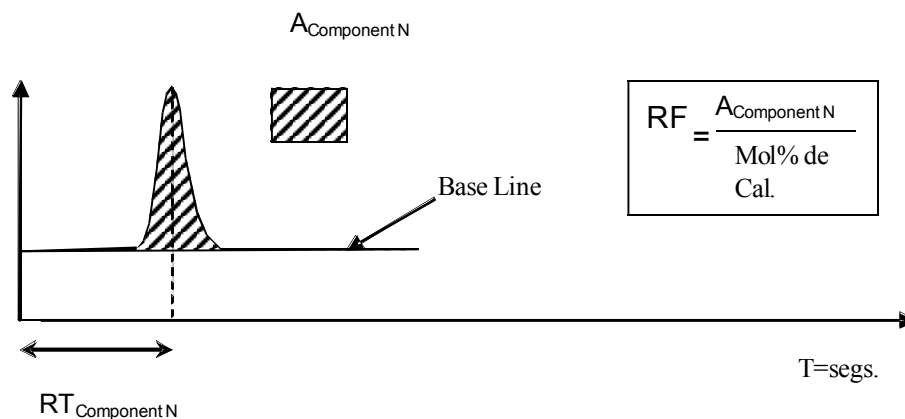
e.- Cromatograma

El cromatograma es simplemente una grafica de todos los componentes, en donde el área de cada componente será proporcional a la concentración molar y el tiempo de retención de cada componente nos permitirá determinar de cual se trata.-



f.- Cálculos

Hasta ahora hemos obtenido picos; cuya área es proporcional al porcentaje molar. El tiempo de retención de cada pico; es el tiempo en el que se produce el valor máximo de ese pico.-



Definimos como factor de respuesta del componente N como el área obtenida en la calibración de dicho componente dividido a la concentración de calibración de dicho componente.-

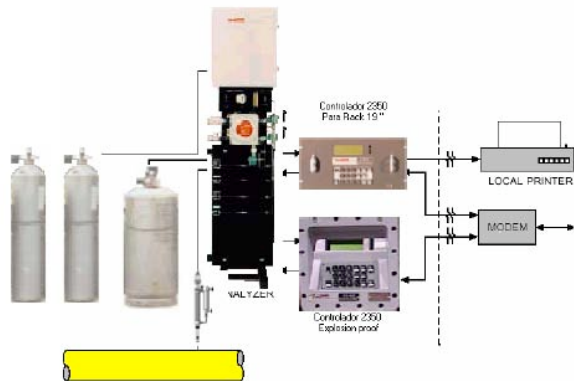
Entonces la concentración molar de un componente X aplicando regla de tres simple es;

$$\%MolarCx = \frac{Area_{Cx}}{RF_{Cx}}$$

g.-Calibración

La calibración consiste en el análisis de un patrón de gas cuya composición es conocida y certificada por un laboratorio traceable.-

Con lo cual un equipo cuenta en una instalación típica con un botellón de gas patrón como se muestra en la figura además de dos tubos de gas carrier.-



Instalación típica de cromatógrafo en línea

El equipo ejecutará 3 corridas de calibración típicamente en donde descartará la primera.- Luego de esto calculará los nuevos factores de respuesta (RFs) y tiempos de retención (RTs).-

Obtenidos estos valores y como se supone que el equipo es repetitivo y mantiene una exactitud en el tiempo, no deberían variar, con lo cual los compara con los RFs y RTs antiguos y si no existe una desviación mayor al 10%(RFs) o 2s (RTs) la calibración es aceptada sino rechazada generándose una alarma de falla.-

A continuación se observa un reporte de calibración.-

Final Calibration

Date-Time: 04/09/03 14:51 Analysis Time: 285 Cycle Time: 300
 Stream: 5 Calibration MODE: FCAL Cycle Start Time: 14:46
 Analyzer: 111467 -3 Strm Seq:1,2
 Emerson Argentina, S.A.
 SN: 930248/930247

Component Name	Cal Conc.	Old RF	New RF	* RF % DEV.	Old RT	New RT	* RT % DEV.
PROPANE	0.99400	9.05565e+6	9.05405e+6	* -0.02	50.6	50.6	* 0.00
i-BUTANE	0.30000	1.04474e+7	1.04551e+7	* 0.07	64.9	64.9	* 0.00
n-BUTANE	0.30000	1.07498e+7	1.07402e+7	* -0.09	74.4	74.4	* 0.00
i-PENTANE	0.10000	1.19958e+7	1.19084e+7	* -0.73	108.8	108.8	* 0.00
n-PENTANE	0.10000	1.23172e+7	1.23626e+7	* 0.37	123.2	123.2	* 0.00
NITROGEN	2.49800	5.20707e+6	5.20959e+6	* 0.05	151.7	151.7	* 0.00
METHANE	89.60890	4.33078e+6	4.33299e+6	* 0.05	155.9	155.9	* 0.00
CARBON DIOXIDE	0.99600	6.3032e+006	6.30902e+6	* 0.09	183.8	183.8	* 0.00
ETHANE	4.99400	7.01431e+6	7.01669e+6	* 0.03	207.2	207.2	* 0.00
C9+	0.00970	9.56678e+7	9.39357e+7	* -1.81	32.5	32.5	* 0.00
C6's	0.04980	7.44423e+7	7.44093e+7	* -0.04	97.0	97.0	* 0.00
C7's	0.02000	7.38385e+7	7.3594e+007	* -0.33	155.9	155.9	* 0.00
C8's	0.01970	8.32447e+7	8.25264e+7	* -0.86	277.6	277.6	* 0.00

ACTIVE ALARMS

None

Aplicaciones

a.-Medición fiscal Moderna

Vimos al principio que el cromatógrafo de gas natural nace como necesidad de medición de Energía para aplicaciones de gas natural y su medición fiscal.-

Si bien hemos analizado que estos equipos miden concentraciones molares de componentes, hemos analizado también que estas mediciones nos permiten indirectamente calcular valores de Poder Calorífico, y Supercompresibilidad.-

También si bien no lo hemos mencionado resulta fácil entender que se pueden obtener otros valores indirectos de esta medición como ser;

- Densidad relativa y absoluta
- Velocidad del Sonido

- Dew Point
- Índice de Wobbe
- H₂S

a.- Densidad

En una instalación de medición de energía moderna el valor de densidad, es un parámetro de calidad importante, para el seguimiento del poder calorífico o condensables posibles, valores altos de densidad están relacionados con valores elevados de energía y potenciales condensables.-

b.- Velocidad del Sonido Diagnóstico Cruzado de estación de medición por ultrasonido.-

El AGA Rep. No. 10 "*Speed of Sound in Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases*" desarrolla el algoritmo para el cálculo de la velocidad del sonido en el Gas Natural. Dicho cálculo es utilizado en la tecnología ultrasónica con el propósito de diagnóstico cruzado de la estación de medición en donde no sólo se verifica al medidor ultrasónico sino que también se verifican los transmisores de Presión, Temperatura, y Cromatógrafo.

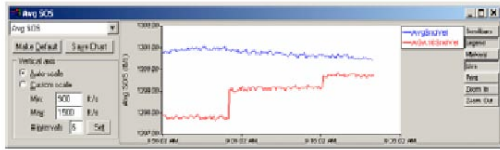
Las diferencias comúnmente aceptadas entre la velocidad del sonido calculada vs. la medida está en el orden del $\pm 0.3\%$, aunque en la práctica es esperable mucho menos. Hoy en día existen medidores que calculan el AGA 10 en tiempo real.-

En el gráfico a continuación se observan las Velocidades del Sonido (Speed of Sound SOS).- Un diagnóstico rápido del correcto funcionamiento del equipo es que todas las velocidades no difieran.-

Otro detalle de suma importancia es que la **velocidad del sonido del medio no depende de la velocidad del caudal**. Esto es importante dado que los diagnósticos se pueden hacer en línea y sin interrupción del fluido.-

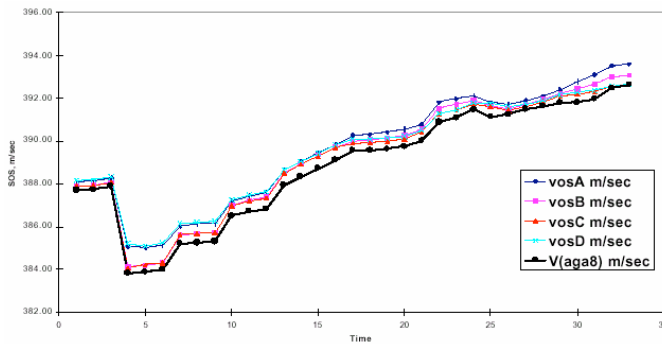
En la siguiente figura se observa la velocidad del sonido medida comparada con la velocidad del sonido computada mediante cromatografía, presión y temperatura.-

Si bien existen diferencias, las mismas son menores a 0.3% (por ser escala exagerada) En rojo se representa al cromatógrafo en línea que presenta saltos cada 4 minutos a cromatografía constante (por tratarse de un analizador tipo batch) y en azul la medición continua de SOS.-



- Actual SOS vs. AGA 10 SOS

En la gráfica siguiente se observan ensayos realizados a diferentes velocidades, comparando las velocidades medidas de cada cuerda vs. las computadas.-



- Ten-inch Meter SOS with Four Chords, Measured vs. Calculated

c.- Dew Point (Punto de rocío)

El dew point se define como la temperatura a partir de la cual una muestra a una determinada presión comienza a producir condensados.-

En el caso de Dew Point de Hidrocarburos es la temperatura a partir de la cual una muestra produce condensados de hidrocarburos estos es cuando los pentanos y superiores condensan en forma de gotas a una presión dada.-

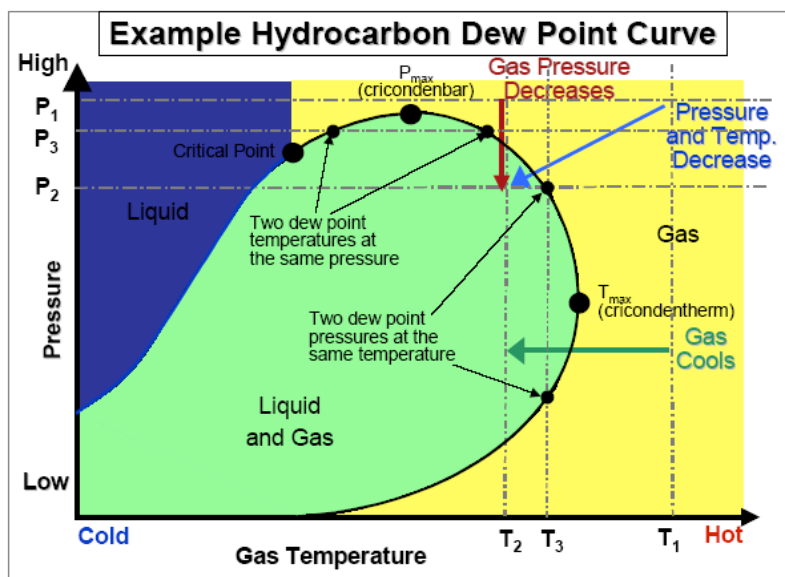
De producirse condensados en la línea de transmisión generarán una reducción del poder calorífico (pérdidas monetarias) y formación de hidratos (problemas a la instalación)

Con lo cual es muy importante su control y medición; esto es que el valor del dew point esté por encima de la temperatura de operación de la cañería.-

Antiguamente el dew point se medía con un instrumento manual (dew scope) que requería un operador, o manualmente se obtenía la composición extendida de la muestra gaseosa y se ingresaba en un software.-

Con el advenimiento de los modernos equipos en línea con cromatografía extendida hasta Nonanos y superiores (C9+) y poderosas CPUs hoy en día es posible calcular por diferentes métodos las ecuaciones de estado y así obtener el valor de dew point para diferentes composiciones en tiempo real

Para una dada composición se puede obtener a través de las ecuaciones de estado o forma experimental la curva gas-líquido en función de las diferentes presiones y temperaturas como se muestra a continuación;



Curva Gas Líquido

Cromatógrafo Danalyzer 700 C9+

La curva expresa las diferentes temperaturas de dew point en diferentes presiones, la Cricondentherm es la temperatura mínima a la cual para cualquier presión la muestra no condensa.-

Un equipo del tipo Danalyzer 700 C9+ como el de la figura permite el computo de hasta cuatro puntos de rocío mas la Cricondentherm de una muestra para diferentes presiones configurables, y para dos versiones de algoritmos (Redlich-Kwong-Soave o Peng Robonson)

En Argentina la **resolución 622 del ENARGAS** (Reglamentación y especificación de calidad de Gas) estipula que el DewPoint de Hidrocarburos se reporta a 5500KPA, y se puede calcular mediante Peng-Robonson usando cromatografía extendida hasta C8+.-

A continuación se observa un análisis de tipo extendido con cálculo de dew point utilizado para control de dew point en planta de turbo expansión (Repsol, Campo Sirari Bolivia).-

Analysis

Date-Time: 04/09/03 15:29 Analysis Time: 285 Cycle Time: 300
 Stream: 2 Stream 2 Mode: ANLY Cycle Start Time: 15:24
 Analyzer: 111467 -3 Strm Seq:1,2
 Emerson Argentina, S.A.
 SN: 930248/930247

Component Name	Mole Percent	BTU Gross	Relative Density
PROPANE	2.7676	69.80	0.0421
i-BUTANE	0.3745	12.21	0.0075
n-BUTANE	0.6865	22.45	0.0138
i-PENTANE	0.1930	7.74	0.0048
n-PENTANE	0.1591	6.39	0.0040
NITROGEN	0.6174	0.00	0.0060
METHANE	88.3307	894.21	0.4893
CARBON DIOXIDE	0.0797	0.00	0.0012
ETHANE	6.6293	117.59	0.0688
*C9+	39.8 PPM	0.28	0.0002
*C6's	0.1008	4.80	0.0030
*C7's	0.0428	2.36	0.0015
*C8's	0.0145	0.91	0.0006
TOTALS	100.0000	1138.74	0.6428

'*' indicates user -defined components

Compressibility Factor (1/Z) @ 14.73000 PSIA & 60.0 DEG.F= 1.00275

Base Pressures 14.73000

 Gross Dry BTU = 1141.87 Corrected/Z
 Real Relative Density Gas = 0.6443
 Unnormalized Mole Percent = 100.128

Dew temperature = 16.1 DegF at 1250.0 psig, status
 is OK
 Dew temperature = 23.0 DegF at 1200.0 psig, status
 is OK
 Dew temperature = 43.2 DegF at 950.0 psig, status
 is OK
 Dew temperature = 54.4 DegF at 640.0 psig, status
 is OK
 Cricondentherm (max. dew temp.) = 55.6 DegF at 559.6 psig, status
 is OK

ACTIVE ALARMS

None

En la siguiente figura observamos un cromatograma obtenido a partir de una analizador marca Daniel Modelo 700 C9+.-

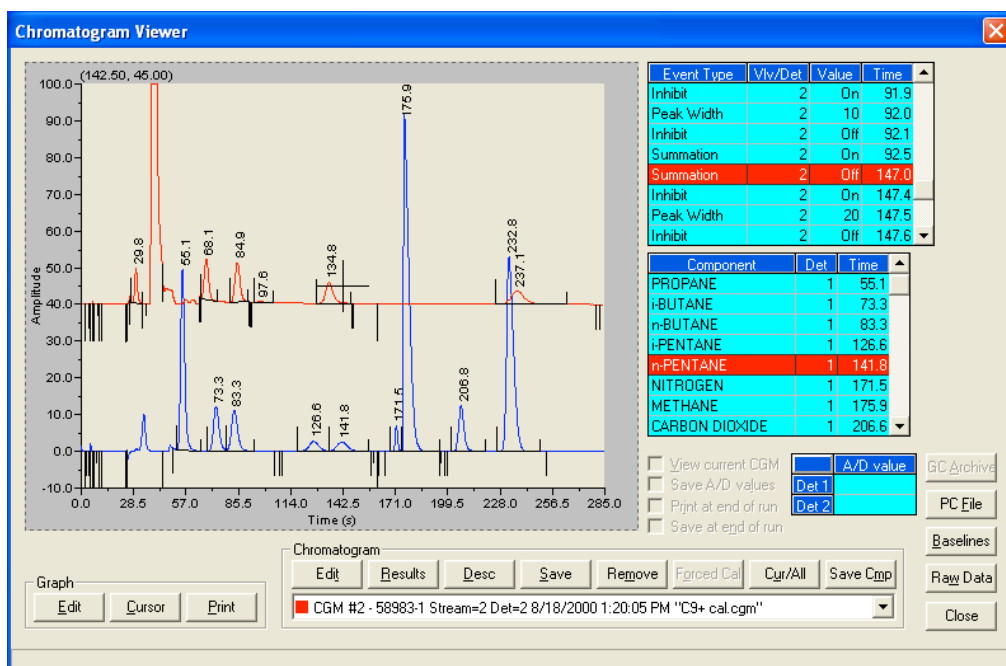
El cromatograma cuenta con dos análisis en paralelo; el típico analisis C6+ en azul y en paralelo superpuesto en rojo el análisis C9+ .-

El analizador basicamente cuenta con dos analizadores en uno compartiendo mismo horno y CPU.-

Las primeras 3 columnas separan los componentes de C1 a C6, junto con N2 y CO2, representado en azul el C6+ es descartado.-

El segundo analizador simultaneamente separa C9+, y los isómeros de C6,C7 y C8 usando 2 columnas; una para retropurga de C9+ y la otra para separar C6s,C7s y C8s.-

El análisis resultante es de 5 minutos.-



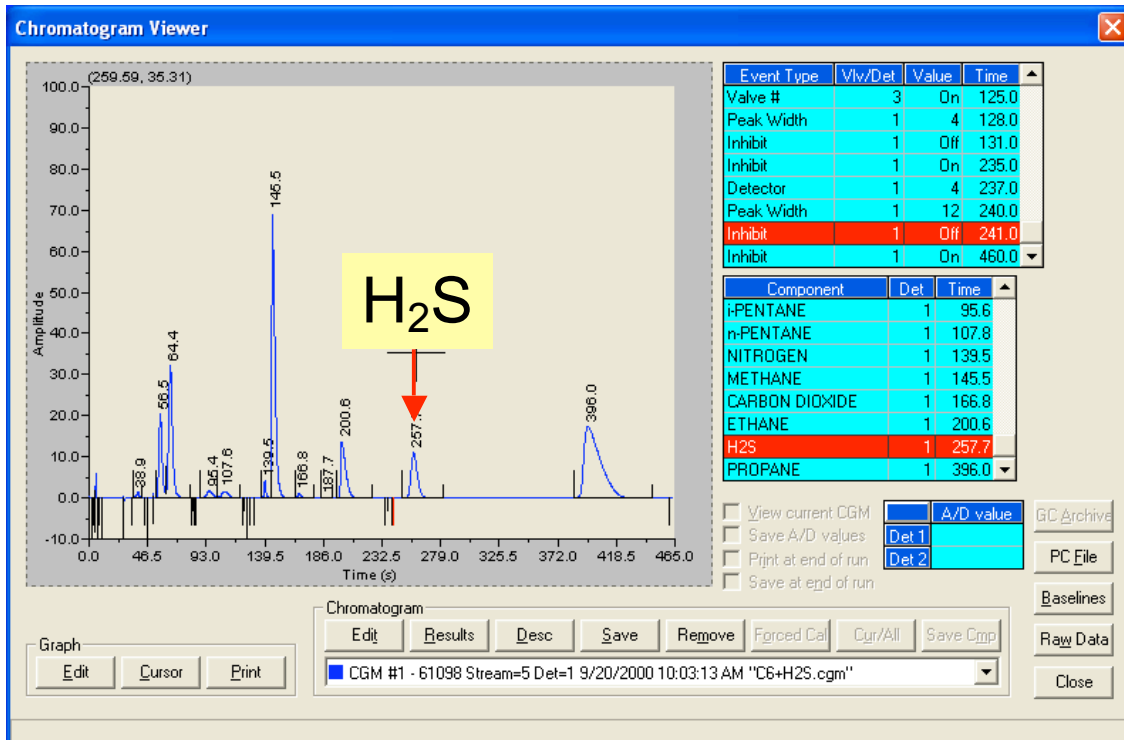
d.-Indice de Wobbe

El índice de Wobbe se utiliza para verificar que la posición de la llama en el quemador es adecuada en función de la densidad y el poder calorifico; su valor debe ser cercano a 0.5 y se computa de acuerdo a lo siguiente;

$$W.I. = \frac{CORR.SAT.BTU}{\sqrt{RD}}$$

e.-H2S

Un parametro de calidad y no de medición fiscal; el H2S es altamente corrosivo y venenoso y se debe matener típicamente en valores inferiores a 100ppm

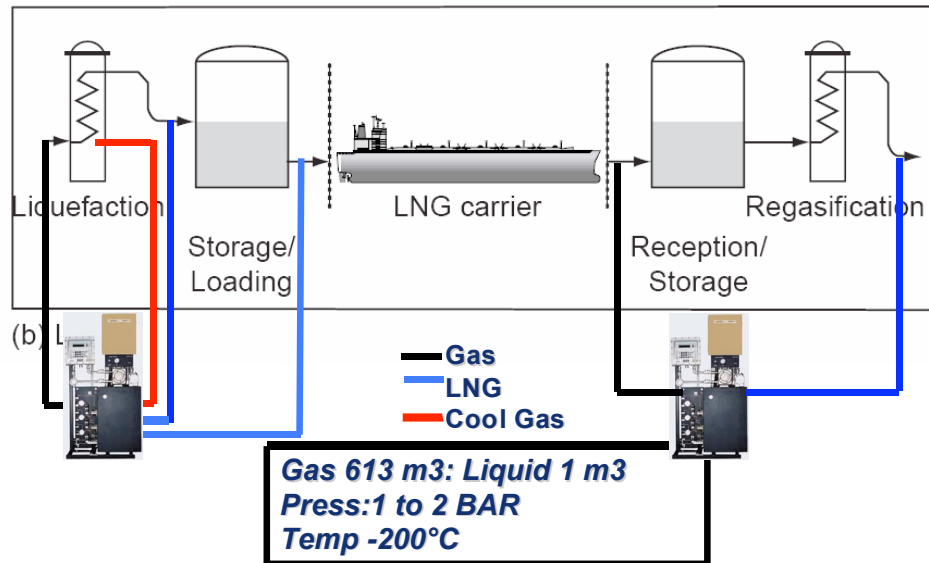


LNG; Gas Natural en estado Criogénico;

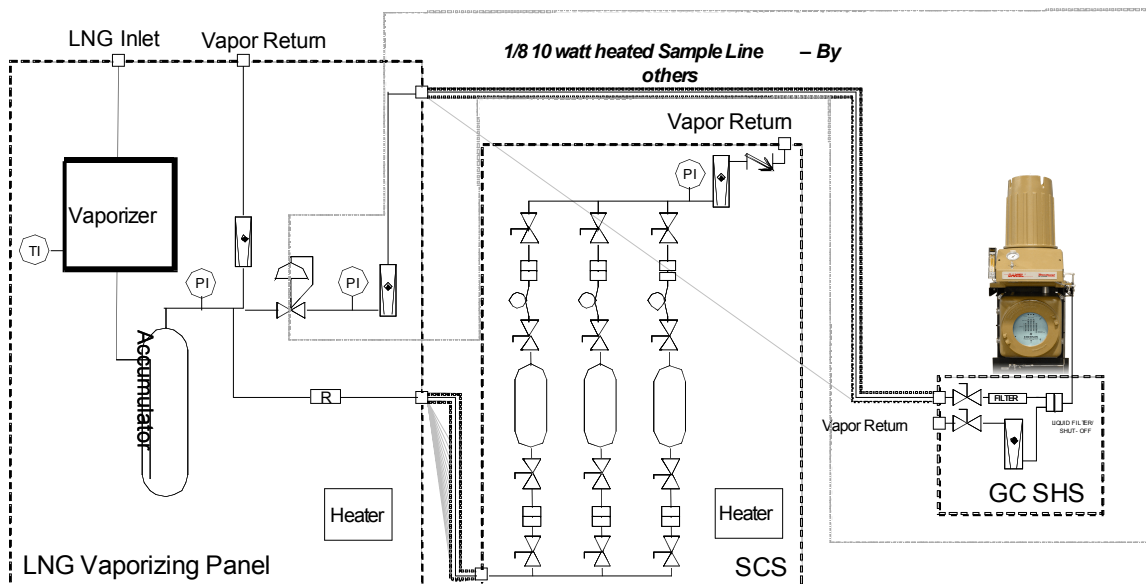
Básicamente se trata de plantas de licuefacción criogénica de gas natural para su transporte en buques; se utiliza baja presión y temperaturas criogénicas de -200°C para reducir en 600 veces el volumen.-

Los cromatógrafos utilizados en este tipo de aplicaciones deben contar con la capacidad de medición en estas condiciones extremas Gas Natural; Gas Criogénico y Gas de refrigeración.-

El gas de refrigeración es utilizado en la planta de condensación criogénica; este gas es una mezcla variable de componentes de gas natural que se utiliza en las diferentes etapas de enfriamiento.-



Un mismo equipo debe ser capaz de manejar dos o tres patrones calibración para las diferentes muestras, y contar con la capacidad de acondicionamiento de muestra criogénica, este sistema cuenta con vaporizador, un calentador y un acumulador para mantener la mezcla vaporizada homogénea.-

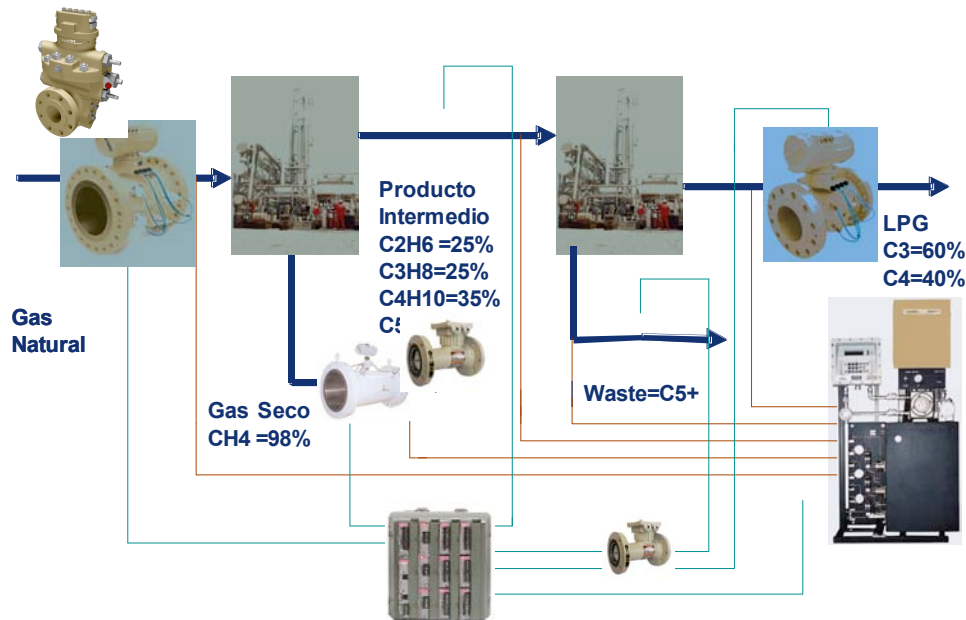


NGL; Natural Gas Liquids;

Para este tipo de aplicaciones deberemos contar con la habilidad de la medición de los mismos componentes de Gas Natural pero en otras concentraciones; por ejemplo el caso de LPG (Propano /Butano en relación 60/40).- La cromatografía se realiza en forma gaseosa; para lo cual la mezcla se gasifica previamente en un sistema de

acondicionamiento de muestra con un calentador y válvula con heater eléctrico vaporizadora.-

Dado que este tipo de plantas se alimentan normalmente de gas natural; y debido a que el proceso consiste en la separación de componentes en diferentes etapas a través de torres demetanizadoras, debutanizadoras, depropanizadoras; etc, también deben realizarse mediciones intermedias de control de proceso, además de las mediciones fiscales de gas natural a la entrada y de NGL a la Salida.



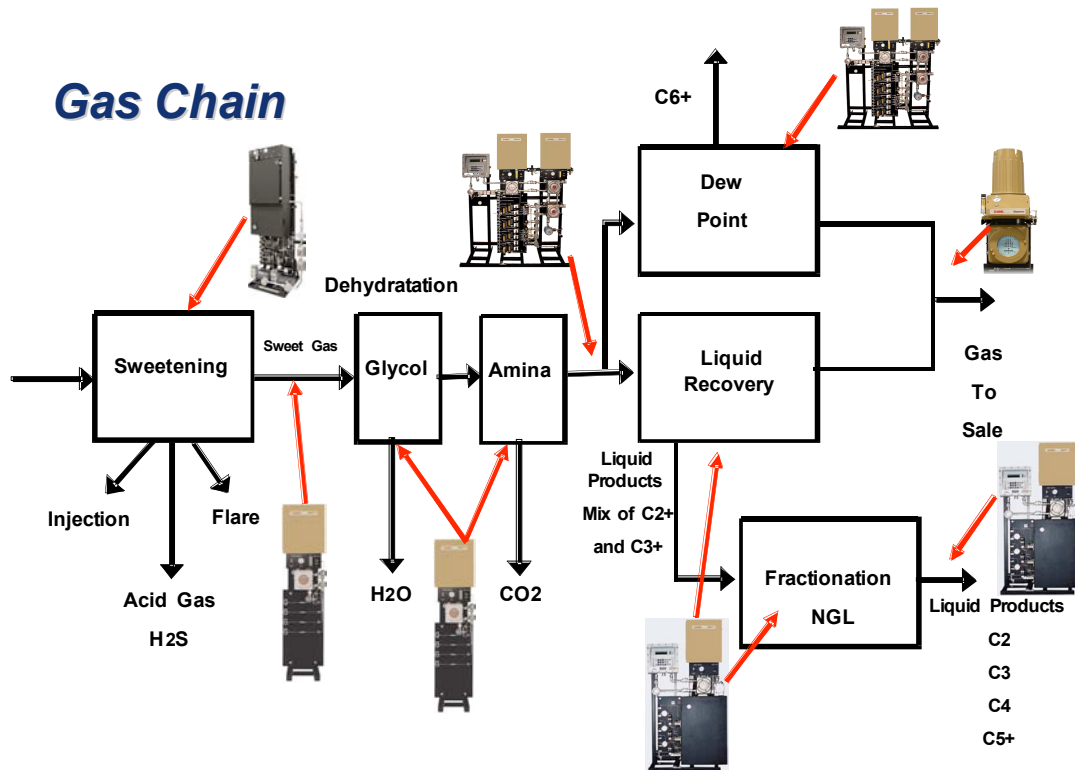
Resumiendo

Nótese que cuando al comienzo hablamos de que la exactitud es un requerimiento para toda medición fiscal para asegurar un intercambio justo un error significa mucho dinero en pérdidas por incertidumbre en la medición.-

Suponiendo que el valor del 1MMBTU cotiza a u\$d 5 entonces tendremos alrededor de 18 centavos por m3 @ 9300Kcal/m3.-

Para cuantificar, suponiendo una producción de gas natural de 10.000.000 m3/Día @ 9300 KCal/m3; suponiendo un error del .5% por incertidumbre en la medición de energía con una buena estimación del poder calorífico, esto implica 50.000 m3/Día a u\$d 0.18 cents, tenemos 9.000 u\$d/Día de costo por no contar con un cromatógrafo. Con lo cual y a partir de este simple cálculo, queda claro, el porqué de la sofisticación tecnológica y la importancia del uso de normas y estas tecnologías.-

A continuación se grafica las diferentes aplicaciones vistas en la cadena de procesamiento y transporte de gas natural para cromatografía en línea.-



Aplicaciones de Cromatografía en Natural Gas

Referencias:

American Gas Association

AGA 3 - Placas Orificio

AGA 7 - Turbina Axial

AGA 5 - Cálculos Energéticos

AGA 8 - Cálculos de Supercompresibilidad

AGA 9 - Ultrasónico

AGA 10 - VOS (Calculada vs. Medida) -

AGA 11 - Medidores Coriolis (Sep 2003)

American Petroleum Institute.-

API 14.3 / ISO 5167 (Placa Orificio)

API 21.1/2 / Mediciones electrónicas

Flow Measurement Manual – Emerson

] C. Wilkes, "Gas Fuel Clean-up System Design Considerations for GE Heavy-Duty Gas Turbines", GE Power Systems, 1996, page 1-2.

API Chapter 14.1 – Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer

Bureau Of Mines Apparatus for Determining the Dew Point of Gases Under Pressure, "Deaoton and Frost, May 1938.

C. Cowper & A. De Rose, *Analysis of Gases by Chromatography*, Pergamon Series in Analytical Chemistry, volume 7, 1985

Peng D. Y., & Robinson D. B, Ind Eng Chem Fundam. 1976, 15 (1), 59

Reich O., & Kwong, J.N.S, *Chem. Review*, 1949, **44**, 233

Soave, G, *Chem. Eng. Sci.*, 1972, **27**, 1197

Autor:

Ing. Gerardo Iriso; es ingeniero electrónico con especialidad de control. Cuenta con numerosos cursos realizados en instrumentación de control y analítica; experiencia en tecnologías de medición fiscal y cromatógrafos, autor de artículos publicados en medios especializados, actualmente se desempeña como gerente regional de ventas para Brasil Argentina y Cono Sur; para la división Daniel.-