



7
24

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

**"ESPECIFICACIONES PARA LA
COMPRA-VENTA DE GAS NATURAL
DE EXPORTACION"**

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE-
INGENIERO PETROLERO
P R E S E N T A :
LUCRECIA EUGENIA CABADAS AYLUARDO

Director de Tesis:
M.I. JOSE ANGEL GOMEZ CABRERA

MEXICO, D. F.

MAYO 1990





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I GENERALIDADES.	3
CONSIDERACIONES BASICAS.	5
ARTICULOS VIGENTES DEL CONTRATO DE COMPRA-VENTA DEL GAS NATURAL	7
EL GAS EN MEXICO	15
CAPITULO II OXIGENO	19
CAPITULO III AZUFRE	24
METODO DE ANALISIS	25
TRATAMIENTO	30
CAPITULO IV NITROGENO	41
CAPITULO V DIOXIDO DE CARBONO	50
METODO DE ANALISIS	50
TECNICAS DE MEDICION ANALITICAS	53
ANALISIS DEL GAS NATURAL CONTENIENDO DIOXIDO DE CARBONO UTILIZANDO COLUM NAS CAPILARES DE MEMBRANA GRUESA.	53
TIPO DE MUESTRAS Y SOLUCIONES	57
CAPITULO VI LIQUIDOS	61
DETERMINACION	63
DESHIDRATAACION	71

CAPITULO VII: POLVO, GOMAS Y OXIDADOS	79
DETERMINACION	81
CAPITULO VIII DETERMINACION DEL PODER CALORIFICO DEL GAS NATURAL.	92
MUESTREO DE CAMPO	97
INSTRUMENTOS DE MEDICION	102
CAPITULO IX DETERMINACION DE TEMPERATURA Y <u>PRE</u>SION.	110
UNIDADES DE MEDICION	111
PRESION Y TEMPERATURA BASE	111
PRESION MANOMETRICA	112
PRESION ABSOLUTA	113
TEMPERATURA	113
CONCLUSIONES	119
APENDICE A: CROMATOGRAFIA DEL GAS NATURAL	125
APENDICE B: DENSIDAD ESPECIFICA	143
METODO FRACCIONAL	144
METODO DE PESO DIRECTO	145
METODO DE PESO INDIRECTO	146
GLOSARIO	151
REFERENCIAS	159

I N T R O D U C C I O N

El gas natural adquiere un papel cada vez más importante en los países avanzados, aunque su utilización es poco significativa en las naciones en desarrollo, salvo en aquellas que son productoras de hidrocarburos.

El gas natural tiene un amplio rango de aplicaciones. En la industria se utiliza en la producción de vapor, como materia prima en la industria química, en la industria del vidrio, en la industria textil, en la industria alimenticia y para uso doméstico, etc. De ahí su importancia como hidrocarburo.

El gas fue el primer elemento que proporcionó iluminación artificial y en el presente se ha convertido en una fuente de calor y energía muy importante.

Esta tesis tiene el propósito de resaltar la importancia de cada uno de los procesos a los cuales se debe someter el gas natural para poder ser utilizado de la manera más conveniente.

Una vez que el gas ha sido tratado, deberá cumplir con las siguientes especificaciones dictaminadas por la Asociación Americana del Gas (de aquí en adelante referida como AGA):

- 1.- OXIGENO: no deberá exceder 1.0% por volumen.
- 2.- AZUFRE: no excederá de 0.25 granos/pie³.
- 3.- SULFURO TOTAL: no mayor a 10 granos/100 pie³.
- 4.- NITROGENO: no será mayor a 2.0% por volumen.
- 5.- DIOXIDO DE CARBONO: no deberá exceder de 3.0% por volumen.
- 6.- LIQUIDOS: el gas deberá estar libre de hidrocarburos en forma líquida.
- 7.- POLVO, GOMAS Y OXIDADOS: el gas deberá estar libre de cualquier impureza de este tipo.
- 8.- VALOR DEL PODER CALORIFICO: deberá ser no menor a 950 BTU/pie³ de gas y no mayor a 1500 BTU/pie³ de gas.
- 9.- TEMPERATURA: no será menor a 40 grados Fahrenheit.

Quando el gas natural no cumple con dichas especificaciones, causará múltiples daños en el equipo de transporte y medición, entonces, llegado el momento de su comercialización, el precio se verá seriamente castigado de acuerdo a la deficiencia terminal del producto.

CAPITULO I GENERALIDADES¹

El gas natural es una posesión valiosa y un combustible superior. La práctica de las inversiones productivas dicta la necesidad de un manejo eficiente del gas natural, requiriéndose una especificación prioritaria del producto deseado, y ésta precede a los señalamientos de un contrato de COMPRA-VENTA. Por lo tanto es indispensable contar con elementos de decisión basados en las tendencias del mercado actual y futuro.

La planeación es un elemento en el desarrollo del proyecto hecha a veces pobremente o no se realiza del todo.

Algunas veces se tiene una amplia aprobación a un sistema o a un proyecto que no es el óptimo y después se pierde tiempo y dinero infructuosamente, para corregir los errores que se presenten.

Se debe tomar en cuenta que muchos factores afectan el proyecto y la operación de éste, ya que son muy inciertos. En esta etapa, cuando decisiones importantes del proyecto ya han sido tomadas, se tienen dos alternativas: desarrollar números arbitrariamente, los cuales -- después son tratados como absolutos, o la introducción de una flexibilidad razonable en el manejo de éstos, la cual beneficia y reduce el riesgo en un grado aceptable.

El uso de números arbitrarios es tradicional, pero representa una ingeniería ilógica en el ámbito económico moderno. Sin embargo, no se puede predecir el mercado futuro del gas natural con absoluta seguridad, pero existen tendencias señaladas en los patrones del mercado - que sirven como base para la toma de decisiones.

La discusión de estas tendencias va mas allá de lo tratado en esta - tesis, pero es necesario señalar su importancia en esta fase del plan inicial.

Es esencial que sea considerada la demanda y el precio para el gas - natural. Primero se anteponen los procesos a ser considerados, se-- gundo, rige la manera en la cual algún proceso debe ser llevado a ca bo o excluído.

En muchos casos un contrato sobre el gas natural no está disponible en el momento del plan inicial; sin embargo, se puede desarrollar in

formación acerca de la forma y términos de contrato en el mercado como una guía.

Un contrato de gas natural generalmente contiene las siguientes consideraciones básicas:

- a).- Gasto máximo, gasto mínimo y presión de entrega.
- b).- Contenido máximo de agua.
- c).- Máximo contenido de hidrocarburos condensables.
- d).- Temperatura mínima de entrega.
- e).- Concentración permisible de contaminantes.
- f).- Valor calorífico mínimo.
- g).- Contenido de impurezas.

Los contratos de gas natural satisfactorios son un requisito primordial. Sin ellos, el grado de incertidumbre presente, con relación al origen y venta del gas, puede ser un negocio improductivo.

Los siguientes acuerdos son encontrados generalmente en todos los -- contratos de gas:

- Definición de términos.
- Acuerdos para venta y compra.
- Fechas efectivas de contrato.
- Calidad y cantidad del gas.

- Ubicación de reparto y presión de entrega.
- Cláusulas regulatorias de previsiones.
- Estipulaciones de operación.
- Derechos prioritarios del vendedor.
- Indemnización y arbitraje (en caso de ser necesario).
- Cláusulas de fuerza mayor.
- Documentos de interés.
- Estipulaciones para cancelación.

La mayoría de estos acuerdos proveen un mecanismo operativo dentro del contrato, o limita responsabilidades en ambas partes; muchas de estas cláusulas representan un vocabulario legal dentro del ejercicio jurídico. La fecha correcta y la vigencia del contrato son necesarias para establecer el período implicado.

La calidad y cantidad de gas, junto con el precio, son factores fundamentales, ya que éstos determinan el equipo de proceso que el vendedor y el comprador requieran.

Las cláusulas de fuerza mayor contemplan el incumplimiento de cualquiera de las partes por las circunstancias sobre las que ellos no tienen control; esto incluye reglas gubernamentales, revoluciones, huelgas, motines, incendios, explosiones, tormentas, inundaciones o destrucciones involuntarias de cualquier tipo.

En el caso de un problema laboral, cada parte se maneja como lo juzgue pertinente. Dentro de un contrato, la suspensión por fuerza mayor debe estar dada por escrito.

El contrato está sujeto a las leyes gubernamentales vigentes y prevé la cancelación si los términos no están siendo cumplidos.

A continuación se presentan algunos artículos vigentes del contrato de compra-venta de gas natural, que maneja actualmente Petroleos Mexicanos.

A R T I C U L O IV

La medida de abastecimiento para el punto de entrega de gas natural deberá ser como a continuación se presenta:

a).- UNIDAD DE VOLUMEN. La unidad de volumen para la medición del gas vendido y comprado será un pie cúbico de gas (1 pie^3), a la temperatura base de 60°F y a una presión de 14.65 lb/pg^2 .

b).- BASES. Todos los accesorios de medición deberán ser operados de acuerdo con los patrones aprobados por el Instituto Internacional Americano de Medición, con fecha del 28 de junio de 1977 y prescrito en el Comité de Medición del Gas perteneciente a la AGA.

c).- PRESION ATMOSPERICA. La presión atmosférica que se aplica en el lugar de entrega del gas será de 14.65 lb/pg^2 , la cual es independiente de la presión atmosférica que haya en tal lugar.

d).- LEYES DE LOS GASES IDEALES. La medición realizada en el momento de la entrega del gas, deberá ser corregida por desviación de las leyes de los gases ideales, la cual será determinada por el uso de tablas o fórmulas publicadas por la AGA.

Treinta días antes de los primeros repartos, o como las partes que intervienen estimen necesario, el porcentaje de dióxido de carbono y nitrógeno contenidos en el gas deberán ser determinados, los cuales serán usados para determinar los factores de compresibilidad del gas durante el período de entrega y para corregir la densidad específica, temperatura y presión, bajo las cuales el gas será entregado.

e).- TEMPERATURA DEL GAS. La temperatura del gas a través de los accesorios de medición, deberá ser determinada mediante el uso de un termómetro. El promedio aritmético de la temperatura diaria del gas (solo durante períodos de flujo), podrá ser usado para calcular la cantidad de gas entregado ese día.

f).- DENSIDAD RELATIVA DEL GAS. La densidad relativa del gas a través de los accesorios de medición será determinada por el uso continuo de un densímetro. El promedio aritmético de la densi-

dad relativa del gas registrado diariamente se usará para calcular - la cantidad de gas entregado ese día.

En caso de que un densímetro no esté instalado, la densidad del gas de aquí en adelante deberá ser determinada a intervalos de un mes se gún el entendimiento a que lleguen las partes. Estas podrán determinar la densidad relativa del gas por análisis fraccional, por el uso de una marca o por una muestra continua tomada en el lugar de entrega.

El análisis fraccional estará sobre una base real de acuerdo con la AGA. Las densidades relativas entonces determinadas serán usadas pa ra calcular la cantidad de gas entregada más adelante para el mes en el cual la prueba es hecha, y todos los meses siguientes hasta ese - mes, en el cual una nueva muestra es tomada.

g).- PODER CALORIFICO DEL GAS. El valor del poder calorífico del gas será determinado a intervalos de un mes o a otros intervalos de acuerdo con las partes, por el uso continuo de un muestreador, para tomar muestras en el lugar de entrega.

El valor del poder calorífico de tal muestra continua deberá ser determinado por el calorímetro empleando el principio de Thomas de análisis calorimétrico o cromatográfico, usando el valor de las constantes físicas para los compuestos del gas.

El valor del poder calorífico del gas, determinado en BTU será consi
derado para todos los propósitos como el valor del poder calorífico
del gas, para el mes en el cual la muestra continúa fue tomada.

A R T I C U L O V

EQUIPO DE MEDICION Y PRUEBA. El equipo de medición y accesorios de
prueba para el punto de entrega será como a continuación se presen--
ta:

a).- ACCESO. Las partes en este punto, deberán de cooperar entre
sí, tanto el vendedor como el comprador recíprocamente deben tener -
acceso a los equipos de medición y prueba, para inspección, operación
instalación, cambio y reparación, pero la operación del equipo de me
dición y cuadros de cambio deberán ser hechos exclusivamente por los
empleados o agentes de ventas, quienes representan al vendedor.

b).- PRUEBA Y REPARACION DE EQUIPO. El vendedor mantendrá el equiu
po de medición lo más preciso posible, realizándole pruebas mensuales
o como juzgue necesario, pero no menos de una prueba por mes y en in
tervalos tan continuos como sea posible.

El vendedor conviene en notificar al comprador el tiempo en que ta--
les pruebas serán hechas en el equipo de medición, para que éste pug
da tener a su representante presente.

En caso de que el equipo de medición en el punto de entrega sea encontrado inexacto, deberá ser ajustado rápidamente para que registre con exactitud.

Si ambas partes desean una prueba especial del equipo de medición, tendrán que colaborar para asegurar una pronta verificación de la exactitud de éste.

El vendedor conviene en notificar al comprador la fecha en que tal prueba especial se verificará, para que el comprador pueda tener un representante.

Si después de cualquier prueba, el porcentaje de inexactitud del equipo de medición es mayor a 1,0%, se procederá con los registros de dicho equipo de medición que corresponde al período anterior en que tal inexactitud ocurrió. Si tal fecha no es averiguable, regresar a la mitad del tiempo transcurrido desde la última fecha de calibración.

c).- CORRECCION POR MEDICION INEXACTA. Cuando el equipo de medición en el punto de entrega esté fuera de servicio por reparación, la cantidad entregada o repartida durante el período de tiempo que dure ésta, deberá ser estimada y convenida por las partes sobre las bases de los mejores datos disponibles y usando cualquiera de los si

güentes métodos:

1) Usando el registro de cualquier equipo de medición que verifique exactamente.

2) Corrigiendo el error si el porcentaje es averiguable por calibración, prueba o cálculo matemático.

3) Estimando la cantidad de gas más adelante, durante los ante--riores períodos bajo condiciones similares, cuando el respectivo sistema de medición estuvo registrando exactamente.

4) Inspección de cuadros y registros. Los cuadros y registros -del equipo de medición son propiedad del vendedor y pueden ser retenidos por un período no menor de dos años.

En cualquier fecha dentro de tal período, a solicitud del comprador,el vendedor someterá los cuadros y registros del equipo de medición, juntamente con cálculos realizados, para inspección y verificación -
por parte del comprador.

Tales registros y cuadros deberán ser regresados dentro de 30 días -después de haber sido recibidos por el comprador del vendedor.

5) Instalación de un aparato verificador de la medición. El comprador puede, si así lo desea, instalar un aparato que verifique la medición del equipo en el lugar de entrega, el cual deberá ser instalado de tal modo que no interfiera con la operación de los accesorios de medición del vendedor en el lugar de entrega.

A R T I C U L O VI

CALIDAD DEL GAS NATURAL. La calidad del gas natural al momento de ser entregado para su venta deberá estar conformado por las siguientes especificaciones:

- a).- OXIGENO: el oxígeno contenido en el gas natural no deberá exceder en 1.0% por volumen.
- b).- SULFURO DE HIDROGENO: el contenido de sulfuro de hidrógeno en el gas natural no excederá la cantidad de 0.25 granos/pie³.
- c).- SULFURO TOTAL: el contenido de sulfuro total en el gas natural no deberá exceder en 10 granos/100 pie³.
- d).- NITROGENO: el contenido de nitrógeno en el gas natural no deberá exceder en 2.0% por volumen.
- e).- DIOXIDO DE CARBONO: el contenido de dióxido de carbono no de-

berá exceder en 3.0% por volumen.

f).- LIQUIDOS: el gas deberá estar libre de hidrocarburos en forma líquida a la temperatura y presión a la cual el gas es entregado para su venta y no tendrá, como consecuencia, un contenido de vapor de agua que exceda en 7 lb/MPCG.

g).- POLVO, GOMAS Y OXIDADOS: el gas deberá estar comercialmente libre de polvo, gomas u otra materia sólida.

h).- VALOR DEL PODER CALORIFICO DEL GAS: el gas entregado contendrá un poder calorífico no menor a 950 BTU/pie³ de gas y no mayor de 1500 BTU/pie³ de gas.

i).- TEMPERATURA: el gas deberá tener una temperatura no menor de 40°F.

Si alguna vez el gas natural no cumpliera con alguna de las especificaciones de calidad antes mencionadas, el comprador deberá notificar al vendedor por escrito de las particularidades de tal deficiencia y el vendedor tomará las medidas adecuadas para corregir las fallas en contradas.

Si el vendedor demora para remediar tal insuficiencia dentro de un período de tiempo razonable, el comprador puede, en su opinión, ne--

garse a aceptar tal remesa por la corrección pendiente de la deficiencia.

En cualquier caso, si el vendedor demora para remediar cualquier anomalía dentro de los 90 días después de que la notificación es recibida, el comprador puede (además de otros derechos), bajo leyes aplicables, rescindir este contrato dentro de 90 días después de la expiración del mencionado período.

El vendedor puede odorizar el gas, si tal odorización es necesaria para cumplir con reglas gubernamentales. En caso de que una mala odorización sea añadida al gas y al comprador no le agrada, la remoción de ésta será bajo riesgo y cuenta del comprador.

EL GAS EN MEXICO 16

Actualmente, en México, la distribución de los yacimientos por el tipo de gas que contienen, permite tener una semblanza general de las reservas para el año 2000.

YACIMIENTOS DE GAS SECO

Los yacimientos de gas seco se localizan primordialmente al Noreste de la República Mexicana, y han sido un factor importante para el --

desarrollo de los principales centros industriales de esa región. -
Los campos de mayor relevancia son Reynosa, Brasil y Treviño.

El inicio de la explotación de los campos de gas seco en esta área -
fue en el año de 1945, alcanzando su máxima producción 25 años des-
pués con un volumen diario de 600 MMPCD, fecha a partir de la cual -
se hizo manifiesta la declinación de la misma, de tal forma que para
1977 se había reducido a 400 MMPCD. La incorporación de nuevos cam-
pos productores localizados en el área denominada Golfo de Sabinas,
en el estado de Coahuila y conocidos como Monclova, Buena Suerte y -
Lampazos, permitió que al año siguiente la producción promedio se in-
crementara a 530 MMPCD. Actualmente se obtiene de esa región un vo-
lumen de 240 MMPCD.

YACIMIENTOS DE GAS HUMEDO

Los principales yacimientos de gas húmedo se encuentran en la parte
sur del estado de Tabasco. Entre los más importantes, pueden citar-
se los campos José Colomo, Chilapilla, Hormiguero y Usumacinta.

La producción de esta región se inició en el año de 1949, llegándose
a un máximo de 730 MMPCD para el año de 1975. Actualmente los cam-
pos de esta área aportaban un promedio de 140 MMPCD

YACIMIENTOS DE GAS CONDENSADO

En la provincia petrolera localizada en los estados de Chiapas y Tabasco, se han descubierto más de 50 yacimientos, que presentan cierta tendencia a agruparse de acuerdo al tipo de fluido que almacenan, de tal manera que se tienen campos productores de gas y condensado, otros de aceite volátil y algunos más de aceite ligero.

Respecto a los yacimientos de gas y condensado, se ubican principalmente en la región sur-occidental en el área conocida como Huimanguillo; de los cuales, los más relevantes son los Campos Giraldas, Agave, Chiapas-Copanó y Muspac.

Los pozos de estos yacimientos son de muy alta productividad, llegando algunos de ellos a aportar hasta 100 MMPCD con 10 MBD de condensado. La máxima producción de los yacimientos de gas y condensado fue de 11200 MMPCD de gas con 160 MBD de líquidos a través de 60 pozos; la mayor parte de estos volúmenes correspondió a los Campos - - Agave y Giraldas, que en conjunto contribuyeron con el 70% del caudal de gas y líquidos.

En la actualidad se encuentra en desarrollo el denominado Complejo - Miguel Angel Zenteno, formado por un grupo de estructuras productoras entre las que destaca la del Campo Luna localizado a 50 km. al -

noreste de la ciudad de Villahermosa, siendo su profundidad promedio de 5420 m y con una producción de 20 MBD de condensado y 162 MMPCD de gas.

CAPITULO II

O X I G E N O

El Oxígeno es un gas incoloro, inodoro e insípido. Su número atómico es 8, su peso atómico es 15.9994 y su peso específico es 1.105 con -- respecto al aire. Solo puede licuarse por compresión si se enfría -- primero por debajo de -118°C , que es una temperatura crítica. En estado líquido posee un débil color azul, hierve a -183°C a la presión atmosférica. Por debajo de -218°C es un sólido blanco.

La mayor parte del Oxígeno presente en la naturaleza es diatómico; es decir, contiene dos átomos cada molécula, cuando está en forma de gas, excepto en el caso de la molécula de tres átomos que se denomina ozono.

El Oxígeno forma parte de los elementos llamados no metales. Su átomo posee 6 electrones y dos vacantes en su capa de valencia. Su enlace es covalente, es decir, dos pares electrónicos compartidos entre dos átomos. Sin embargo el Oxígeno líquido, es atraído por un campo magnético y, por tanto, es una sustancia denominada paramagnética.

La Oxidación es un proceso muy complejo, consiste en una unión lenta de un metal con el Oxígeno del aire. Por tanto, el óxido formado es un óxido del metal. El agua en lenguaje químico es el protóxido de hidrógeno (H_2O); en tanto que el agua oxigenada es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Como los elementos suelen tener varias valencias, forman con el Oxígeno distintas clases de óxidos. Para distinguirlos se emplean prefijos que indican el número de átomos de Oxígeno que entran en la composición. Dichos prefijos son mono y proto, para el compuesto que contiene un átomo. Di o Bi para el de dos átomos; sesqui, que significa uno y medio; tri para tres, etc. En consecuencia el monóxido de carbono (CO), contiene solo un átomo de Oxígeno, en tanto que el bióxido de carbono (CO_2), contiene dos. De igual manera, el sesquióxido de hierro (Fe_2O_3) contiene un átomo y medio de Oxígeno para cada uno de hierro.

Se recurre también a las terminaciones ico y oso para distinguir cuáles compuestos de un mismo elemento son más ricos en Oxígeno que - -

otros. La primera se aplica al que contiene mayor proporción de Oxígeno. Así, por ejemplo, el ácido sulfúrico (H_2SO_4), contiene cuatro átomos de Oxígeno, en tanto que el ácido sulfuroso (H_2SO_3), contiene solo tres.

El Oxígeno es un componente común del gas natural. Cuando se manifiesta en el gas natural, el análisis cromatográfico es capaz de dar como resultado una simple contaminación, que se observa en el cromatograma cuando las crestas de los picos se alejan hacia afuera.

Si el Oxígeno está presente por la adición de gas propano aún cuando una alta concentración relativa de Oxígeno no se presente, será un peligro para la compresión.

Las pruebas efectuadas con un contenido de Oxígeno arriba de un 3.42% a una presión de 3600 lb/pg² y 177°C (350°F), indican que no hay reacciones de oxidación, lo que significa que en los orificios de los compresores, al tener una temperatura ascendente, puede haber una formación de aldehidos y/o monóxido de carbono, aunque el contenido de Oxígeno sea bajo.²

El Oxígeno es inadmisibles en el gas natural porque actúa como un diluyente y en presencia de agua, actúa como corrosivo aún a muy bajas concentraciones.

La disolución del Oxígeno concentrado es usualmente un factor de control en la corrosión del acero por agua. Generalmente, en tuberías - que conducen gas natural, el contenido de Oxígeno debe ser nulo y su concentración no debe exceder de 0.2% si se limita solo a inertes. Un contenido de 0.2% de Oxígeno es el equivalente a 1.0% de aire.

Si se tiene una mezcla de gas propano, el contenido de Oxígeno puede ser mucho más alto. Al hacer un análisis de un gas natural y tener - un cierto contenido de impurezas como son el Oxígeno y el agua, se -- provoca un decremento en la vida técnica de un cromatógrafo. Estas - impurezas reducen la vida de la columna y son causas de problemas en el funcionamiento del detector, en el cual la evaluación cuantitativa se hace difícil o imposible.

Con el uso de catalizadores, como el paladio, se puede remover el Oxígeno eficientemente. Por ejemplo, en reactores empacados con cobre y níquel, el Oxígeno es completamente removido con temperaturas de 212 a 302°F. A temperaturas mayores de 1112°F, estos catalizadores se - pueden utilizar para la remoción del monóxido de carbono y trazas de otros hidrocarburos no deseables en el gas natural.

Las impurezas de Oxígeno combinado con hidrógeno son removidas a una alta temperatura mediante el flujo de gas en un catalizador hecho a - base de paladio. 3

Con estos métodos catalizadores el contenido de Oxígeno se ve reducido a volúmenes insignificantes a bajo de una ppm. El Oxígeno contenido en componentes orgánicos, será convertido directamente a monóxido de carbono por el flujo de gas a altas temperaturas (2012 a 2732 °F) por medio de reactores de cuarzo empacados con grafito y analizados por medio de cromatografía de gases.

El análisis requiere un tiempo máximo de seis minutos y tiene un grado de exactitud muy alto. Otra posibilidad es el uso de un reactor de paladio con grafito a una temperatura de 1688°F. El Oxígeno libre forma agua con el hidrógeno acarreado con el gas, y el agua presente se puede determinar con los métodos de análisis descritos en el Capítulo VI.

En la mayoría de los campos productores de gas natural en México, el contenido de Oxígeno es insignificante, a tal grado, que no se necesita de ningún tratamiento para eliminarlo ya que solo se presentan trazas de este elemento.

CAPITULO III

A Z U F R E

El azufre es un líquido amarillo a temperatura ambiente. Puede existir en dos formas: cristales rómbicos por debajo de 955°C y cristales monoclínicos por encima de esta temperatura.

La viscosidad de los líquidos normales es decir, aquellos cuyas moléculas permanecen inalteradas al calentarse, disminuye al aumentar la temperatura. El azufre líquido se comporta anormalmente; al aumentar la temperatura la viscosidad disminuye hasta que alcanza un mínimo al rededor de 157°C . Por encima de esta temperatura, la viscosidad au-menta hasta que alcanza un máximo de 187°C , de tal forma que el líqui-do es tan viscoso, que el recipiente puede invertirse sin peligro. Si el líquido viscoso se enfría normalmente con agua, se obtiene una

masa plástica de azufre.

El azufre presente en el gas natural debe ser eliminado ya que al contacto con el agua produce sulfuro de hidrógeno o ácido sulfúrico. Esta reacción produce corrosión dañando las líneas de conducción del gas natural en las instalaciones de proceso. En las personas causa desde una simple irritación en los ojos, hasta la muerte, según la concentración y tiempo de permanencia.

Este compuesto gaseoso no solo es maloliente, sino también extremadamente venenoso. Su inhalación en una concentración tan baja como una parte por 50000 de aire, lleva consigo rápidamente consecuencias fatales. Afortunadamente, su mal olor indica claramente su presencia. Se desprende cuando se descomponen los compuestos del petróleo en los procesos industriales de dosificación.

Se tiene un gas amargo cuando hay presencia de sulfuros y un gas dulce, cuando el gas es sometido a tratamiento para eliminar el ácido sulfhídrico y dejarlo con una eficiencia terminal de $0.25 \text{ granos/pie}^3$ para su venta.

Este capítulo describe la operación y características de un método -- cromatográfico que obtiene una separación entre los componentes sulfurosos del gas natural, como son el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro

de carbono.

Este método utiliza un cromatógrafo de gas equipado con un detector - fotométrico de flama, dos válvulas de aguja y tres columnas. Una computadora integrada es usada para el control del cromatógrafo y para el cálculo de la concentración de los componentes.⁴

Este análisis eleva y separa algunos componentes en una columna que se registra en un instante. El procedimiento tiene la ventaja de minimizar el tiempo de análisis y mejora la forma de los picos en un cromatograma. Es un instrumento muy sencillo que se aplica para controlar la pureza del gas natural.

Cuando sólidos adsorbentes son usados en un tratamiento al gas, éstos elevan las mediciones de sulfuro de hidrógeno y dan como resultado -- que se produzca una reacción con el dióxido de carbono y el agua para obtener el sulfuro de carbono aparte del sulfuro de hidrógeno.

El cromatógrafo de gas es la técnica más adecuada para la determinación de estos componentes, ya que todos los componentes individuales de sulfuro necesitan ser determinados en rangos amplios de concentración.

El análisis cuantitativo de los sulfuros en líneas o trazas de concentración es muy difícil de lograr, por la fuerte tendencia de los mate

riales para absorber y reaccionar con trazas de agua. El análisis es hecho con un cromatógrafo de gas de alta sensibilidad y usando al mismo tiempo un detector fotométrico de flama con alta sensibilidad y selectividad.²

Los problemas de adsorción y reacción son minimizados por eliminación con materiales activos y por el uso de polifluoroetileno (PTFE) o polímeros de fluoroetileno (FEP).

Grandes concentraciones de hidrocarburos en el gas natural disminuyen la acción del detector fotométrico por la disolución de los componentes sulfurosos, a no ser que se use un detector dual de flama.

En el análisis con un detector de flama sencillo, es muy importante asegurar que los hidrocarburos sean separados de los componentes sulfurosos de interés. Una separación adecuada se logra usando columnas empacadas de porapak, un material hidrofóbico que está hecho a base de polímeros porosos, seleccionados por su habilidad para separar bajo ebullición los hidrocarburos y mercaptanos.

El sistema cromatográfico está conformado por los siguientes elementos: un cromatógrafo de gas marca PY, equipado con un detector fotométrico de flama, 3 válvulas y un muestreador marca Carle Instruments. En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático del sistema utiliza

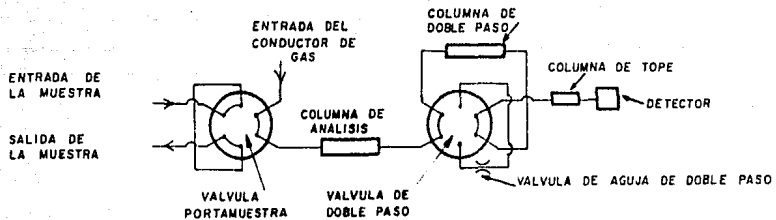


fig. 1

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LAS VALVULAS Y DISPOSICION DE LAS COLUMNAS

do.

Las válvulas son instaladas en un horno directamente sobre la columna y mantenidos a 230°F. Todos los conductos o tubos de trabajo son de PTFE y las columnas son de FEP con medidas de 3.0 mm diámetro interior y 5.0 mm diámetro exterior.

Las columnas operan bajo condiciones isotérmicas a 239°F. La separación de los componentes sulfurosos es realizada por una columna de análisis de un metro de longitud hecha de porapak PS (80-100 malla, es esterilizada con acetona). La columna de dos pasos tiene una longitud de 2 m. y está hecha con porapak QS (80-100 malla, esterilizada con acetona), usada para aislar los componentes sulfurosos durante el análisis. Una columna tope de 0.20 m. esta hecha con porapak QS y colocada inmediatamente después del detector de presión.

Las columnas son inicialmente conectadas en serie y con una separación entre ellas de 4 mm. La muestra es inyectada dentro de la columna de análisis. Los hidrocarburos separados rápidamente a través de columnas, son detectados por la generación de una pequeña señal o respuesta.

El sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbono pasan desde la columna de análisis a la columna de doble paso, donde son aislados operando la válvula de doble vía. La columna de doble paso traslada dentro

de la columna de análisis al sulfuro de hidrógeno y al sulfuro de carbono que son detectados y separados.

Una posición de la válvula de aguja admite la muestra de gas que es purgada por la válvula de muestras del cromatógrafo, en la posición contraria la muestra puede salir. Después de empezar cualquier análisis, esta válvula es operada para desviar la muestra a la salida y para prevenir una sobrepresión dentro del cromatógrafo.

Después de la inyección de la muestra, la válvula de aguja retorna a su posición original, que deja purgar la válvula de muestra del cromatógrafo, para la preparación del siguiente análisis.

La operación del cromatógrafo y el sistema de muestras es controlado por una computadora integrada. El controlador integra la frecuencia de calibración, determina los factores de respuesta, calcula las concentraciones y reporta los resultados de los análisis.

T R A T A M I E N T O⁵

La especificación del contenido del sulfuro de hidrógeno permisible en un gas dulce es a veces mal entendido. Este gas es dulce sólo en el sentido que un olor a huevo cocido no es detectable cuando se quemado, y no es corrosivo si la línea está libre de líquidos.

Si la tubería contiene líquidos como agua, glicol, amina y similares, entonces el gas ya considerado dulce puede ser corrosivo.

Realmente, las cantidades de sulfuro de hidrógeno que entran a las -- plantas desulfurizadoras, rara vez excederán de 40 a 100 granos por -- cada 100 pie³ de gas.

Si se tiene que 7000 granos de sulfuro de hidrógeno son iguales a 1 libra masa y en una corriente de gas se tienen 40 granos en 100 pie³ de gas, entonces se dividen 40 granos/ 7000 granos que serán igual a 0.0057 libras, mientras que 100 pie³ de gas natural pesan cerca de -- 4.7 libras y 0.0057 libras dividido entre 4.7 es igual a 0.0012, o -- sea que un gas que contiene 40 granos por cada 100 pie³, tiene aproximadamente 0.12% de sulfuro de hidrógeno.

Lo anterior enfatiza que el procedimiento de eliminación de sulfuro -- de hidrógeno debe ser preciso, debido a el producto inicial que contiene solamente cantidades fraccionales de éste, debe ser reducido de 100 a 40 veces.

La presencia de sulfuro de hidrógeno en el gas, fácilmente puede ser determinada colocando un papel filtro saturado con una solución de acetato de plomo al 5%, en una muestra de gas proveniente de una salida de vapor. Si el papel se torna de color amarillo o gris, el gas --

contiene sulfuro de hidrógeno.

El procedimiento anterior muestra que el sulfuro de hidrógeno está -- presente, pero no muestra qué cantidad se tiene, o sea que es un método cualitativo y no cuantitativo.

Para saber cuántos granos de sulfuro de hidrógeno están presentes en 100 pie³ de gas se cuenta con métodos más complejos, como la cromatografía.

Existen varios métodos para la remoción de los gases ácidos presentes en el gas, en éste capítulo solo se describe uno, el de mayor empleo en la industria del gas, como es el proceso de Alkanolamina, este proceso consiste en lo siguiente:

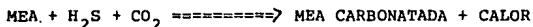
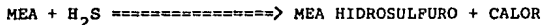
La Alkanolamina es una solución de agua que contiene Monoetanolamina (MEA), la cual absorbe el gas ácido para su remoción con la adición -- subsecuente de calor para laminar los componentes del gas ácido de la solución absorbente, la cual no es selectiva y absorbe el total de -- los componentes encontrados en el gas amargo.

El término Alkanolamina, incluye la familia de los compuestos orgánicos específicos de Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Trietanolamina (TEA), y esta basado en la reacción química de una base de

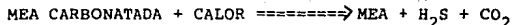
bil (Alkanolamina) y un ácido débil como el Sulfuro de Hidrógeno - -
(H₂S) para dar una sal soluble en agua.

Los ejemplos siguientes, son reacciones de gases ácidos con Monoetang
lamina:

ABSORBIENDO.



REGENERANDO.



Las anteriores reacciones mantienen su equilibrio y son reversibles -
con un aumento de temperatura, variando el equilibrio a la izquierda.

En general, se puede decir que el tratamiento al gas amargo es prefe-
rible hacerlo con MEA en cuanto a las soluciones DEA y TEA, por las -
siguientes razones:

- Es una base más fuerte y más reactiva.
- Tiene un peso molecular más bajo, que libra a libra requiere menos circulación para mantener una ámina dada a la proporción molar -- del gas amargo.
- Tiene mayor estabilidad.
- Puede ser fácilmente recuperable de una solución contaminada por destilación semicontinua.

Es de mucha importancia que todos los líquidos sean removidos de la corriente de gas, antes del proceso de absorción. Después de esta operación el gas pasará al vaso de absorción y se eleva contrariamente a la corriente, en íntimo contacto con el descenso de la solución con ámina.

El gas purificado fluye de la parte mas alta del absorbedor a la planta de procesamiento (unidad de deshidratación, compresión y otros). En la parte externa del absorbedor, deberá colocarse un tanque limpiador para capturar cualquier solución de ámina que pueda resultar en períodos de una operación inestable, la cual es descargada por la línea que va al tanque de agitación de áminas.

La solución pobre en gases ácidos, fluye a través del plato superior y baja a través de platos subsecuentes eliminando los gases ácidos de la corriente de gas que se eleva. La ámina rica en el gas ácido re--

sultante sale por la parte más baja al absorbedor, a través de una --
válvula de descarga operada a control remoto, cuando el nivel del lí-
quido alcanza una marca hacia el tanque, el cual opera a una presión
reducida y donde una gran cantidad de los gases absorbidos físicamen-
te son eliminados.

La corriente de amina fluye a través del intercambiador de calor, don-
de es calentada por una solución que proviene del destilador, aument-
tando su temperatura a 190°F. De aquí pasa a la columna de regenera-
ción, ya dentro de su parte alta fluye y es nuevamente calentada por
el vapor, alcanzando a contracorriente a la solución de amina que des-
ciende, dando por resultado, el cambio de equilibrio que libera el --
H₂S y regenera el MEA.

Los vapores del destilador consisten esencialmente de vapor de agua y
gases ácidos, los cuales van al condensador de reflujo donde el vapor
es condensado y los gases ácidos enfriados.

Este enfriamiento puede ser acompañado con agua, aire o con la pre---
sión del gas en casos especiales. El condensado fluye al acumulador
de reflujo para la separación de vapor y gases ácidos el vapor conden-
sado es regresado al destilador por la bomba de reflujo.

Los gases ácidos son removidos del sistema a través de una válvula de

presión, colocada en la parte posterior del destilador facilitando la extracción del Azufre.

La amina caliente regenerada de la caldera del destilador, fluye a -- través del intercambiador de calor. Después es enfriada por el vapor rico en amina. Ya enfriada, fluye al tanque de agitación, con flujo controlado por una válvula de diafragma y un controlador de nivel, cu ya función es mantener un nivel constante en la caldera.

Las bombas de amina, succionan del tanque de agitación y descargan en el plato superior del absorbedor, para completar el ciclo.

A la caldera del destilador se le agrega calor por medio de vapor, aceite caliente o flama directa. El calor proporcionado por el aceite se transmite a un calentador de flama directa y después, es bombeado dicho aceite a través de un conjunto de tubos de la caldera.

El método de calentamiento de fuego directo, consiste simplemente en una combustión controlada en el interior de un tubo expandible, que está rodeado por la solución de amina en ebullición.

En las figuras 2 y 3 se muestra un cromatograma que nos indica la res puesta del Sulfuro de Hidrógeno y del Sulfuro Carbonoso, con relación a otros elementos presentes en el gas natural.

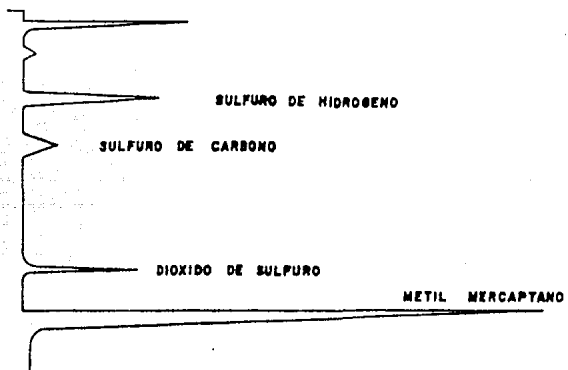


fig 2

ANALISIS CON COLUMNA PORAPAK QS.

TIEMPO TOTAL DE ANALISIS

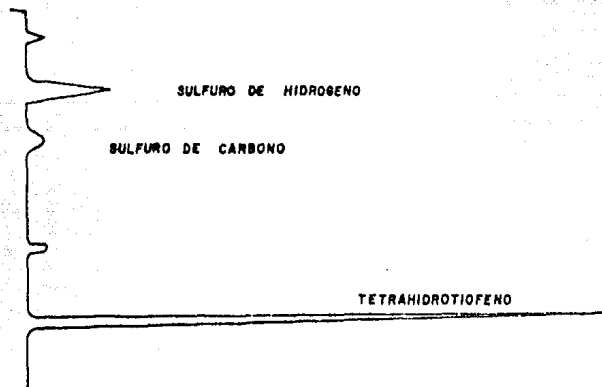
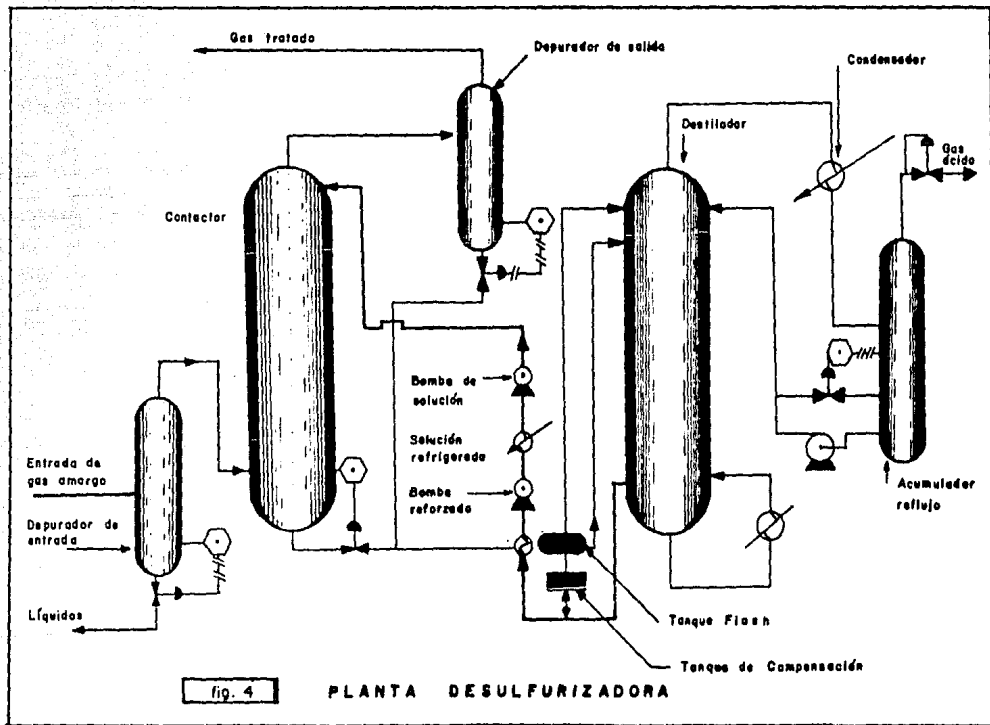


fig. 3

RESULTADO DEL ANALISIS CROMATOGRAFICO

En la figura 4 se muestra un diagrama esquemático simplificado de una planta desulfurizadora de gas natural.



CAPITULO IV

N I T R O G E N O

El Nitrógeno es un gas incoloro e inodoro, muy poco soluble en agua. Su temperatura crítica es -147.1°C , indica que su licuefacción es relativamente difícil. El líquido hierve a -195.7°C .

El artículo VI del contrato del gas natural visto en el capítulo de generalidades, especifica, en el inciso d, que el contenido de Nitrógeno no deberá exceder de 2.0 % por volumen.

La determinación de este elemento se hace actualmente por medio de la cromatografía de gases. La separación cromatográfica del Nitrógeno de otros elementos inertes y otros 27 hidrocarburos que van desde el C_1 hasta el C_{14} , es hecha en un tiempo de 32 minutos usando un cromatógrafo Varian modelo 3760, que consta de dos columnas empacadas, en

una composición especial de columnas divididas en un sistema de válvulas automáticas.

Las muestras son inyectadas por dos válvulas dentro de varias columnas empacadas, utilizando conductividad térmica y un detector dual -- ionizador de flama en conjunto con un efluente divisor. El Nitrógeno, los demás gases inertes, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos hasta el propano son separados isotérmicamente a la temperatura de 131°F.

El cálculo cuantitativo es realizado usando los factores de respuesta relativa de peso de cada uno de los elementos (FID) y los factores de respuesta (TC) para el gas de referencia.

Varios métodos de cromatografía de gas han sido publicados para analizar el gas natural. Los métodos empleados son varios, algunos usan una proximidad isotérmica, otros una temperatura programada y otros una combinación de un sub-ambiente con una programación de temperatura. Todas las columnas empacadas, columnas capilares empacadas y todos los sistemas capilares han sido usados, pero solo a condiciones de altas temperaturas. ⁶

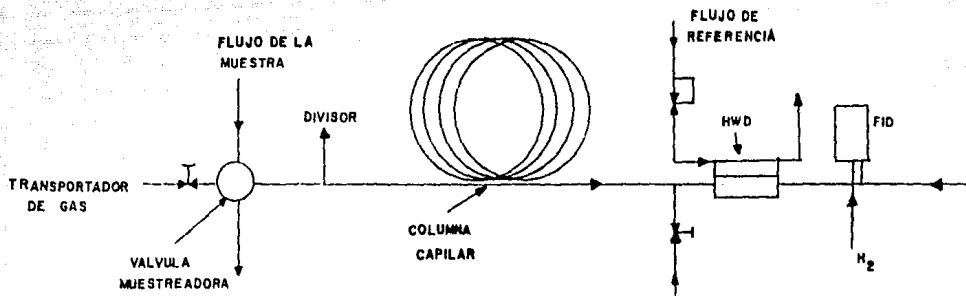
Algunos experimentos han llevado un tiempo excesivamente largo de análisis, otros han dejado una información incompleta y otros más han extendido la habilidad de separación del sistema más allá de los límites.

El método descrito en éste capítulo, requiere solo de un cromatógrafo de gas, de un efluente divisor y de las columnas empacadas. Además, - en la separación deseada y medición del Nitrógeno e hidrocarburos más pesados, y en hacer un ciclo completo para llegar al punto de inicio del próximo análisis se lleva solo 32 minutos de tiempo.

El cromatógrafo de gas que se usa para el experimento está equipado - con un detector dual ionizador de flama, dos electrometros, dos detectores de conductividad térmica, dos válvulas muestreadoras de gas y - una válvula macho. Un diagrama esquemático del sistema de análisis - se ilustra en la figura 5. La separación del Nitrógeno en primer lugar y secundariamente del oxígeno y metano, es ejecutado en una columna que tiene un filtro molecular de 4 cm. y 13x, columna 1.

Los componentes como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos desde el metano hasta el pentano normal, son separados en - una columna de composición especial, columna 2. Esta columna está hecha a base de una mezcla de silicón llamada porapak T, que es la responsable de la excelente separación de los picos del cromatograma, señalando los materiales inertes, como el Nitrógeno e hidrocarburos, -- así como el metano y etano en una forma clara, como se ve en la figura 6.

Otra sección de la columna hecha a base de silicón 200/500 tiene una influencia mayor en la separación de butanos y pentanos, de ésta mane



HWD = Detector de alambre caliente
 FID = Detector ionizador de flama

fig. 5

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN SISTEMA
 SIMPLIFICADO PARA ANALISIS DE GAS
 NATURAL

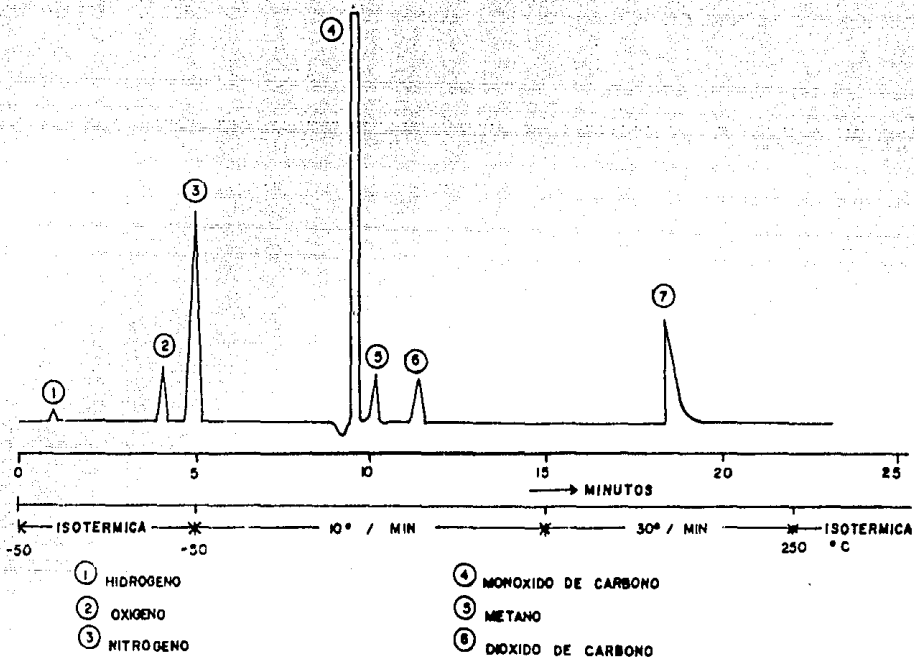


fig. 6

CROMATOGRAMA

ra se tiene una buena resolución y un tiempo aceptable de levigación.

La separación de los hidrocarburos es ejecutada en una columna de 4.5 cm., hecha de silicón especial VCL-450, columna 3.

La muestra es cargada en la columna por medio de una válvula automática (V2). La columna 1 y la columna 2 son cargadas con la muestra, alternativamente, por medio de la válvula muestreadora VI. Un conductor dual modelo 4200 SP integrado y un conductor simple 4270 SP integrado, son usados para el monitor, mandando estas señales para varios detectores.

El SP 4200 también es usado para el control de la temperatura que se ha programado y para la calibración e integración de los comandos. - Los cálculos son ejecutados por un sistema operativo computalizado.

La secuencia cromatográfica es vista en la tabla I. Se utiliza una temperatura de 131°F en los primeros catorce minutos del experimento. Las dos válvulas muestreadoras V1 y V2, son cargadas con la muestra, se empieza el análisis y la V3 es ahora posicionada en dirección a la ruta de la corriente portadora de helio y la muestra sigue su paso -- por la columna que tiene el filtro molecular (columna 1).

En tres minutos de tiempo el Nitrógeno, el metano y el oxígeno son se

ENTRADA DE LA MUESTRA

FLUJO DE HELIO

FLUJO DE HELIO

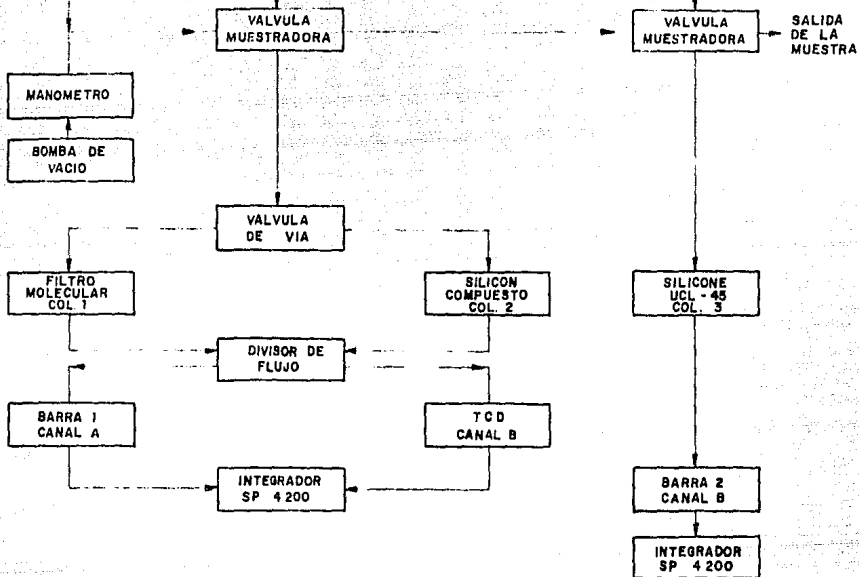


TABLA I

DIAGRAMA DE UN SISTEMA CROMATOGRAFICO

parados de el TCD y la V3 es girada a contraflujo.

La columna 1 y la columna 2 son instaladas en serie con la V1, después la V1 es movida automáticamente a la posición de descarga, es evacuada y llenada con una muestra nueva. Después de 4 minutos de reflujo, la V1 es movida y una muestra es cargada en la columna 2. El Nitrógeno es separado del sulfuro de hidrógeno, etano, dióxido de carbono y metano en esta columna y después son pasados al filtro y registrados entre las celdas FID y TC.

Cuando ha transcurrido un tiempo de 9 minutos, o después de 4 minutos en la columna 2, la V2 es cargada en la columna 3 para separar los componentes. Al pasar 30 minutos de tiempo o después de 7 minutos en la columna 2, la parte final del análisis se integra. La temperatura programada es de 68°F al empezar la cuantificación y se van aumentando 68 grados cada minuto hasta llegar a la temperatura final de 338°F. Esta temperatura es mantenida aproximadamente 19 minutos.

Posteriormente los hidrocarburos más pesados, son separados en la columna de silicón VCL-45, columna 3 y encontrados con el segundo detector de flama, FID 2.

El pentano, el butano normal y el propano son detectados en el FID 1. Transcurridos 23 minutos de tiempo y en este punto, la V3 es girada

en sentido contrario y las V1 y V2 son movidas y retornadas a la posición de carga de muestras. Después de 25 minutos de tiempo transcurrido el sistema es equilibrado a 131°F. Todas las válvulas son regresadas a la posición original del ciclo y el instrumento está listo para una nueva muestra y empezar otro análisis. Los factores de respuesta son calculados para cada componente desde el principal, que es el Nitrógeno, hasta el pentano normal, utilizando las áreas de los picos contados en el gas de referencia.⁷

El aire seco es usado para la calibración del Nitrógeno cuando existe presencia de oxígeno. Los factores de respuesta son calculados usando la fórmula para componentes desde el Nitrógeno hasta el pentano normal. Esto es necesario para asegurar la respuesta del rango de concentración esperado para cada uno de los componentes de interés.

Los factores de respuesta para el FID, desde pentano a un cierto número de hidrocarburos son determinados relativamente de la respuesta del pentano por el análisis del líquido mezclado con alifáticos, aromáticos e hidrocarburos nafténicos desde el C₅ hasta el C₁₄.

En el cálculo, cada área contada es dividida por la sensibilidad relativa para cada componente y convertido al valor de peso verdadero.

La resolución y sensibilidad de este sistema permite la identificación y medición de los componentes arriba de las 10 ppm.

CAPITULO V
D I O X I D O D E C A R B O N O

El gas natural viene asociado con hidrocarburos y otros componentes, entre éstos se cuenta el Dióxido de Carbono. La concentración de este varía considerablemente de yacimiento a yacimiento.

La presencia de trazas de componentes en el gas natural que no son hidrocarburos tiene una importancia muy grande para la producción y el posterior tratamiento al gas. Los problemas de corrosión se deben principalmente a la presencia de H_2S , agua, Dióxido de Carbono y mercurio. En este capítulo se describe un método para determinar la existencia de Dióxido de Carbono y el porcentaje contenido en el gas natural. La corrosión por la presencia de este puede ser evitada con una aleación especial en el metal de las tuberías o por remoción de -

éstos componentes.²

Es aconsejable la determinación mediante análisis, de las trazas de Dióxido de Carbono encontradas en el gas. Por las bajas concentraciones de este componente es esencial la ejecución de un análisis.

Cuando se tiene un yacimiento de gas y condensado, la producción es llevada a un separador trifásico obteniéndose gas aceite y agua. La muestra de éstos tres elementos es tomada y analizada subsecuentemente para encontrar los componentes que no son hidrocarburos. Varios muestreos y técnicas son usadas por la amplia variedad en número y concentración de éstos componentes.

Las muestras de gas a baja presión son tomadas para la determinación de componentes individuales en el laboratorio como el CO_2 . Se debe tener especial atención en las líneas de muestreo, ya que deben ser seleccionadas con cuidado o tratadas para evitar la adsorción de los componentes menores; adicionalmente deben ser calentadas para prevenir la concentración de éstos.

Las muestras de condensado son tomadas como se ilustra en el punto B de la figura 7. Normalmente las muestras son tomadas a la presión atmosférica, pero si es necesario muestrear bajo una alta presión, se obtiene una separación rápida del condensado y del gas.

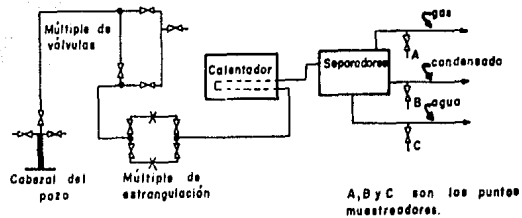


fig. 7

DIAGRAMA DE UN EQUIPO MUESTREADOR

Las muestras de agua son tomadas en el punto C de la figura 7 y son conservadas a presión atmosférica en envases especiales.

TECNICA DE MUESTREO PARA LA DETERMINACION DEL DIOXIDO DE CARBONO

El Dióxido de Carbono esta casi siempre presente en el gas natural, - en concentraciones desde 0.1% y más altas. Con la presencia de agua, el CO_2 es el responsable de la corrosión de tuberías y plantas de compresión. El contenido de CO_2 es determinado en el campo utilizando - tubos detectores Drager No. CH-251, con un límite más bajo de detección de 0.01%, siendo la exactitud relativa de $\pm 5\%$.

ANALISIS DEL GAS NATURAL CON DIOXIDO DE CARBONO UTILIZANDO COLUMNAS CAPILARES DE MEMBRANA GRUESA.

Uno de los problemas más comunes en la cromatografía de gas es el análisis de muestras conteniendo componentes orgánicos volátiles, conjuntamente con algunos componentes inorgánicos. La forma clásica de evaluarlos es utilizando una combinación de columnas empacadas con una separación conveniente y con un tipo de adsorción de fases estacionarias; la primera para la separación de hidrocarburos arriba de C_5 , y la segunda para la separación de gases estacionarios.

Debido a su alto poder de separación e inherentemente al corto tiempo de análisis, las columnas capilares, son utilizadas para esta aplicación, ya que su uso es común.

Las columnas de membrana gruesa representan problemas debido a su combinación. Una dificultad adicional es la necesidad de utilizar simultáneamente dos diferentes detectores: el de ionización de flama y el de conductividad térmica.

El ancho diámetro de las columnas tubulares abiertas, preparadas con una película de gran espesor en fase líquida, presenta nuevas oportunidades para el mismo tipo de análisis. Si, junto a los componentes orgánicos, solo algunos de los componentes inorgánicos son separados, una longitud relativa de la columna de membrana gruesa puede ser utilizada para realizar ésto, a menos de que se adicione una columna adsorbadora.

En una columna combinada con una columna adsorbadora, se puede separar el aire (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono). Desde el metano, hasta el Dióxido de Carbono, se pueden separar todos los componentes del gas.

En un caso semejante, el uso de una columna capilar de membrana gruesa con un diámetro grande simplifica el problema analítico. Una de -

las aplicaciones más avanzadas de la cromatografía es el análisis del gas natural. Ya que éste gas es considerado muy simple frecuentemente esto no es así. El mayor problema es representado por la mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos.

Este no es el único problema que presenta una columna cromatográfica al separar todos estos componentes, si no también la necesidad de una columna adsorbadora para separar los gases estacionarios y de una columna divisora para separar los hidrocarburos.

Un problema adicional es la selección de un detector. Un detector de conductividad térmica es la respuesta para evaluar todos los componentes. Frecuentemente, la sensibilidad de este aparato no puede detectar los componentes presentes en muy bajas concentraciones; por ésta razón, usualmente se utiliza un detector ionizador de flama en conjunto con un detector de conductividad térmica. Como conclusión la combinación de columnas y detectores necesaria para el análisis de muestras de gas natural.⁹

Lo anterior demuestra que el análisis de una muestra de gas natural no es fácil. Un número grande de sistemas y columnas se han combinado en el pasado para resolver éste problema. Sobre la posible complejidad de las partes orgánicas en las muestras de gas se menciona lo siguiente: una columna tubular abierta (capilar), representa una se-

lección obvia para este tipo de análisis.

El problema esencial radica en la combinación de una columna capilar común (que tenga un diámetro pequeño y una cubierta de membrana líquida), con una columna empacada (de adsorción), sobre todo por la gran diferencia de rangos de flujo (gastos). Por otro lado, con una columna capilar semejante, no se provee una información de la concentración de los componentes inorgánicos presentes en la muestra.

Recientemente se han desarrollado un número de ensayos que permiten la utilización de columnas capilares para el mismo tipo de análisis. Estas aproximaciones se han categorizado dependiendo del tipo de columna usada. En el primer ensayo se han utilizado columnas capilares con una capa porosa preparadas con un adsorbedor poroso para la separación de hidrocarburos.

La segunda aproximación utiliza la recientemente desarrollada columna capilar con diámetro amplio y con una cubierta o película en fase líquida.

Las ventajas esenciales de tales columnas para esta aplicación se indican a continuación:

a).- Las columnas incrementan la capacidad de la muestra al permitir

el uso de detectores de conductividad térmica.

b).- Las columnas con una relación de fases baja, dan como resultado un alto factor de capacidad para los componentes a baja ebullición, - con los correspondientes valores obtenidos en el método clásico de columnas capilares de membrana gruesa. Por esto la mejor resolución ha sido obtenida para componentes iguales incluyendo ciertas sustancias orgánicas e inorgánicas.

c).- Un alto gasto de gas es utilizado con estas columnas, cuando -- tienen estructuras combinadas con columnas empacadas de fácil adsorción.

d).- Estas columnas no tienen restricción para el análisis de hidrocarburos; de ésta manera, las muestras conteniendo varios componentes orgánicos pueden ser analizadas.

TIPOS DE MUESTRAS Y SOLUCIONES.

Como se han mencionado en la introducción, las muestras analizadas de gases contienen componentes orgánicos e inorgánicos.

Las muestras son analizadas con éxito en un tiempo menor a 20 minutos, programando la temperatura de la columna arriba de los 482°F. Naturalmente la temperatura máxima no representa una limitación.

Existen dos posibilidades para el análisis de tales muestras de gas, dependiendo de los requerimientos. En el primer caso, todos los componentes orgánicos son separados; en suma, los picos de aire (refiriéndose a la mezcla de oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono así como hidrógeno), y Dióxido de Carbono son separados después de los respectivos picos correspondientes al etano y metano.

Cada análisis es ejecutado usando una columna capilar con membrana gruesa, un detector de conductividad térmica (con un alambre caliente), y un detector ionizador de flama colocados en serie.

El sistema es simple y solo una válvula muestreadora de gas es necesaria para introducir la muestra.

En el segundo caso, todos los componentes orgánicos e inorgánicos son separados y se necesita utilizar tres columnas: una columna capilar, una columna de adsorción y una pequeña precolumna mejorada para proteger la columna de adsorción de los componentes a altas temperaturas.

El detector de alambre caliente es conectado a la columna de adsorción y del detector ionizador de flama a la columna capilar. Las columnas son conectadas a una válvula con una conexión hacia una válvula muestreadora para la introducción de la muestra. Esto indica una notable simplificación a este sistema que permite modificarlo y ha--

cer un análisis simplificado.

El sistema consiste de un cromatógrafo de gas (en este caso es el modelo 2000 de Perkin-Elmer), equipado con un accesorio para acondicionar el ambiente (componente refrigerante con nitrógeno líquido), y dos detectores, el de alambre caliente y el detector ionizador de flama, conectados todos en serie.

La muestra de gas es introducida con la ayuda de una válvula portamuestras (calentadora). El flujo de gas es separado usando un sistema de división, útil para columnas capilares.

La columna capilar es de sílice fundido con un diámetro interior de 0.32 mm. y longitud de 50 cm. Tiene una cubierta hecha con metilsilicón en fase inmóvil, con un espesor de 5 μ m. El helio es usado para transportar el gas con rangos de flujo alrededor de 2-5 ml/min. a través de la columna capilar. La segunda línea de helio se encuentra a la salida de la columna y ajusta el flujo antes del detector de alambre caliente.

Otra línea de flujo controlado de helio provee el flujo de referencia necesario para el sistema. En este caso, se utiliza un flujo ajustado alrededor de 30 ml/min., aunque la cantidad de ajuste del gas depende de la constitución del detector de alambre caliente.

Cualquier detector tiene su propio registrador que realiza su respectivo cromatograma. Como se observa, se ha utilizado el frente del detector de alambre caliente y el cromatograma obtiene el producto de los picos de aire como son metano, Dióxido de Carbono y los hidrocarburos C_5 al C_n . En un momento se completa el cromatograma, que es registrado en el segundo detector. Un moderno sistema de cómputo combina los resultados cuantitativos para los dos cromatogramas unidos y obtiene un solo reporte.

CAPITULO VI

L I Q U I D O S

En el artículo VI del contrato de compra-venta de gas natural, inciso f, especifica lo siguiente:

"El gas deberá estar libre de hidrocarburos en forma líquida a la temperatura y presión a la cual sea entregado para su venta y no tendrá como consecuencia, un contenido de vapor de agua que exceda en 7 lb/MMPCG."

Para cumplir con esta especificación, el gas natural que contenga una mayor cantidad de vapor de agua, que la señalada, tendrá que pasar -- por un proceso de deshidratación. La deshidratación del gas es el -- proceso mediante el cual se extrae la humedad de éste empleando ele--

mentos químicos o físicos.

Cuando el agua se presenta en forma de vapor o condensado es un contaminante, pues al condensarse, tiende a la fase líquida y se presentará en el flujo de gas en forma de aerosol ya que las partículas líquidas que se mueven suspendidas en éste son muy fragmentadas y pequeñas.

El contenido de agua de un gas natural debe ser eliminado para prevenir o limitar al máximo la condensación de agua, la formación de gas hidratado y la corrosión en los depósitos de gas y/o en los medios de transporte de éste.

La calidad del gas que se transporta por las tuberías, generalmente contiene un volumen menor a 150 ppm. de agua (7 lb/MMPCG). Cuando el agua líquida contenida en el gas natural es condensada se evapora muy lentamente a la temperatura de 51.08°F y presión de 3,600 lb/pg²abs, y usualmente a temperaturas ambiente mas bajas.²

El gas hidratado en un clima frío favorece la formación de sólidos de hielo, los cuáles conservan la forma sólo cuando el agua líquida se presenta, y su operación es especialmente difícil a temperaturas bajas y presiones altas.

Se ha determinado que, si se tiene una presión de 3600 lb/pg²abs., -

los hidratos formados en el gas conservan su existencia a temperaturas arriba de los 80.6°F, causando obstrucciones en las tuberías de transporte y en los orificios de medición.

Si el clima es frío, el contenido de agua debe ser abajo de las 11 ppm. (0.5 lb de H₂O/MMPCG), para evitar la formación de cristales de hielo. La práctica usual para inhibir la formación de éstos y de los hidratos especifica que se debe adicionar cerca de 800 ppm. de metanol (1 ml./pie³), antes o después de la compresión del gas, ésta cantidad se ha determinado por medio de experimentos en los compresores.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AGUA EN EL GAS NATURAL.

El contenido de agua en el gas natural es uno de los índices más importantes observados durante el transporte y distribución de éste. Las mediciones son hechas por medio de hidrómetros, aunque son afectadas particularmente por el metanol y por los hidrocarburos presentes comunmente en el gas natural.

Se puede hacer una determinación más exacta usando el procedimiento dosificador reactivo "Karl Fischer". Este procedimiento se ha desarrollado para que opere en forma semiautomática.⁹

El aparato usado es un colorímetro OH-404 marca Universal, que consiste de tres unidades: un control, un galvanómetro y un integrador habilitado como interruptor automático (cuando se genera un potencial y se indica el final de éste), para terminar la dosificación e integración del flujo de gas. El yodo utilizado como reactivo se dosifica manualmente.

La generación de la corriente eléctrica utilizada en el gas al llegar al final del experimento, es reducida en 1/10 anticipadamente para evitar la sobredosificación de la muestra.

La celda dosificadora es una vasija de vidrio (ver fig. 9) conteniendo un anodo y un catodo, separados por una placa de vidrio (el tamaño de los poros debe ser de $4-16 \mu$ m.)

El espacio anódico está formado por una celda cerrada conectada a tierra. Tiene un indicador radiométrico conectado por medio de electrodos. El gas es introducido a la celda mediante un tubo instalado en el centro de éste.

La celda dosificadora esta conectada a una línea abastecedora de gas de tres vías, habilitada para que entre a la vasija y haya un flujo continuo de éste.

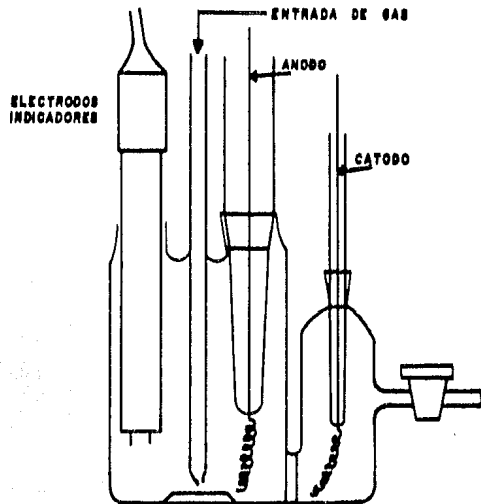


fig. 9

DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN SISTEMA COLORIMETRICO

El catodo generador está colocado en el espacio catódico, el cual está equipado con un cable de dos vías para que se una al electrolito - durante la preparación de la medición.

Los electrodos de generacion de corriente tienen forma de espiral y - están construídos con alambre de 0.5 mm de diametro. La longitud del anodo es de 50 cm y la del catodo es de 25 cm.

Los productos quimicos usados en el dagnóstico son:

- Nitrógeno.
- 0.5% de solución de yoduro de potasio en metanol.
- 2 mol/dm^3 de solución de azufre en piridina.
- 10% de solución de yodo en metanol.

PROCEDIMIENTO:

La celda y los electrodos de generación deben ser secados durante 24 hr. a 392°F y se mantendrán en el recipiente desecador hasta el momento del experimento.

Los electrodos se instalan en la celda, ésta es enjuagada con nitrógeno por espacio de 30 min. y después se inyectan dentro de la celda --

con una jeringa, 20 cm³ de la solución de yoduro de potasio en metanol y 20 cm³ de la solución de azufre en piridina.

Se eliminan los residuos húmedos del electrolito y la humedad de las paredes de la celda, incluyendo el espacio catódico, usando una solución de yodo en metanol. Observar el color del electrolito en este momento. Si presenta una coloración amarilla clara indica la presencia de agua, el exceso de yodo causa una coloración café clara en éste.

Durante la medición, el electrolito es estimulado electromagnéticamente dentro de la vasija.

Para principiar la prueba, se selecciona una medida de potencial eléctrico entre 10 a 20 mV. correspondiente a la mínima cantidad del agua residual en el electrolito. La primera cantidad de absorción de agua es indicada por un rápido incremento de potencial (arriba de los 40 mV.).

La determinación del contenido de agua se puede efectuar por dos procedimientos:

a).- Pasar un cierto volumen de gas a través de la celda y después - absorber una dosis del electrolito.

b).- Admitir el gas pasado a través del electrolito, y después de -- que se alcanza el potencial arriba de los 400 mV. accionar el inte -- rruptor de corriente. Entonces, en un momento el tamaño de la corrien -- te se reduce a un décimo del valor inicial, parar el abastecimiento -- de gas, y completar la dosificación.

Durante la medición es necesario tomar en consideración la difusión -- aireal dentro de la celda. Debido a ésto, la determinación se deberá -- hacer en un tiempo muy corto (alrededor de 2 min.) durante este inter -- válo, la determinación no es afectada por la difusión de la mezcla, -- o si no el valor obtenido del experimento se determinará para el in -- terrváo de tiempo del análisis y se restara al valor final de la car -- ga medida.

La elección de la corriente generada está hecha acorde al volúmen -- probable de la muestra de gas, independiente del contenido de vapor -- de agua . La cantidad de agua absorbida con la influencia del tiem -- po de generación de la corriente y si el análisis no dura más de dos -- minutos, se puede tomar como referencia el valor de la corriente se -- leccionada de la tabla A.

El valor de la corriente es independientemente de la cantidad de agua -- absorbida. El contenido de humedad se calculará usando la siguiente -- relación:

10.71 mC => 1 μ g de agua.

T A B L A A

AGUA ABSORBIDA (g)	GENERACION DE CORRIENTE (A)
abajo de 50	10
de 50 a 100	20
de 100 a 200	30
arriba de 200	50

El volumen de gas que puede contener la celda es de 6 dm. por hora como máximo. Las mediciones del volumen de la muestra se hacen con un medidor de flujo, la estimación de la desviación estandar de la determinación de $6 \mu\text{g}$ de H_2O y de $100 \mu\text{g}$ de H_2O son respectivamente de 6% y de 3%.

El procedimiento de determinación del contenido de vapor de agua usando el colorímetro dosificador, consume mucho tiempo en la preparación y secado de los aparatos, pero la medición de la muestra y del volumen de gas solo lleva de 2 a 3 minutos. El electrolito puede ser mantenido en la celda alrededor de una semana sin ninguna alteración y listo para cualquier otra medición.

El procedimiento tiene varias ventajas sobre los demás sistemas de detección de vapor de agua en el gas natural. Una de ellas es que no es afectado por la presencia de metanol, glicol o hidrocarburos aromáticos, pero si puede causar problemas la presencia de sulfuro de hidrógeno y de mercaptanos.

El método es usado para el análisis de un gas natural y para calibrar mezclas de gases con un alto contenido de agua, pudiendo ser hasta de $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ y para probar en el laboratorio la operación de un hidrómetro usualmente requerido para la calibración confiable de un sistema detector de agua.

D E S H I D R A T A C I O N

El punto de rocío y el contenido de agua son importantes para la - - transmisión del gas natural, y para el cumplimiento de los requeri-- mientos de un contrato de compra-venta.

El punto de rocío del fluido, se determina en el flujo de gas y sola-- mente se verifica con el diseño de un instrumento sofisticado para de-- terminarlo a alta presión, y está relacionado con la cantidad y cuan-- tificación del agua libre presente.

Si en el gasoducto se tiene un flujo de gas a 600 lb/pg^2 y 50°F con - un punto de rocío a 10°F esta siendo operado a condiciones mucho meno-- res que las condiciones de saturación en el gasoducto, y se transpor-- ta aproximadamente a 5 lb. de vapor de agua por MMPCG. Ciertamente - la cantidad de vapor de agua presente no es significativa en la opera-- ción.

Las 600 lb/pg^2 del gas se pueden expandir a 50 lb/pg^2 y no podría ocu-- rrir la condensación, a menos que la temperatura descienda a -30°F .

Esto se toma como base para tener una cantidad arbitraria ampliamente aceptada en la industria petrolera, tal que el gas puede contener 7 - lb de vapor de agua o menor considerándose aceptable.

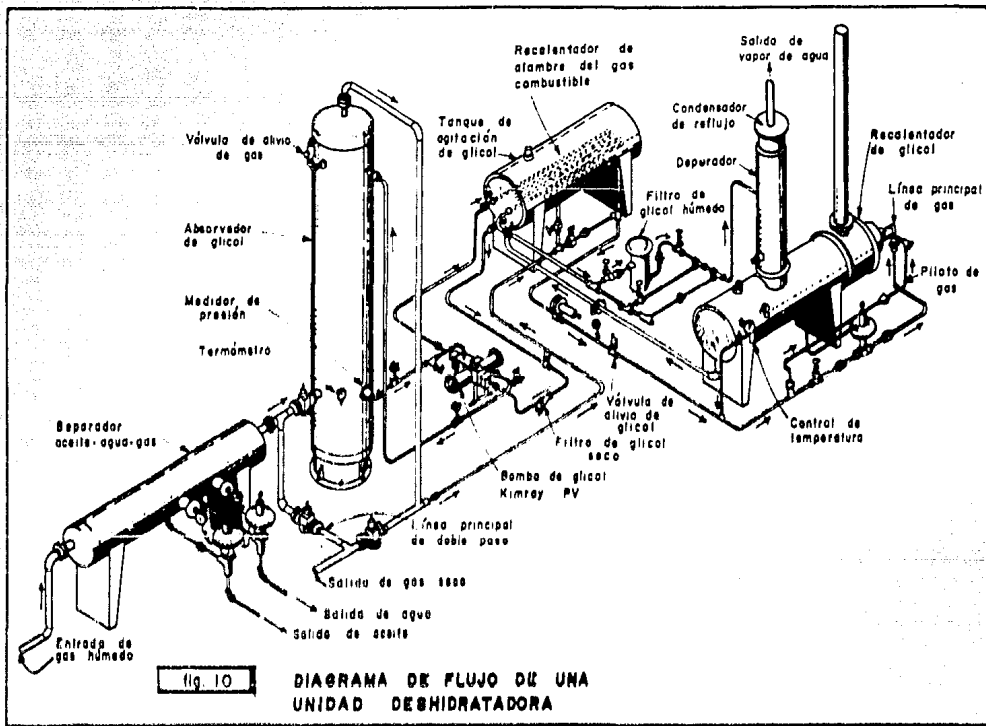
El contenido de vapor de agua es un resultado de las leyes de la presión parcial y de la temperatura, pero experimentalmente, con la comprobabilidad de los gases, se ha comprobado que el contenido de vapor de agua será mucho más grande que lo teóricamente calculado. En la figura 10 se muestra un diagrama de un sistema de deshidratación de gas natural.

Bajo la anterior consideración, ésta es una razón muy importante para proceder a la deshidratación del gas en zonas de almacenamiento y generalmente en líneas de transmisión de gas.

Las plantas de deshidratación son diseñadas para remover el agua contenida en el gas, y comunmente, emplean como medio soluciones hidros-cópicas, sólidos adsorbentes y absorbentes sólidos.

El Trietileno de Glicol (TEG), es el más frecuentemente usado, debido a que tiene las siguientes características:

- a) Tiene alta afinidad con el agua.
- b) Por comparación, el costo es razonable.
- c) Es practicamente no corrosivo.
- d) Es una sustancia estable.
- e) La regeneración es continúa y simple.
- f) La viscosidad es compatible aproximadamente a 50°F.



- g) La presión de vapor es baja a la temperatura de operación.
- h) Tiene una baja solubilidad para gases naturales.
- i) Por comparación, tiene baja tendencia a la formación de espuma o a la emulsificación.

El glicol es viscoso a temperaturas de 50°F o menores, y el flujo de gas a estas condiciones, causará excesiva pérdida de glicol. Es importante que el flujo en solución se establezca antes de introducir el gas dentro del sistema.

Idealmente estarán en equilibrio con el TEG ligeramente más alto que la temperatura del gas. Normalmente existen pequeñas variaciones que pueden aproximarse a la temperatura del gas por el aumento de la temperatura del contactor cuando el gas se ha desulfurizado a través de una planta de tratamiento con MEA.

La operación de éstas, son un producto de las condiciones presentadas por los fabricantes para los propósitos de su diseño. El PH de control, se usa constantemente, y es asociado al sistema cerrado para la circulación de la solución.

Para saber la actividad de ión hidrógeno, se utiliza un índice universal para expresar el grado de acidéz o alcalinidad que contiene un sistema en una escala de 0 a 14, indicando el valor de 7.0 neutral, o

sea que no es ácido ni alcalino. La escala de 0 al 7 indica que - - existe acidez y del 7 al 14 indica la existencia de alcalinidad en el sistema.

Un sistema de glicol puede ser ácido en un cierto período de tiempo y su PH tenderá a ser 0. Esto ocurre con el TEG que tiende a oxidarse y a formar ácidos orgánicos.

Los efectos de un PH bajo, indican una cantidad de corrosión interna alta, presentándose primero en las regiones calientes del sistema (tuberías de flujo, torre destiladora), y posiblemente sobre el recipiente del contactor. El PH se obtendrá a 7.0 con agregar bórax o sosa. La medición del PH es una medida de control en el sistema y deseable en el rango de 7.0 a 8.0.

Cada planta de TEG se diseña para operar un cierto volumen de gas a una presión adecuada y así obtener el secamiento esperado. El diseño de éste, está basado en la velocidad del flujo y de la presión, aplicando la siguiente ecuación:

$$v = (0.6 * q) / (P * A)$$

Donde:

v= velocidad lineal (pie/seg.).

0.6= constante.

P= presión (lb/pg²).

A= área de la sección transversal (pg²).

q= gasto de gas (pie cúbico estándar/hr).

El proceso y el flujo de gas a través del sistema se describe a continuación.⁵

1.- El flujo de gas húmedo entra primero al depurador, donde cualquier líquido acumulado es removido. El depurador reduce la velocidad del flujo de gas permitiendo que por la fuerza de gravedad, caigan las gotas de líquido al fondo de la vasija.

2.- El gas, entonces, entra por el fondo del contactor TEG, cuya función es eliminar cualquier partícula no removida por el depurador. Comúnmente se diseña para varias fases e instalando en su interior un intercambiador de calor, lográndose con esto, más eficiencia en la purificación del gas.

El gas fluye en forma ascendente a través de un extractor de niebla - y el TEG actúa a contraflujo con un absorbedor MEA. Los líquidos removidos con el TEG, son distribuidos dentro del sistema de circulación MEA donde son reducidos.

El gas asciende a la siguiente sección, compuesta de un plato tipo -- burbuja y finalmente a otra sección de extractores de niebla, donde - el TEG transportado, es removido antes de reintegrarse al sistema del gasoducto, obteniéndose un secado y un producto limpio.

Cada contactor está equipado con un tipo de arreglo de vertedores para la retención del TEG sobre el recipiente hacia un nivel que seguirá el gas para hacer íntimo contacto. El TEG enriquecido es acumulado en una sección equipada de un control de nivel de líquido que opera a control remoto.

Por medio de bombas de desplazamiento positivo o por la misma presión del contactor TEG enriquecido en contaminantes, es forzado a pasar al sistema de redestilación.

3.- El TEG enriquecido entra a un filtro para prelimpiarse y posteriormente ir a un tanque de separación instantánea, donde los gases - absorbidos son descargados a la atmósfera o llevados al tanque depurador de gas.

4.- La solución es precalentada antes de que entre finalmente a la torre de destilación y al sistema del calentador para la redestilación, antes de empezar a recircular a través de un proceso de ciclo - continuo.

5.- La torre de destilación es semejante a un empacamiento. En algunos sistemas es una secuencia de platos, ya sean del tipo válvula o cápsula de burbujeo y generalmente se construyen de acero, con diámetros de 30 pulgadas o mayores.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO VII

POLVO, GOMAS Y OXIDADOS

Las partículas suspendidas en el transporte y la distribución del -- gas natural son causa de problemas en la compresión, control, medi-- ción y uso de equipo de trabajo debido a que causan erosión y acumu-- lación de sólidos. ^{10,11}

Este capítulo describe un método para la determinación gravimétrica del polvo contenido en el gas natural.

El volumen de gas manejado en la tubería a condiciones isocinéticas, pasa a través de dos filtros de las mismas características, previa-- mente pesados, uno de control y otro de prueba respectivamente, medi-- dos por un equipo de medición apropiado.

El filtro poroso es hecho en base al tamaño granulométrico deseado. Los filtros de control y prueba son elaborados a base de una mezcla de celulosa con éster y son pesados para calcular la concentración de polvo por unidad de volumen.

El polvo colectado por el filtro es subsecuentemente cuantificado, primero, por un microscopio óptico y después analizado por espectrometría atómica, en ese orden se determinan la granulometría y la composición química respectivamente. El polvo transportado en el gas natural consiste básicamente en óxido de fierro y en menor porcentaje, de otros óxidos, como son magnesio, manganeso, aluminio, sílice, etc.

Las tuberías de gas natural están expuestas a la corrosión por el agua, cuya acción es más o menos intensa de acuerdo al área donde las tuberías estén colocadas (proximidad con el mar, área industrial, etc.), y como consecuencia, ésto incrementa el contenido de óxido de fierro.

Existen cantidades menores de polvo asentado, causado por la arena producida en los campos petroleros, pero casi todo este contenido es eliminado en los tratamientos de limpieza con equipo mecánico (diablos) o químicos.

El tamaño de grano de casi todos los materiales considerados como -- polvos tienen un rango de 1 a 500 micrones. De acuerdo al volumen -- acumulado de éstos, pueden causar problemas por erosión y operación durante la compresión, control, medición y uso de los equipos.

La acumulación de polvo ocurre especialmente en los filtros y en las salidas de flujo, provocando obstrucciones parciales en el área de -- flujo y en algunas ocasiones la suspensión total al flujo. La detex -- minación del contenido de polvo debe hacerse periódicamente para ve -- rificar la cantidad y características del fluido transportado y eva -- luar los posibles riesgos.

METODO.

Se extrae un volumen determinado de gas bajo condiciones isocinétic -- cas a condiciones insitu (tubería) para analizarlo. En éste caso, -- la muestra es filtrada con dos filtros idénticos y pesos conocidos y -- porosidad apropiada.

El uso simultáneo de dos filtros de las mismas características, uno -- para prueba y otro para control, instalados en serie, uno sobre otro, -- en el mismo soporte, permite una mayor precisión en el contenido de -- polvo.

Realmente el polvo es recogido (colectado), en el filtro de prueba. El primer filtro entra en contacto con el flujo de gas pero ambos -- filtros estan sujetos a una variación en su peso que puede aumentar o disminuir, debido a que exista humedad o absorción de algunos componentes del gas.

Cualquier variación de peso del filtro de control es después utilizada para corregir el peso del polvo colectado. Una vez que el filtro de prueba es pesado se examina con un microscopio óptico para conocer el tamaño y la distribución de los granos de polvo y después es analizado con un espectómetro de absorción atómica para determinar la composición química del polvo.

Los equipos utilizados en la cuantificación del polvo son:

- Probador portátil de muestras construido a base de acero -- inoxidable, para el gas natural que se extrae, con dimensiones de 6 x 4 mm. figura 11.
- Un soporte de filtro de acero inoxidable, figura 12.
- Filtros de diafragma contruïdos con una mezcla de ésteres y celulosa con orificios de 0.45 micrones y 47 mm. de diámetro para colectar el polvo. Estos filtros son normalmente suplidos por miliporo.

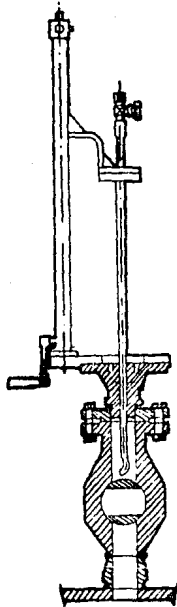


fig. 11

PROBADOR PORTATIL

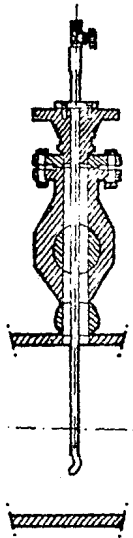


fig. 12

SOPORTE DE FILTRO

- Caja " petri " de plástico con un diámetro suficiente para -
contener los filtros o transportarlos desde el laboratorio -
hasta el lugar de instalación y viceversa.
- Pinzas de acero inoxidable con puntas redondeadas y pulidas
para colocar y remover los filtros.
- Balanza analítica con 0.1 mg. de precisión o más exacta, pa-
ra determinar el peso del filtro, antes y después de la prue
ba.
- Medidor de desplazamiento positivo para cuantificar el gas -
usado en la prueba.
- Válvula de seguridad, reductor, rotámetro, indicadores de --
precisión y temperatura, etc. Como se indica en la figura -
13.

El procedimiento para conocer la cantidad de polvo de la muestra es
el siguiente:

Usando las pinzas especiales, tomar los dos filtros y marcar uno co-
mo " filtro de prueba " y otro como " filtro de control ". Dejar --
que los filtros obtengan una temperatura y humedad ambientales por -

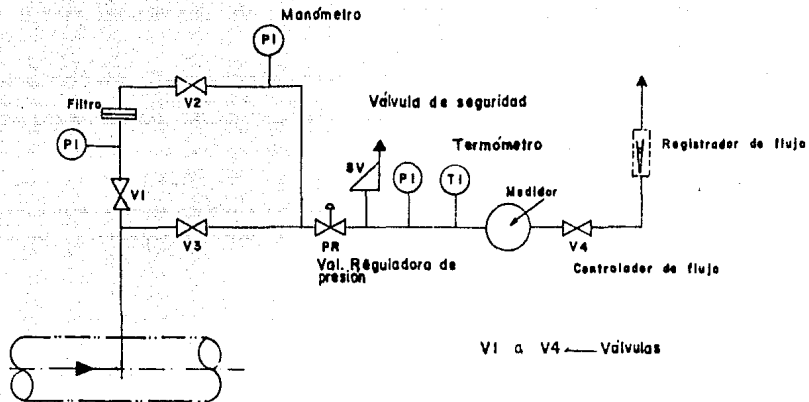


fig. 13 DIAGRAMA ESQUEMATICO PARA LA CUANTIFICACION DEL POLVO

un lapso de 15 minutos después de pesarlos. Registrar los valores e introducir los filtros a la caja "petri" para transportarlos al lugar del experimento. Calcular o medir la velocidad del gas en la tubería.

Insertar el muestreador como se ilustra en las figuras 11 a la 14 en un punto de la tubería donde el flujo es continuo y no exista perturbaciones.

Colocar la muestra aproximadamente a $1/6$ del fondo del diámetro de la tubería, figura 12. ¹²

Colocar los filtros en el soporte, como se muestra en la figura 12 y arreglar el aro de polipropileno entre el filtro de prueba y el sello, en ese orden, para prevenir una rotura y una consecuente pérdida de peso en el filtro de prueba.

Juntar el polvo extraído y reunir el equipo como se muestra en la figura 13. Asegurando que todas las válvulas queden cerradas. Tomando como referencia la misma figura, efectuar el procedimiento del siguiente modo:

- Abrir la válvula 3, lentamente hasta el tope, para operar el reductor. Ajustar la presión a un valor un poco más alto --

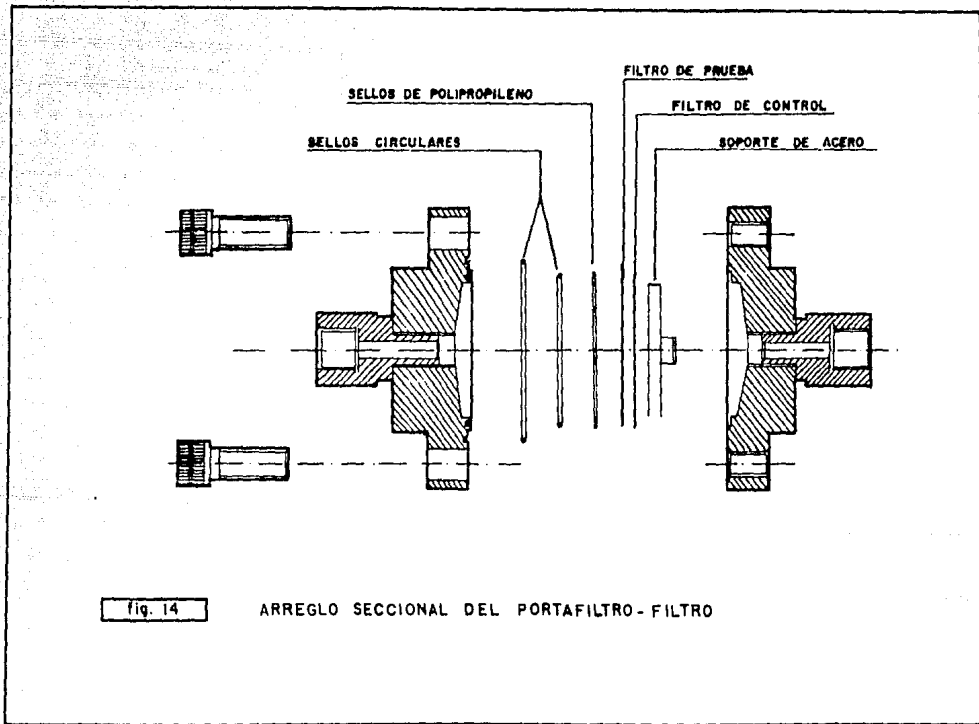
que el seleccionado para medir el gas. Este valor será de cualquier modo, siempre más abajo de 5 bares que la presión del gas en la tubería.

- Ajustar la válvula 4 en ese orden. Si el gasto "q" se mide en $m^3/hr.$ bajo condiciones estándar por medio del cálculo del rotámetro como sigue:

$$q = 0.045 * V * P$$

Donde V y P son respectivamente velocidad del gas en m/seg - y presión del gas en bares, en la tubería.

- Cerrar la válvula 3.
- Registrar los valores obtenidos.
- Abrir lentamente las válvulas 1 y 2. Dejar circular gas en el sistema por un lapso menor a 2 horas. Durante este período verificar que el flujo de gas pasa a través del rotámetro, hacer ajustes si es necesario y anotar los valores de presión y temperatura en el medidor.
- Al final de la prueba, cerrar la válvula 4 y anotar las unidades medidas. Cerrar la válvula 1 y abrir la válvula 4 nuevamente, para permitir la descarga total de la tubería.



- Tomar los dos filtros, sacarlos del soporte usando las pinzas especiales e introducirlos en las cajas "petri" para transportarlos al laboratorio.

- Antes de pesar los filtros, verificar que la balanza esté a condiciones ambientales.

- Pesar los filtros y anotar los valores obtenidos.

El polvo contenido en el gas, en mg/m^3 estándar está dado por la relación entre el peso actual del filtro y el peso del filtro con el polvo colectado después de la prueba en mg. y el volumen de gas en m^3 estándar.

El peso actual "G" en miligramos de polvo colectado, está dado por:

$$G = (W2-W1) - (W4-W3)$$

Donde:

- W2 = peso del filtro de prueba después de coleccionar el polvo.
- W1 = peso del filtro de prueba antes de coleccionar el polvo.
- W4 = peso del filtro de control después de coleccionar el polvo.
- W3 = peso del filtro de control antes de coleccionar el polvo.

El volumen "V" del gas usado para la prueba, en m^3 a 15 grados Centígrados y 1.01345 bares, está dado por :

$$V = (VC1-VC) * (Pb/Pr) * (Tr/T) * (1/k)$$

Donde:

- k = factor de compresibilidad (Z_1/Z_n), del gas.
- VC1= valores medidos al final de la prueba, expresados en m^3 ,
- VC= valores medidos al principio de la prueba, expresados en m^3 .
- P= presión del gas en el medidor, en bares.
- Pr= presión de referencia (1.01325 bares).
- T= temperatura del gas en el medidor, en grados Kelvin.
- Tr= temperatura de referencia (288.15 grados Kelvin).
- z= factor de compresibilidad bajo condiciones (P+Pl) y T.
- Zn= factor de compresibilidad bajo condiciones Pr y Tr.

C A P I T U L O V I I I

DETERMINACION DEL PODER CALORIFICO DEL GAS

En el contrato de compra-venta de gas natural que maneja Petróleos - Mexicanos, se encuentra el artículo VI inciso h, que especifica lo - siguiente:

" El gas entregado contendrá un valor calorifico no menor a 950 BTU/ pie³ y no mayor de 1500 BTU/pie³ " .

El primer paso en la determinación del poder de calentamiento o la - realización de un análisis es obtener una muestra de gas. El proble - ma de tomar una muestra representativa generalmente presenta más di - ficultades que el análisis real.

LINEAS DE MUESTREO CONTINUAS O PERMANENTES.

El punto de muestreo para una línea de muestreo continúa o permanente deberá estar sobre una tubería donde haya siempre flujo continuo de gas y donde sea posible obtener una muestra representativa.

La conexión deberá localizarse en la parte superior de una línea horizontal o si se puede sobre una línea de flujo vertical ya que ésto minimizará la entrada de aceite, agua o condensado que puede haber en el fondo de la línea. Las conexiones para muestreo no deben localizarse inmediatamente corriente abajo de una perturbación importante, tal como un regulador o una válvula parcialmente cerrada. Así también, las conexiones localizadas sobre una línea de derivación o el de un colector.

Cuando la conexión de prueba se localice en un recipiente donde puede haber condensación se debe usar una sonda que llegue a una distancia regular dentro del recipiente.

Cuando la línea de muestreo permanente sea para realizar determinaciones del valor de calentamiento o de vapor de agua, el instrumento deberá localizarse tan cerca al punto de muestreo como sea posible.

La línea deberá ser pequeña y corta para reducir la capacidad y el -

retraso de transporte a un mínimo. Sobre líneas de alta presión, los reguladores de presión primaria sobre la línea muestreadora, deberán localizarse lo más cerca del punto de muestreo y la presión deberá - reducirse a una columna de agua de 30 pulgadas o menor, para evitar romper la línea.

Si la localización deseada del calorímetro presenta un problema de -- retraso de tiempo, existen tres posibles soluciones:

- a) Quemadores con purga extra en el calorímetro. Aceleran el -- flujo a través de la línea.
- b) Conectando la línea a un punto de presión menor se reducirá - el tiempo de retraso.
- c) El uso de una bomba de menor capacidad.

Se deben instalar válvulas de corte sobre la línea muestreadora justo afuera del alojamiento de un calorímetro o un equipo de análisis para asegurar que no entró gas a alta presión al cuarto por fallas de los reguladores.

Válvulas de cierre operadas termostáticamente deben instalarse en ca so de que falle el quemador, si éste se está apagando el cuarto po--

dría llenarse de gas y crear una situación peligrosa.

Para calorimetría, donde las pruebas de rutina incluyen a otros gases además del N_2 , se recomienda un sistema de válvulas como el que se muestra en la figura 15, para remover la posibilidad de contaminación.¹³

Este arreglo permite la transferencia conveniente de un gas a otro. El valor de calentamiento de tal gas estandarizado, deberá conocerse con un grado de exactitud grande.

S I S T E M A D E V A L V U L A S

- A.- TANQUE DE CERTIFICACION DE MEDICION.
- B.- REGULADOR DE TANQUE.
- C.- REGULADOR DE SERVICIO.
- D.- RESPIRADERO O SALIDA.
- E.- CONEXION PARA USAR TUBERIA INDIVIDUAL.
- F.- TUBERIA DE CONEXION DE GAS No. 2.
- G.- RESPIRADERO O SALIDA.
- H.- TUBERIAS DE PRUEBA.
- I.- CONEXION PARA USAR TUBERIA INDIVIDUAL.
- J.- RESPIRADERO O SALIDA.
- K.- TUBERIA DE CONEXION DE GAS No. 1.

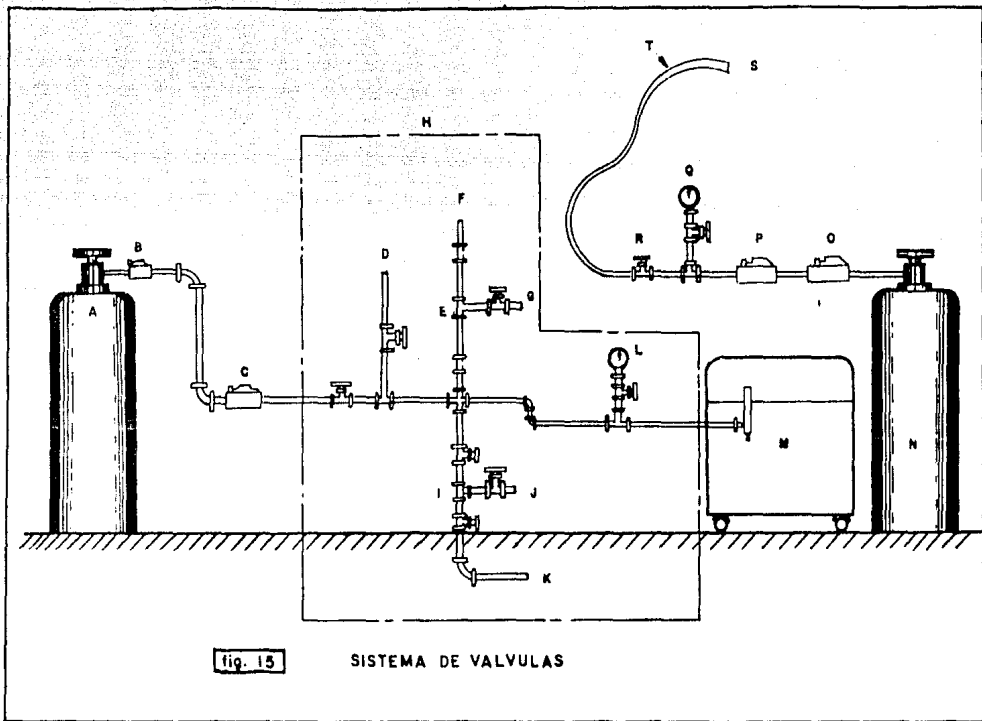


fig. 15

SISTEMA DE VALVULAS

- L.- INDICADOR DE LA COLUMNA DE AGUA (0-35").
- M.- UNIDAD DE TANQUE CALORIMETRICO.
- N.- TANQUE DE HIDROGENO (NO NECESARIO).
- O.- REGULADOR DE HIDROGENO.
- P.- REGULADOR DE SERVICIO.
- Q.- INDICADOR DE LA COLUMNA DE AGUA.
- R.- VALVULA DE AGUJA PARA AJUSTAR EL FLOJO DE HIDROGENO.
- S.- TUBERIA DE CAUCHO CON PROBADOR DE HIDROGENO.

MUESTREO DE CAMPO.

El método más apropiado de muestreo de campo para pruebas analíticas es importante debido al uso de estas pruebas en trabajos de medición y diseño. Se han desarrollado nuevos instrumentos para incrementar la exactitud de los análisis de laboratorio, por lo tanto, la importancia del muestreo de campo deberá realizarse con mucho cuidado para asegurar confiabilidad.

La composición del gas puede variar, por lo que es importante que la persona encargada del muestreo de campo entienda los requerimientos del laboratorio. Para que el analista obtenga resultados satisfactorios, dicha persona deberá seguir estas reglas generales.

- 1.- Es importante que la línea muestreadora no reaccione con los componentes del azufre. No se debe usar tubería de latón, -

cobre, hierro o caucho.

Cuando el gas se muestrea para determinar el contenido de vapor, deberá evitarse el uso de tubería de plástico, ya que la permeabilidad de algunos plásticos puede ocasionar errores. - El uso de tubería de acero inoxidable o de aluminio proporciona resultados más confiables.

- 2.- El recipiente deberá limpiarse detenidamente antes del muestreo. Con los recipientes que se han utilizado para uso exclusivo de gas seco, puede ser suficiente purgar con aire libre de polvo y humedad. Si hay un indicio de depósitos, puede ser necesario limpiar con vapor calentado, o con un solvente volátil tal como alcohol o éter seguido rápidamente con aire húmedo para acelerar el secado.

Los recipientes de vidrio pueden limpiarse con ácido nítrico, seguido por una limpieza con agua destilada y un secado inmediato con aire húmedo.

- 3.- El recipiente deberá diseñarse para soportar las presiones que se manejarán.
- 4.- La muestra deberá presentarse por duplicado. Esto dobla la

probabilidad de que llegue al laboratorio sin contratiempo.

- 5.- Deberá rotularse con información suficiente para identificarla. El muestreador deberá guardar una copia de ésta por duplicado en caso de que el rótulo se pierda.

- 6.- La muestra deberá tomarse a condiciones de flujo normal y de presión y temperatura normal. En algunas ocasiones puede -- ser necesario tomar una serie de muestras para obtener un -- promedio verdadero. Muestras promedio pueden también tomarse con un dispositivo automático, el cual permite el flujo -- dentro del recipiente a un ritmo constante sobre algún perío. do específico como un día, una semana o un mes.

- 7.- No deben entrar líquidos libres en la corriente de gas que -- entra al recipiente. La condensación puede ocurrir más tarde como en el caso de gases ricos, debido a la expansión a -- temperaturas más bajas. Tal condensación puede vaporizarse con una aplicación cuidadosa del calor antes de que el gas -- haya sido transportado.

- 8.- Cuando el muestreo se realiza mediante el método de desplaza miento de líquidos, deberán considerarse los componentes que pueden ser absorbidos en el desplazamiento de éste. El CO_2

y H_2S , son los componentes más comúnmente encontrados en el gas natural, los cuales, son solubles en agua o salmuera y afectan seriamente la composición de la muestra. Un procedimiento detallado para muestrear por medio del método de desplazamiento de líquido puede encontrarse en "Métodos de Muestreo de Gas Natural", ASTM D1145-53.

- 9.- Antes de enviar una muestra al laboratorio, el recipiente deberá examinarse para detectar cualquier posible fuga. Deberá empacarse en cajas de madera y etiquetarse éstas.

- 10.- El muestreador debe tomar extremas precauciones con el gas -- que contiene ácido sulfhídrico, ya que una concentración de -- solo 0.07% puede causar colapso inmediato, inconciencia o la muerte.

El siguiente ejemplo es un procedimiento típico de un muestreo:

La tubería y los recipientes se conectan de la manera que se ilustra en la figura 16. Los recipientes y la válvula para regular el flujo se introducen en un baño de agua, mantenido a una temperatura constante ligeramente arriba de la temperatura de flujo. Se anota el -- tiempo y se permite llenar lentamente a una presión más baja que la de la tubería entonces venteada lentamente a 20 lb/pg² manométricas.

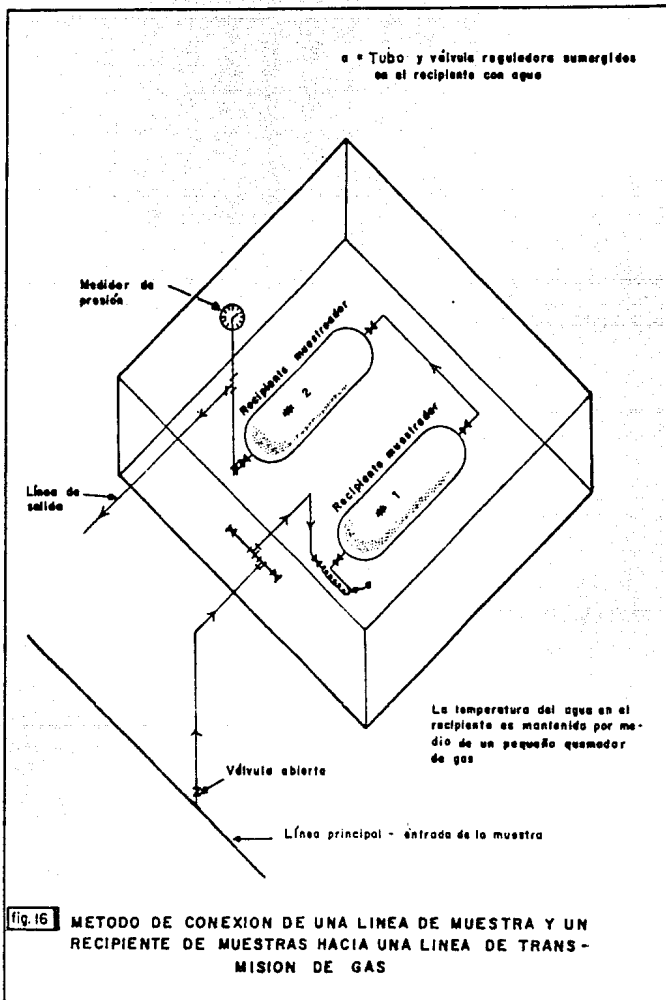


fig. 16

METODO DE CONEXION DE UNA LINEA DE MUESTRA Y UN RECIPIENTE DE MUESTRAS HACIA UNA LINEA DE TRANSMISION DE GAS

Este procedimiento se repite ocho veces. Llenando y venteando con un ritmo de aproximadamente 2.5 min por 100 lb/pg² manométricas. Sobre la novena llenada, la presión en la tubería se admite y entonces es venteada a 200 lb/pg² manométricas. Al realizar la décima llenada, los recipientes se manejan otra vez a la presión de la tubería y permiten pasar por cinco minutos, con todas las válvulas corriente arriba totalmente abiertas.

Todas las válvulas se cierran, comenzando desde la última válvula corriente abajo y trabajando hacia atrás a la válvula de la entrada en ese orden. Los recipientes se dejan en baño maría para verificar la existencia de fugas. Si no se detectan fugas, las válvulas se cierran herméticamente para prevenir contaminaciones en el camino al laboratorio.

Se hace un envío al laboratorio con el dato de la fecha del muestreo. El muestreador hace un reporte incluyendo los datos sobre la etiqueta de la muestra y la envía al laboratorio, reteniendo una copia para el archivo de campo.

INSTRUMENTOS DE MEDICION DEL PODER CALORIFICO DEL GAS.

- Calorímetro de flujo.

Este calorímetro se representa por un número de instrumentos, los -

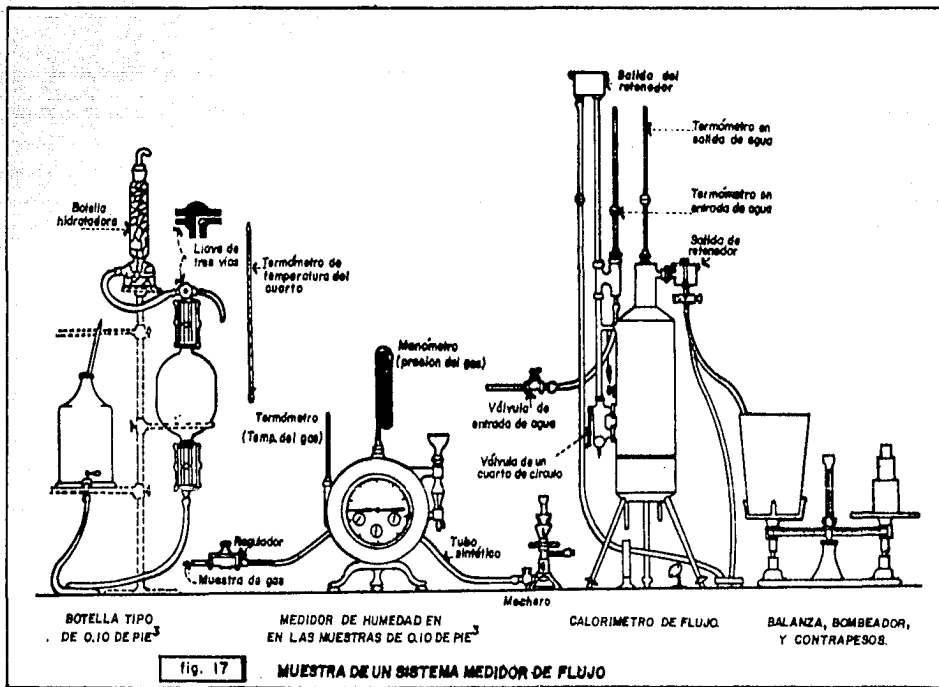
cuales son similares en los principios operativos generales pero difieren en detalles. Los dos más utilizados se ilustran en las figuras 17 y 18.

En el calorímetro de flujo el calor producido por la combustión de gas se transfiere al agua. La cámara de combustión está completamente rodeada por una capa de agua donde el flujo se desvía hacia arriba en contra de los productos de combustión.

Por medio de la regulación de los ritmos de flujo de gas y agua, es posible tener los productos de combustión enfriados a la temperatura del cuarto, y tener la temperatura del agua suficientemente alta. Para obtener exactitud en los cálculos de calor, se colecta el agua condensada en el enfriamiento de los productos de combustión y se mide.

Al hacer una determinación del valor de calentamiento se observan y registran las siguientes cantidades:

- 1.- Volumen de gas quemado, V_0 (pie³).
- 2.- Cantidad de agua de enfriamiento recogida, W_0 (lb).
- 3.- Temperatura de gas medido, T_0 (grados Fahrenheit).
- 4.- Presión del gas medido. P_0 (pg. de Hg abs.).
- 5.- Temperatura del agua entrando al calorímetro, T_1 (grados Fahrenheit).
- 6.- Temperatura del agua que abandona el calorímetro, T_2 (grados Fahrenheit).



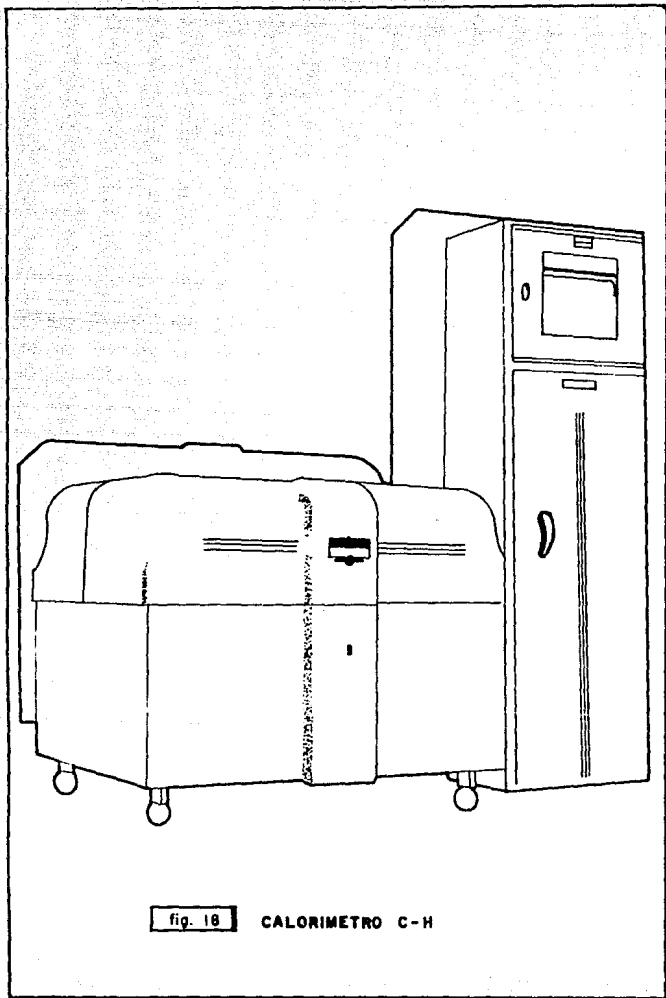


fig. 18

CALORIMETRO C-H

- 7.- Temperatura de los gases que dejan el calorímetro, T_c (grados Fahrenheit).
- 8.- Temperatura del aire en el cuarto, T_r (grados Fahrenheit).
- 9.- Cantidad de condensados recogidos, W_c (lb).
- 10.- Presión barométrica, b (pg. Hg a 32 grados Fahrenheit).

El calorímetro deberá operarse por un tiempo suficiente para asegurar condiciones estables. El medidor de gas natural pasa a un punto escogido y el agua se desvía al interior de un cubo colector. En tanto - el medidor pasa otra vez al mismo punto, después de una o más revoluciones, el agua se desvía otra vez hacia el desperdicio, de ésta forma el volumen de gas quemado y la cantidad de agua colectada se sincronizan.

Los detalles de temperatura 5, 6 y 7 se leen en cierto número de veces durante la prueba, mientras los detalles 3, 4, 8 y 10 se leen solo antes y después de la prueba.

Para el cálculo del valor calorífico, multiplicar el peso del agua colectada por la elevación de la temperatura promedio, ésto es:

$$W_o (T_2 - T_1) = \text{BTU} \implies \text{calor de salida.}$$

éste es el valor total de salida aparente.

Convirtiendo el volumen V de gas medido al volumen Vs, a las condiciones de 60°F y 14.73 lb/pg² abs, usando la ecuación siguiente:

$$V_s = V_o (P_o - S_o) / T_o = 520 / (30 - 0.522) = 17.64 V_o (P_o - S_o) / T_o$$

en la cual S_o es igual a la presión del vapor de agua a T_o, en pulgadas de Hg.

Dividiendo el valor de calor total aparente entre Vs, y multiplicando el cociente por 1.0177, se obtiene:

$$1.0177 \text{ BTU}/V_s = \text{valor de calentamiento total}$$

esto dará el valor de calentamiento total aparente a 60°F y 14.73 lb/pg² manométricas (sobre una base seca).

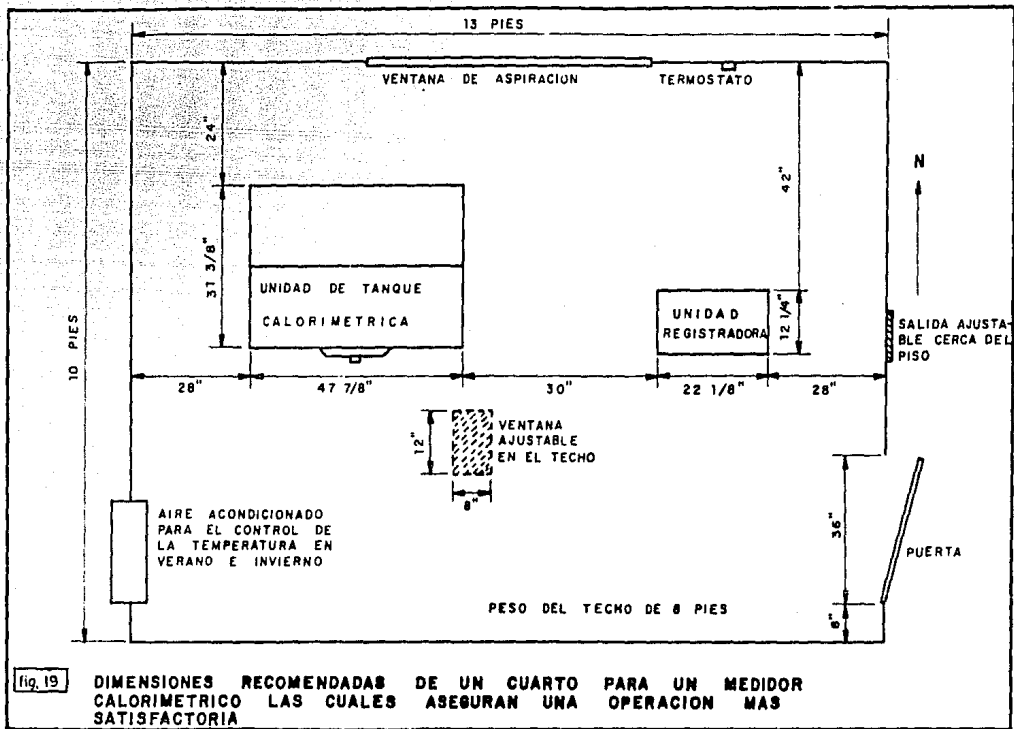
Si la temperatura de los productos de combustión no es la misma que la del aire del cuarto, el resultado será ligeramente erróneo. También, si el aire que va al quemador no está saturado con vapor de agua, el resultado será un poco bajo. Generalmente estos pequeños errores no son tomados en cuenta y el valor de calentamiento total aparente se toma como el valor de calentamiento total.

Si se requiere el valor de calentamiento neto, se multiplica el peso del condensado por 1059, el cual es el calentamiento total y se encuentra el valor de calentamiento neto. El condensado deberá recolectarse para el mismo intervalo, durante el cual se mide el volumen de

gas y el agua enfriada se recolecta.

Una de las limitaciones importantes de estos aparatos es el tiempo --
requerido para obtener el valor de calentamiento. La creciente impor-
tancia del valor calorífico del gas lo hace un instrumento de regis-
tro indispensable.

En la figura 19 se muestran las dimensiones recomendadas para alojar
un sistema calorímetro y poder obtener el valor calorífico de un gas
natural sin errores o alteraciones por causa de una medición deficien-
te.



C A P I T U L O IX

DETERMINACION DE TEMPERATURA Y PRESION

La medición del gas natural es necesaria por todo lo que implica un cambio de dueño o responsabilidad en su manejo; de manera que el gas vendido, comprado, almacenado o intercambiado entre propietarios, -- transportistas o procesadores, requiere normalmente ser medido.

En un principio no se disponía de regulaciones establecidas en cuanto a los procedimientos de medición, por lo que al no existir recomendaciones al respecto, los intercambios comerciales de gas se volvieron complicados.

Con el fin de mejorar esta situación, las principales asociaciones - del mundo, relacionadas con el gas natural, se han organizado y trabajado con el fin de establecer y mejorar los métodos de medición -

comercial del gas, y dar recomendaciones al respecto. Estas están basadas en investigaciones orientadas a lograr una mayor precisión en la medición; en México se han adoptado la mayoría de las recomendaciones de la AGA.

UNIDADES DE MEDICION¹⁴

En la actualidad, el método más comúnmente utilizado para medir el gas natural es en unidades volumétricas. Otras unidades utilizadas son las térmicas y las másicas. La masa total contenida en un volumen de gas depende en parte de su presión y temperatura absolutas, por lo que para medir éste en forma significativa, primero es necesario especificar a qué temperatura y presión absolutas se considera el volumen base.

PRESION Y TEMPERATURA BASE.

La presión atmosférica en diferentes puntos geográficos no afecta a la masa de gas en un volumen unitario dado, cuando éste se mide y está referenciado a una presión base absoluta especificada. Al cambiar la presión atmosférica, la presión interna ejercida por el gas confinado, cambia una cantidad igual en la dirección opuesta; de manera que, a menos que se añada o extraiga gas del volumen de referencia, la suma de la presión manométrica más la presión atmosférica (absoluta), no cambiará.

En México las condiciones base reconocidas y utilizadas a nivel nacional son:

Temperatura base = 20°C absolutos.

Presión base = 1 kg/cm² absoluto.

Los valores establecidos por la American National Standard y reconocidos por la AGA, son:

Temperatura base = 60°F absolutos.

Presión base = 14.73 lb/pg² absolutas.

PRESION MANOMETRICA.

La presión manométrica (lb/pg² manométricas), es aquella presión indicada por un manómetro de presión y es la presión precedente al punto de medición. El dispositivo de presión usado es un tubo Bourdon, el cual es sensible cuando se incrementa la presión interna.

La presión atmosférica es aplicada en el extremo del tubo Bourdon; - de tal modo que, el movimiento del tubo es el resultado de la diferencia entre la presión interna y la presión externa.

PRESION ABSOLUTA.

La presión absoluta (lb/pg^2 absolutas), debe ser usada en todos los cálculos involucrados con el volumen y la relación de presión. Para obtener la presión absoluta, la presión atmosférica debe ser adicionada a la presión manométrica. A grandes altitudes, la presión atmosférica más baja debe ser sumada a la presión absoluta.

TEMPERATURA.

La escala de temperatura Fahrenheit es la más usada mundialmente en la industria del gas; sin embargo, puede ser necesario llegar a hacer conversiones a grados Centígrados. La escala de temperaturas en Centígrados tiene su cero establecido en el punto de congelación del agua y marca 100 a la atmósfera (nivel del mar), en el punto de ebullición del agua.

La escala Fahrenheit se proyecta usando la misma referencia de puntos excepto que el punto de congelación es marcado como 32 y el punto de ebullición del agua ocurre a 212°F .

La temperatura absoluta viene a usarse cuando los científicos comienzan sus investigaciones y encuentran que las correlaciones se pueden establecer usando la temperatura como una variable y expresándola en

términos absolutos. Por definición el cero absoluto es la temperatura a la cual hay muy poco o no hay movimiento. En la escala Centígrada si se tienen 273.1 grados abajo de los 0 grados Centígrados se estará refiriendo a la escala Kelvin. Para la escala Farenheit, el cero absoluto es 460 grados abajo de 0 grados Farenheit referida a la escala Rankine; la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\text{grados Centígrados} = (X + 273.1 \text{ grados Kelvine})$$

$$\text{grados Farenheit} = (X + 460 \text{ grados Rankine})$$

La figura 20, presenta una comparación de los grados Centígrados absolutos y la escala Farenheit.

El método más práctico para medir el gas es el volumétrico.

Este consiste en determinar el contenido cúbico de un recipiente aplicando las leyes de Boyle y de Charles, con los factores de desviación aplicables; con el fin de expresar la cantidad de gas a condiciones del recipiente en términos del volumen equivalente a las condiciones base, de presión y temperatura deseadas. La expresión matemática utilizada es la siguiente :

$$V_b = \frac{P * T_b * V}{P_b * T * Z}$$

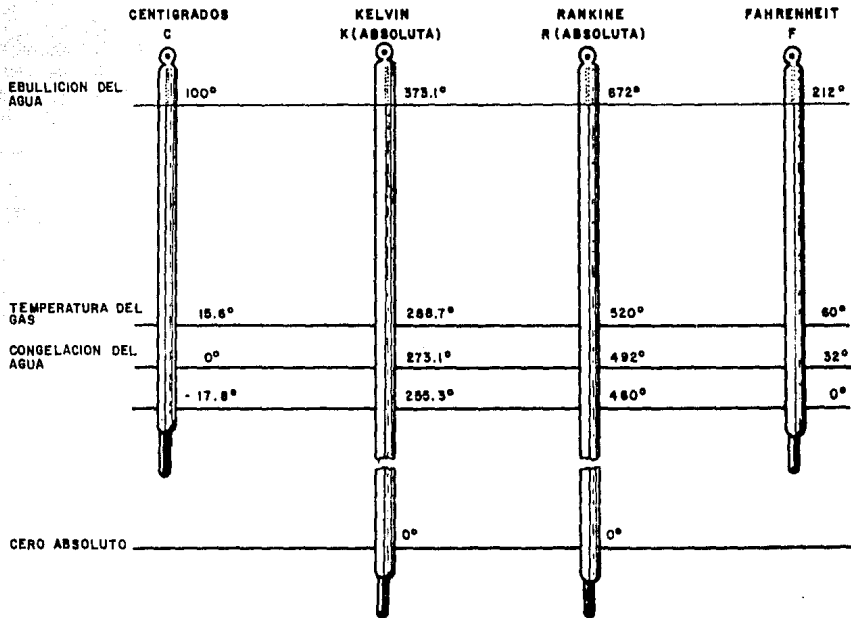


fig. 20

COMPARACION DE ESCALAS DE TEMPERATURAS

Donde

Vb = volumen de gas a condiciones base, pie³.

P = Presión del gas, lb/pg² abs.

Pb = Presión base, lb/pg² abs.

T = Temperatura del gas, grados Rankine.

Tb = Temperatura base, grados Rankine.

V = Volumen del recipiente, pie³.

Z = Factor de compresibilidad a P y T.

En el caso de transacciones de gas para uso no doméstico, el volumen de gas desplazado por el medidor en un período de tiempo determinado, se obtiene restando a la lectura final del índice, la lectura inicial del mismo, tal como se procede para el caso de entrega de gas para uso doméstico; pero adicionalmente, se aplican los factores de corrección necesarios para obtener el volumen medido a condiciones base; ésto es si se tiene instalado un medidor de desplazamiento positivo tipo diafragma y el volumen se obtendrá con la expresión siguiente:

$$V_b = (r_2 - r_1) \frac{P \cdot T_b}{P_b \cdot T} (F_{pv}) \cdot H_v$$

Donde

r2 = Lectura final del índice.

r1 = Lectura inicial del índice.

F_{pv} = Factor de corrección por supercompresibilidad (1/2).

H_v = Factor por poder calorífico (poder calorífico medido/
poder calorífico base).

Las otras variables son las mismas descritas en la ecuación anterior.

En la figura 21 se muestra la forma correcta de colocación de un ter
mómetro en una tubería conductora de gas.

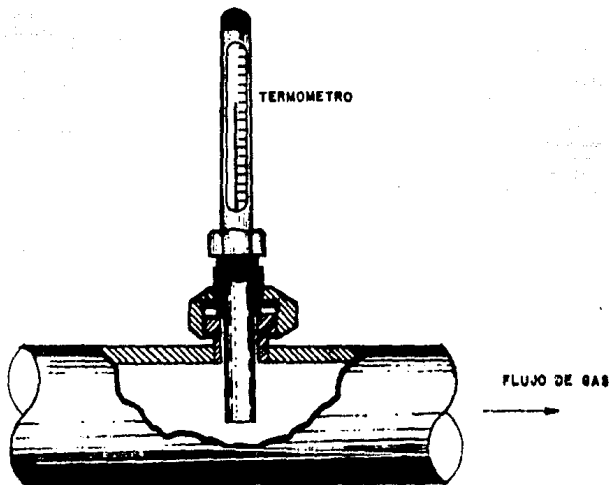


fig. 21

TERMOMETRO DE POZO

CONCLUSIONES

Tomando en cuenta que el porcentaje del gas natural quemado en la atmósfera es todavía alto es viable pensar que este energético posee un apreciable margen de aprovechamiento.

El Banco Mundial reconoce que las características físicas del gas natural y en especial de las dificultades para transportarlo, limitan su participación en el comercio internacional de energéticos. En cuanto a los países en desarrollo el gas natural para uso doméstico, ofrece también limitaciones porque los mercados rara vez han sido suficientemente grandes y concentrados para absorber el elevado costo de las tuberías e instalaciones de distribución. Por estas razones, el gas natural no ha podido competir con los productos del petróleo.

Donde no existe un mercado local, el gas asociado se ha quemado generalmente en la atmósfera y los nuevos yacimientos no se han explotado. Este desperdicio es particularmente dramático en África, que en 1980 quemaba el 80% de su gas extraído. Sorprende igualmente saber que en ese mismo año Europa Occidental quemaba un 75%, aunque las razones son de distinta índole.

Actualmente, en México se tiene que el volumen de gas quemado es de 100 MMPCG. Su producción total de gas no asociado es en la actualidad de 3494 MMPCG y 2990 MMPCG de gas asociado, cantidad que satisfi

ce la demanda nacional. El consumo se distribuye de la siguiente manera:

COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD	294	MMPCG
SECTOR INDUSTRIAL	761	"
USO DOMESTICO	87	"
PEMEX	<u>1123</u>	"
CONSUMO TOTAL PROMEDIO DIARIO	2265	MMPCG

1.- El sistema de producción, recolección y distribución de grandes volúmenes de gas natural en México, están regidos por códigos y normas establecidas por " PEMEX ", apegadas a las especificaciones internacionales.

Para obtener una excelente calidad del gas natural, se hace necesario que a toda tubería para transporte de hidrocarburos gaseosos, ya sea nueva o reparada, se le debe inspeccionar y probar su hermeticidad y resistencia antes de entrar en operación, las pruebas deben incluir a todo el sistema: válvulas, conexiones y demás accesorios.

A la tubería se le debe efectuar un examen en dos fases: la primera es la hidrostática, empleando agua dulce libre de partículas en suspensión y la segunda con aire para verificar la impermeabilidad de la tubería a los gases. Esta prueba se llevará a cabo presionando -

con aire la tubería, a una presión no mayor de 1000 lb/pg². Después de la construcción e inspección de la tubería se correrán como mínimo tres " diablos ", con el fin de limpiar y desincrustar rebabas de construcción en el interior de la línea. Se debe mantener una vigilancia continua del sistema, con objeto de detectar y localizar fallas, deslaves, fugas y corrosión para tomar las medidas pertinentes y proceder a repararlas.

Los cruzamientos de carreteras y vías de ferrocarril deben inspeccionarse con mayor frecuencia y más cuidadosamente que los tramos a campo libre; se debe comprobar el buen estado de las juntas de aislamiento en los lugares requeridos, así como los aspectos siguientes:

- Calibración de espesores, efectuarla de acuerdo a la velocidad de desgaste de la tubería.
- Revisar las bombas, compresores y recipientes.
- Comprobar la efectividad del inhibidor de corrosión mediante un corrosímetro u otro instrumento adecuado.

Cuando la tubería se destine al transporte de gas a centros de distribución para el mercado interno o exportación, el gas deberá transportarse bajo las siguientes restricciones: libre de polvo, gomas o

aceites contaminantes y de hidrocarburos que puedan licuarse a temperaturas superiores a 50°F a una presión de 796.3 lb/pg². El contenido de agua no deberá ser mayor de 7 lb/MMPCG; la cantidad de sulfuro de hidrógeno no excederá de 0.25 granos/pie, el contenido de dióxido de carbono no deberá exceder de 3.0% (30,000 ppm.); el contenido de nitrógeno en el gas natural no deberá exceder en 2.0% (20,000 ppm.); el oxígeno contenido en el gas natural no deberá exceder en 1.0% por volumen.

2.- Las partículas de materia, como polvo y gomas, producen frecuentemente un recubrimiento gomoso en las paredes de la tubería restringiendo el flujo de gas e interrumpiéndolo a veces por completo. Esta goma se seca con el gas natural y produce polvo que se deposita en los ramales, reguladores de presión y compresores que hacen necesaria su remoción utilizando para esto aceite caliente o instalando filtros en los aparatos utilizados como una medida preventiva.

Sin embargo, estas circunstancias son una ventaja en algunos casos -- ya que el recubrimiento interno producido por la goma protege a la tubería de la corrosión interna, sella pequeñas fugas y evita que el óxido de hierro de las paredes interiores absorba los odorizantes -- que contiene el gas.

La corrosión constante de las paredes internas no recubiertas produ-

ce óxido de hierro fino, que arrastrado por la corriente de gas erosiona la base del regulador y causa un desgaste excesivo en los compresores, a continuación se citan varias medidas preventivas:

- Recubrir las paredes interiores de las tuberías con resinas epóxicas.
- Lavar interiormente la tubería con diesel, para protegerla del oxígeno corrosivo, del óxido de carbono y del agua acumulada en las operaciones de eliminación de polvo.
- Empleo de tuberías diseñadas para permitir el cepillado y limpieza de las paredes interiores y eliminar los residuos.

3.- La presencia de azufre en el gas natural hace necesaria su remoción ya que ocasiona corrosión en todo el sistema. El método para poder remover el H_2S satisfactoriamente es el MEA, y tiene la ventaja de una mayor eficiencia en la circulación de la solución y una alta capacidad para absorber los gases ácidos (H_2S y CO_2), por medio de una reacción química que ocurre en el contactor. Este proceso -- considera los siguientes parámetros: punto de ebullición a la presión atmosférica adecuada para evitar la formación de espumas así como de partículas contaminantes en la solución.

4.- El vapor de agua, el punto de rocío y contenido de agua son parámetros determinantes para el manejo de gas natural, ya que en función de ellos será la operación de una planta deshidratadora y su remoción del gas. La determinación del punto de rocío se especifica solamente para cantidades de vapor de agua presentes en el flujo de gas y está relacionado con la cantidad y cuantificación del agua libre presente.

El contenido de vapor de agua muestra que los hidratos se forman a temperaturas considerablemente mayores al punto de congelamiento del agua. Se recomienda que el personal técnico operativo tenga cuidado en su operación para obtener un buen funcionamiento así como la adición de un inhibidor de inyección en el sistema de deshidratación, es necesario para dispersar la formación de espumas por medio de agentes antiespumantes. Su aplicación se hace por inyección de estos, porque la espuma del glicol afecta la eficiencia en el sistema de deshidratación.

A P E N D I C E A
CROMATOGRAFIA DEL GAS NATURAL

La cromatografía es uno de los más modernos métodos instrumentales de análisis de gases y vapores, tiene la posibilidad de efectuar determinaciones cualitativas y cuantitativas en concentraciones que -- van desde 0.001 al 100% mediante procedimientos muy simples.

La naturaleza positiva del análisis cualitativo y la gran sensibilidad de los resultados cuantitativos permite aplicaciones que proporcionan buena información en muchos problemas complicados en que intervienen gases y vapores; asimismo proporciona soluciones prácticas a los problemas diarios que afectan a la seguridad y a la rentabilidad de las diferentes operaciones.

La cromatografía es un método físico de separación en el cual las -- sustancias que van a separarse se dividen en dos fases: Una llamada fase estacionaria y otra llamada fase móvil. ¹⁵

Unicamente los sólidos y líquidos sirven como fase estacionaria en -- tanto que la fase móvil puede ser un gas o un líquido.

Los métodos cromatográficos en los que la fase estacionaria es un só lido, se conocen como cromatografía de adsorción. Cuando la fase es tacionaria es un líquido, se le nombra " cromatografía de partición".

Generalmente se habla de cromatografía gas sólido y gas líquido cuan do la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un sólido o un líquido.

Se entiende por cromatografía líquido-sólido y líquido-líquido aque- lla en que la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria es só- lida o líquida.

La cromatografía gas-sólido y gas-líquido son incluidas en el concep to de "cromatografía de gas"; en esta clasificación la fase estacio- naria es un sólido o un líquido que impregna a un material que le -- sirve como soporte sólido. Las sustancias que van a separarse se -- mezclan en forma gaseosa o de vapor, con un gas inerte que sirve co-

mo fase móvil y fluyen a través de la fase estacionaria, aquí las -- sustancias se separan de acuerdo a la afinidad química de cada una - de ellas con la fase estacionaria.

La teoría de la separación cromatográfica puede explicarse y enten-- derse mejor mediante el siguiente ejemplo:

El extremo limpio de una tira de papel filtro de laboratorio puede - emplearse para separar los componentes coloreados de tintas rojas y azul, que se hayan puesto sobre un papel a una distancia de 25 mm: - del borde, tal como se muestra en la figura 22-a.

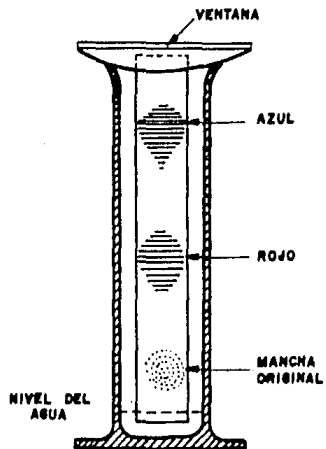
El extremo se coloca dentro de un cilindro que contiene una pequeña cantidad de agua, de tal manera que el papel se sumerja en el agua - alrededor de 6 mm. El agua subirá sobre el papel y arrastrará prime- ro uno de los colores, después el otro, aumentando la separación entre las bandas coloreadas a medida que el agua alcanza el borde supe- rior del cilindro, tal como se muestra en la figura 22-b. De tal mo- do que el agua actúa como un agente transportador que sube los compo- nentes coloreados. El ritmo al cual el componente sube, depende de la afinidad relativa con respecto al transportador, en este caso el agua, o con respecto a la fase estacionaria, en este caso el papel:

Las bandas coloreadas adquieren el nombre de cromatografía, por lo -



PAPEL FILTRO CON UNA
MANCHA DE TINTA ROJA-AZUL

fig 22-a



CILINDRO DE VIDRIO DE OBSERVACION
CON AGUA Y PAPEL FILTRADO

fig 22-b

que en este caso, el experimento se llama cromatografía al papel.

En lugar de emplear el papel como fase estacionaria y la acción capilar como fuerza impulsora para mover el agua, puede emplearse una columna de material absorbente, tal como óxido de aluminio o gel de sílice, como fase estacionaria, y utilizando la gravedad como fuerza impulsora para transportar el fluido a través de la columna.

Entonces se puede obtener una mezcla de compuestos coloreados en forma separada en la que se puedan distinguir las diferentes fases de color, figura 23. Esta cromatografía sólido-líquido fue el método empleado para separar los componentes de la clorofila sobre una fase estacionaria de carbonato de calcio.

Esencialmente se aplica el mismo esquema en la cromatografía de gases, pero el transportador o fase móvil es el gas y la fase estacionaria puede ser o bien un material absorbente, tal como el gel de sílice o carbón vegetal, o un líquido, normalmente un aceite orgánico complejo, que es recubierto sobre un soporte sólido inerte, tal como ladrillo refractario triturado.

A pesar de que se continúa utilizando la palabra cromatografía, no existen bandas coloreadas para distinguir los componentes separados del gas; por lo tanto, debe colocarse un detector después de la sepa

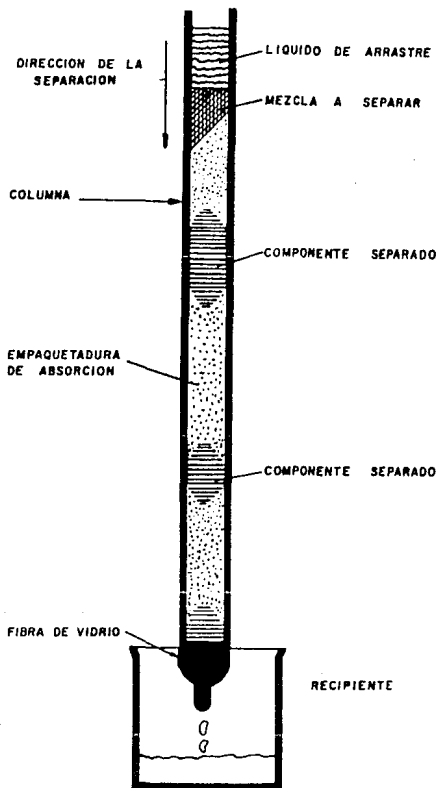


fig. 23

ración, al final de la columna, para indicar el paso de cada uno de los componentes separados, mediante diferencias físicas o químicas - entre el gas de arrastre y la mezcla de gas de arrastre con un componente dado. El detector emite una señal eléctrica proporcional a la concentración del componente en el sistema de arrastre.

CARACTERISTICAS SEPARATIVAS.

Como la detección de los componentes supone la respuesta eléctrica - con todos los problemas de arrastre, cambios de la fuente de energía, variaciones de la resistencia de contacto, etc. Es interesante que la concentración de los componentes dentro de la columna sigan un trazado de curva normal, con pocas excepciones, de forma que pueda ser fácilmente diferenciada de cualquier perturbación en el detector (ruido).

La figura 24 muestra que la mezcla de un componente a y un componente b se inyectan a la columna en la izquierda y después de varias fases de separación dirigiéndose hacia la derecha, dá a entender que a mayor longitud de columnas se tiene una separación más definida.

La curva de distribución normal muestra en dos ejes de concentración y distancia el resultado de la movilidad de las moléculas, viajando a velocidades diferentes de la velocidad media; es decir, existen al

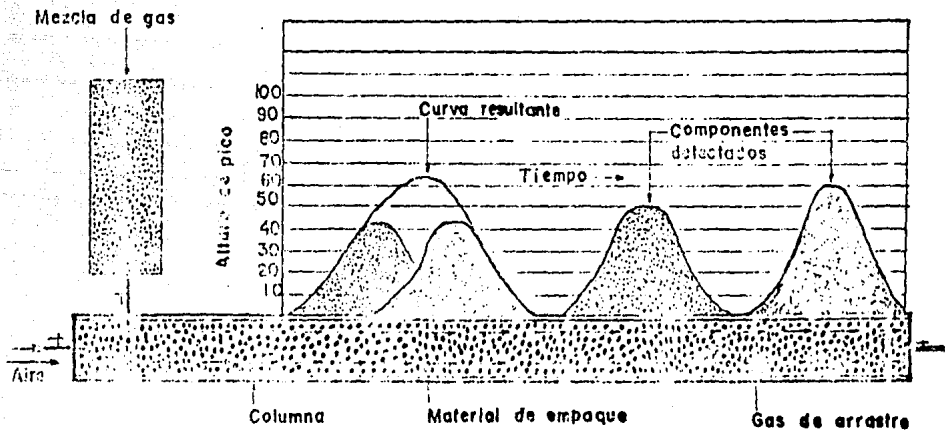


fig. 24

CARACTERISTICAS DE SEPARACION DE COMPONENTES

gunas moléculas que encuentran menor resistencia que otras a las que les cuesta mucho el viajar de una superficie a otra. La curva representa un conjunto, que tiende a viajar a lo largo de la misma, a idéntica velocidad, por lo que la base tiende a ampliarse, mientras que la cresta tiende a disminuir, siendo el área contenida debajo de la curva una representación de la concentración de cada uno de los componentes.

El tiempo que transcurre desde la inyección de la mezcla en la corriente y la llegada de la punta al detector, recibe el nombre de tiempo de retención. Bajo condiciones determinadas, es decir, temperatura de la columna, caudal del gas de arrastre y condición de la fase fija, el tiempo de retención para un componente determinado será siempre el mismo y, en el caso de que los componentes principales sean gases fijos, no ocurren equivocaciones si se selecciona la columna y el medio transportador adecuados.

INSTRUMENTAL DE CROMATOGRAFIA.

Un instrumento cromatográfico sensible y preciso está formado, esencialmente, por los elementos mostrados en la figura 25.

La mayor parte de los gases fijos y de los hidrocarburos pueden analizarse utilizando un transporte por aire, mediante un compresor y los dispositivos adecuados de filtrado y regulación para mantener --

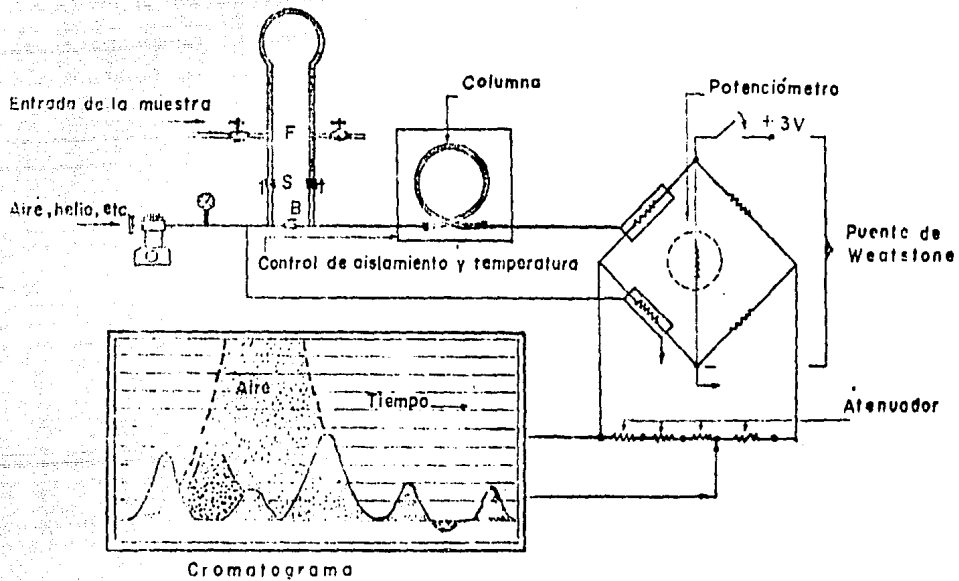


fig 25

ESQUEMA DEL CROMATOGRFO

una presión constante.

Para determinar el oxígeno y el nitrógeno pueden emplearse los gases siguientes: helio, hidrógeno o metano en forma comercial en cilindros presurizados.

Un sistema extremadamente sencillo y efectivo para inyectar el gas que debe ser analizado dentro de la corriente de arrastre está formado por cinco válvulas de doble sentido. El tubo de muestra puede ser llenado cerrando las válvulas S y abriendo la válvula F. La válvula de doble paso B, debe estar abierta para permitir el flujo del aire de arrastre.

Una cantidad medida de gas que debe ser analizada se introduce a través del tubo muestreador empleando la bureta que se muestra en la figura 25. Cuando se cierran las válvulas F, la muestra queda encerrada en el tubo de muestras. Puede inyectarse entonces la muestra a la corriente transportadora cerrando la válvula B y abriendo las válvulas S de la columna, ver figura 25.

Si en el lado activo del puente Wheatstone, se emplea un filamento de hierro plano o transmisores recubiertos de cristal, la diferencia de conductividad térmica de la mezcla componente solo en la celda de referencia, provoca la rotura del equilibrio del puente, creándose -

una corriente dieléctrica que fluye a través del potenciómetro mediante un atenuador. Empleando filamentos de platino catalítico se obtiene una mayor respuesta para los gases y vapores combustibles - permitiendo, sin dificultad, análisis en la zona de las partes por millón. El atenuador reduce la corriente enviada al medidor con objeto de mantener la respuesta en la escala, si fuese necesario. Si no fuese posible observar por atenuación la respuesta sobre la escala, sería preciso reducir el tamaño de la muestra.

Otros detectores, para fines especiales, se emplean para obtener una mayor sensibilidad o para detectar componentes que no pueden ser detectados por conductividad térmica o combustión catalítica, incluyen do los sistemas de ionización radioactiva o ionización de flama, rayos infrarrojos y otros sistemas de detección de tipo óptico.

EJEMPLO DE APLICACION.

El cálculo se llevará a cabo sobre el cromatograma No. 1, que se ilustra en la fig. 26, bajo el siguiente procedimiento:

A.- Con un planímetro se procede a integrar el área de cada punta para cada componente obteniéndose los siguientes resultados:

Metano = 2.6 cm².
Etano = 5.9 cm².
Propano = 3.5 cm².

B.- Conociendo los valores para las áreas de punta integradas, se multiplican éstos por las atenuaciones que se emplearon para cada componente (ver figura 26), para obtener el área de punta real, como se expresa a continuación:

Metano = 2.6 * 500 = 1300.0 cm².
Etano = 5.9 * 20 = 118.0 cm².
Propano = 3.5 * 5 = 17.5 cm².

C.- El siguiente paso, es dividir el área de punta real para cada componente entre su factor de respuesta relativa por mol (z), tomados de la tabla siguiente, como se indica a continuación:

<u>Componente.</u>	<u>Factores de respuesta relativa por mol (z).</u>
Metano	36
Etano	51
Propano	70
n-butano	85
iso-butano	82
n-pentano	105

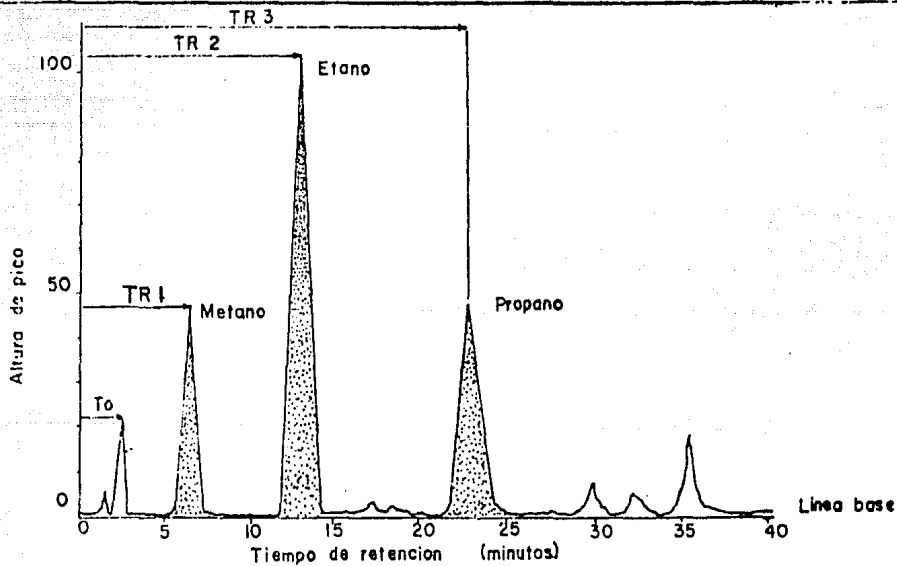


Fig. 26

CROMATOGRAMA (ejemplo No. 1)

iso-pentano	102
iso-hexano	120
n-hexano	123
n-heptano	143
n-octano	160

$$\text{Metano} = \frac{1300}{36} = 36.11 \text{ Moles}$$

$$\text{Etano} = \frac{118.0}{51} = 2.314 \text{ "}$$

$$\text{Propano} = \frac{17,5}{70} = 0.250 \text{ "}$$

D.- Sumando el número de moles de cada componente para obtener el total se tiene:

$$\text{Metano} = 36.11 \text{ moles.}$$

$$\text{Etano} = 2.314 \text{ "}$$

$$\text{Propano} = \underline{0.250 \text{ "}}$$

$$\text{Total} = 38.675 \text{ "}$$

Una vez que se tiene el número de moles totales, se saca el porcentaje para cada componente de la manera siguiente:

$$\text{Metano} = \frac{36.111 * 100}{38.675} = 93.37\% \text{ mol}$$

$$\text{Etano} = \frac{2.314 * 100}{38.675} = 5.98\% \text{ mol}$$

$$\text{Propano} = \frac{0.250 * 100}{38.675} = 0.65\% \text{ mol}$$

Efectuando la suma de los porcentajes anteriores se tiene 100%.

A partir del análisis antes mencionado se calcula el peso molecular, densidad, poder calorífico bruto y poder calorífico neto de la mezcla gaseosa, usando los factores de la tabla siguiente:

<u>Componente</u>	<u>Peso Molecular</u>	<u>Densidad (aire=1)</u>	<u>poder calorífico cal/m³</u>
Metano	16.042	0.555	8107.08
Etano	30.068	1.046	14514.43
Propano	44.094	1.546	20939.98

PESO MOLECULAR.

Se obtiene multiplicando la fracción mol de cada componente por el peso de una mol del mismo y sumando los productos resultantes, de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Metano} &= 0.9337 * 16.042 = 14.978 \\ \text{Etano} &= 0.0598 * 30.068 = 1.798 \\ \text{Propano} &= 0.0065 * 44.094 = \underline{0.286} \\ & \text{peso molecular} = 17.062 \end{aligned}$$

DENSIDAD.

Se sigue el mismo procedimiento que para el cálculo del peso molecular, usando los factores correspondientes:

$$\begin{aligned} \text{Metano} &= 0,9337 * 0.555 = 0.5182 \\ \text{Etano} &= 0.0598 * 1.046 = 0.0626 \\ \text{Propano} &= 0.0065 * 1.546 = \underline{0.0100} \\ & \text{densidad} = 0.5908 \end{aligned}$$

PODER CALORIFICO BRUTO.

Se calcula multiplicando la fracción volumen de cada componente por el poder calorífico que produce 1 m^3 del mismo y sumando los productos obtenidos, como se expresa a continuación:

$$\begin{aligned} \text{Metano} &= 0.9337 * 9005.89 = 8408.80 \\ \text{Etano} &= 0.0598 * 15867.10 = 948.85 \\ \text{Propano} &= 0.0065 * 22763.90 = \underline{147.97} \\ & \text{poder calorífico bruto} = 9505.62 \text{ cal/m}^3. \end{aligned}$$

PODER CALORIFICO NETO.

El procedimiento que se sigue es el mismo que para el cálculo del poder calorífico bruto, solamente cambian los factores a utilizar:

$$\text{Metano} = 0.9337 * 8107.08 = 7569.58$$

$$\text{Etano} = 0.0598 * 14514.43 = 867.96$$

$$\text{Propano} = 0.0065 * 20939.58 = \underline{136.11}$$

$$\text{poder calorífico neto} = 8573.65 \text{ cal/m}^3.$$

A P E N D I C E B
D E N S I D A D E S P E C I F I C A

La densidad específica, es el peso de un volumen definido de gas a una presión y temperatura convenida sobre el peso de un volumen igual de aire seco a la misma presión y temperatura; con el requisito fundamental de que dicho aire seco debe estar libre de dióxido de carbono y de otras impurezas.¹³

Las pruebas analíticas son importantes en la medición y evaluación del gas natural, las cuales dependen de las muestras obtenidas y transportadas cuidadosamente al laboratorio.

Algunos gases naturales tienen cantidades considerables de ácido sulfúrico, dióxido de carbono y otros, los cuales reaccionan con las

gotitas minúsculas de agua en forma de vapor; para este caso especial se requieren técnicas particulares de muestreo.

En la industria petrolera existen muchos métodos para la determinación de la densidad específica que van desde el empleo de métodos de campo hasta la cromatografía de gases.

La destilación fraccional es otro método que se emplea en la determinación de la densidad específica, bien realizada dará información --cuantiosa del porcentaje de cada componente en la composición del --gas.

La densidad específica de cada componente de la mezcla gaseosa son --tomadas de tablas publicadas con anterioridad; y la densidad específica del gas natural se obtiene multiplicando estos valores por la --fracción molar de cada componente. La suma de estos productos es la densidad de la mezcla.

COMPONENTE	A Fracción molar.	B Densidad de cada componente.	A*B
Nitrógeno	0.0040	0.967	0.0039
Dióxido de carbono	0.0050	1.519	0.0076
Metano	0.9201	0.555	0.5107

Etano	0.0200	1.046	0.0209
Propano	0.0101	1.647	0.0156
Iso-butano	0.0088	2.067	0.0182
Butano normal	0.0070	2.071	0.0145
Iso-pentano	0.0069	2.491	0.0167
Pentano normal	0.0053	2.491	0.0132
Hexano	0.0050	2.975	0.0149
Heptano	0.0034	3.459	0.0118
Octano	0.0030	3.943	0.0118
Nonano	0.0013	4.428	0.0058
Decano g + pesados	0.0001	4.912	0.0005
1.0000 densidad específica =			0.6661

METODO DE PESO DIRECTO PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DEL GAS NATURAL.

Para determinar la densidad de un gas natural utilizando este método se necesitan los siguientes instrumentos: una balanza analítica y -- dos tubos de vidrio iguales en longitud y diámetro.

Los dos tubos son llenados; uno con gas natural (muestra), y el otro con aire seco libre de dióxido de carbono, manteniéndose la misma -- presión y temperatura, ambos tubos son pesados en la balanza analíti ca y sus pesos son registrados.

A los dos tubos se les extrae el gas y son llenados y pesados nuevamente bajo las mismas condiciones de presión y temperatura. El promedio de las dos pesadas es suficiente para determinar el peso de cada una de ellas y el cociente de dividir el peso promedio de la muestra de gas natural entre el peso promedio del gas seco nos dará el valor de la densidad específica de la muestra.

Este método es usado en el laboratorio bajo condiciones ideales, con instrumentos de precisión y técnicas especiales por lo cual su empleo en el campo es difícil.

METODO DE PESO INDIRECTO PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DEL GAS NATURAL

Este método se fundamenta en dos principios:

- a) Principio de Arquímedes: este principio afirma que la fuerza de flotación ejercida sobre un cuerpo suspendido en un fluido es proporcional a la densidad de dicho fluido.
- b) Principio de Boyle: en este principio Boyle, afirma que la densidad de un gas es proporcional a su presión absoluta.

Los elementos auxiliares para hacer una determinación de la densidad específica con una balanza analítica son: una bomba succionadora de

presión, un secador de aire, un manómetro mercurial y un barómetro - aneroide o de mercurio.

Para el empleo en el campo de este método, se hace necesario el empleo de un barómetro aneroide de temperatura compensada el cual deberá ser ajustado para leer unidades en pulgadas (o milímetros) de mercurio a 32°F. Sin embargo, no debe ser ajustado por altura o latitud porque debe indicar la presión atmosférica en el lugar de la prueba.

El barómetro aneroide debe ser revisado frecuentemente y comparado - con el barómetro de mercurio.

Cuando se deseen hacer determinaciones en el campo con una balanza - analítica, se deberá contemplar lo siguiente:

El instrumento deberá ser colocado en un lugar donde no existan vibraciones, corriente de aire, protegido de los rayos del sol, se deberá colocar sobre una base firme, deberá esperarse un tiempo prudente para obtener el equilibrio de temperatura ambiente con la muestra.

Todas las conexiones donde se encuentre la muestra deberán ser purgadas y debe cuidarse de que no entren líquidos al aparato. Para evitar condensación de los vapores, la temperatura del gas en la balanza no será más baja que la de la muestra, pero sí puede ser más alta.

El procedimiento para hacer una determinación con la balanza analítica es:

- 1.- Colocar la balanza sobre su tripié u otra base firme.
- 2.- Nivelar la balanza antes de hacer las conexiones para el suministro de gas (manómetro, secador de aire y bomba).
- 3.- Todas las conexiones deberán ser revisadas a manera de detectar cualquier fuga que pueda existir.
- 4.- Observar y anotar la lectura del barómetro.
- 5.- Desaloje el aire; después introduzca lentamente aire a través del secador, vacíese de nuevo y vuélvase a llenar a través del secador, vacíe una tercera vez, quite la llave colocada en el balancín, luego ponga lentamente aire a través del secador hasta que el balancín alcance el equilibrio.
- 6.- Cierre el balancín y lea el manómetro después de sacudirlo levemente.
- 7.- Desaloje el aire de la balanza y lentamente ponga gas hasta -- que la presión en la caja sea aproximadamente de 25 pulgadas de mer-

curio sobre la presión atmosférica.

8.- Repita el vaciado y represione con gas dos o tres veces más.

9.- Abra el balancín y libere el gas lentamente hasta que el balancín alcance otra vez la posición de equilibrio asegurándose de que esté libre y en la misma posición con el aire.

10.- Cierre el balancín y lea el manómetro y la temperatura de la balanza.

11.- Desaloje el gas de la balanza e introduzca aire a través del secador. Repita por lo menos tres veces para asegurar de que el gas esté bien purgado en la caja.

12.- Desaloje otra vez, abra el balancín y de nuevo obtenga un balance con aire como se hizo anteriormente. Esta lectura del manómetro deberá coincidir con la primera presión del aire (rango ± 2 mm. de mercurio). Escriba las temperaturas de la balanza y del barómetro, promedie las dos lecturas del barómetro y las dos lecturas de la presión del aire.

13.- Calcule las presiones absolutas del aire y del gas. Asegurándose de que las lecturas del manómetro y del barómetro esten a la misma base de presión.

Si se usa un barómetro aneroides, deberá haber sido ajustado para dar las unidades medidas en pulgadas de mercurio a 32°F. En este caso -- las lecturas de manómetros deben ser ajustados a las mismas bases por un factor.

Usando presiones absolutas, la densidad específica se puede determinar con la siguiente relación:

$$D = \frac{\text{Presión absoluta del aire}}{\text{Presión absoluta del gas}}$$

Generalmente la presión absoluta con aire será menor que la atmosférica mientras que con gas será mayor.

Si el resultado de las dos temperaturas de aire difiere de la temperatura del gas deberá hacerse una corrección para compensar tal diferencia, multiplicando por el factor inverso de las temperaturas absolutas, si esta diferencia de temperaturas excede en 5°F, la prueba deberá ser descartada.

Hacer una segunda prueba tan pronto como sea posible, si las dos pruebas no coinciden en un rango de ± 0.002 o ± 0.003 , deberán hacerse -- pruebas adicionales hasta que las dos pruebas coincidan con el límite establecido.

G L O S A R I O

AIRE DE COMBUSTION: es el aire que pasa dentro del espacio del calorímetro y que consiste del aire teórico y del aire en exceso.

AIRE EN EXCESO: es la cantidad de aire que pasa a través del espacio de combustión en exceso del aire teórico.

AIRE TEORICO: es el volumen de aire que contiene cierta cantidad de oxígeno en el mismo gas, consumido en la combustión completa del gas.

ALDEHIDO: nombre genérico de ciertos compuestos orgánicos que contienen el grupo CHO, como formaldehído, acetaldéhido, algunos se encuentran en la naturaleza y dan a plantas y animales su olor y sabor, se separan por oxidación de los alcoholes y se usan en la industria - - (plásticos, drogas, etc.).

ALTURA DE PICO: es la distancia perpendicular que existe entre la altura máxima de pico y la línea base.

ANCHO DE PICO: es la distancia paralela a la línea base que divide a la altura de pico en dos partes iguales.

AREA DE PICO: es el área comprendida dentro del pico y la línea base.

B.T.U.: abreviación de la unidad térmica británica, se define como la cantidad de calor que se agrega a una libra de agua, para elevar su temperatura de 58.5°F a 59.5°F bajo condiciones de presión estándar. Se entiende generalmente como el calor requerido para elevar la temperatura de una libra de agua un°F.

CALORIMETRO: instrumento por medio del cual se realiza la medición del valor de calentamiento del gas.

COEFICIENTE DE PARTICION: se define como la relación de la concentración del componente considerado en la fase líquida a la concentración del componente en la fase gaseosa en un plato teórico. Este coeficiente es independiente de los volúmenes del gas y líquido en una columna, pero en cambio si es afectado por la variación de la temperatura en la columna.

COMATOGRAMA: es la representación gráfica de la respuesta de la celda detectora de conductividad térmica, contra el tiempo o volumen de gas de arrastre.

ESTER: compuesto orgánico que se forma por la reacción de un ácido con un alcohol; corresponde a la sal de la química inorgánica con la diferencia de que en lugar de un ión metálico, tiene un radical orgánico, como metilo (CH_2), etilo (C_2H_3), amilo (C_3H_5), ejemplos: nitroglicerina, cloruro metálico.

GAS AMARGO: es un gas natural que contiene sulfuros y/o bióxido de carbono, en cantidades que requieren eliminarse, para permitir su uso adecuado.

GAS ASOCIADO: es el gas natural que se encuentra en un yacimiento en contacto con, o disuelto, en aceite crudo.

GAS DULCE: es un gas natural completamente libre de sulfuros o que los contiene en cantidades tales que no requiere de procesamiento para usarse directamente como combustible doméstico no corrosivo.

GAS HUMEDO: es un gas natural que contiene hidrocarburos más pesados que el metano, en cantidades tales que pueden extraerse comercialmente o que requieren separarse, para poder disponer del gas como combustible o transportarlo en tuberías.

GAS SECO: es un gas natural que contiene, en cantidades mínimas, hidrocarburos más pesados que el metano, los que no permiten su extracción comercial ni requieren separarse para disponer del gas como combustible.

GAS NATURAL: es la porción de petróleo que, a condiciones de yacimiento, puede existir en fase gaseosa o disuelto en el aceite, y que al llevarlo a condiciones atmosféricas se obtendrá en estado gaseoso.

Este puede contener compuestos que no son hidrocarburos.

GAS NATURAL NO PROCESADO: es el gas natural tal como se produce del yacimiento. Contiene cantidades variables de hidrocarburos pesados, que se licúan al pasar a condiciones atmosféricas, y vapor de agua; - puede contener también compuestos sulfurosos como ácido sulfhídrico y gases que no son hidrocarburos como bióxido de carbono, nitrógeno o helio y sin embargo es explotable por su contenido de hidrocarburos. Este tipo de gas, en la mayoría de los casos, no es apropiado para usarse directamente, sino que tiene que pasar por un tratamiento de purificación.

GAS NATURAL COMERCIALIZABLE: es el gas natural disponible y listo para su venta y consumo directo, como combustible para uso doméstico, comercial o industrial. Este gas debe cumplir ciertas especificaciones mínimas, que varían según el caso y lugar de la transacción; puede variar su contenido de hidrocarburos pesados y de gases que no son hidrocarburos; en consecuencia, el poder calorífico puede variar considerablemente, por lo que la cantidad de gas puede expresarse en volumen o en términos de contenido energético.

GAS NO ASOCIADO: es el gas natural que se encuentra en un yacimiento sin la presencia de aceite crudo.

GRANO: cantidad utilizada para cuantificar el contenido de azufre en

un gas natural, un grano es equivalente a 0.06 gramos.

LEVIGACION: se define como el proceso físico de desunir las partículas de polvo por medio de líquidos, para precipitar las partículas -- más grandes.

LINEA BASE: es la línea registrada en el cromatograma, cuando solamente está fluyendo gas de arrastre por ambos lados de la celda detec tora de conductividad térmica.

MERCAPTANOS: son compuestos químicos orgánicos con un olor distinto aún a muy bajas concentraciones disueltos en el aire, pueden ser de-- tectados aún si se tiene una parte de mercaptanos por un millón de -- partes de aire. Son usados para la odorización del gas natural y del gas L.P., con la finalidad de detectar fugas o escapes de gas.

MMPCG: siglas que representan la cantidad de un millón de piez cúbi- cos de gas.

PICO: es una porción del cromatograma, que registra la respuesta de la celda detectora, cuando un componente está pasando por ella.

PIE CUBICO DE GAS: es la cantidad que ocupará un pie cúbico de gas, bajo presión y temperatura estándar y libre de vapor de agua.

PRESION PARCIAL: la ley de Dalton indica que las presiones de cada uno de los componentes en una mezcla gaseosa, son proporcionales a la cantidad del componente presente. Esta ley se puede describir de la siguiente manera:

" La presión total de una mezcla gaseosa, a determinada temperatura - es igual a la suma de las presiones de cada uno de los componentes -- que la forman, cuando solos ocuparán el mismo volumen ".

La presión de cada componente se conoce con el nombre de presión parcial, la expresión matemática de la ley enunciada es:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Ejemplo para el caso del aire:

En esta mezcla gaseosa existe 20% de oxígeno en volumen y 80% de nitrógeno. La presión atmosférica es de 760 mm. de Hg.

¿Cuál será la presión parcial de cada uno de estos componentes ?

$$\text{Para el oxígeno} = \frac{20 * 760}{100} = 152 \text{ mm.}$$

$$\text{Para el nitrógeno} = \frac{80 * 760}{100} = 608 \text{ mm.}$$

Como la presión total es igual a la suma de las presiones parciales, se tiene:

$$P = 152 + 608 = 760 \text{ mm. de Hg.}$$

RETENCION RELATIVA: es el tiempo de retención de un componente considerado de la muestra, con referencia al tiempo o volumen de retención de una sustancia que se toma como referencia.

RESOLUCION O SEPARACION: se entiende como la diferencia que se presenta entre los tiempos o volúmenes de retención de cada parte de los componentes de la muestra analizada y depende también del número total de platos teóricos de la columna cromatográfica empleada.

TIEMPO DE RETENCION: es el tiempo que transcurre desde que se inyecta la muestra hasta que se alcanza la altura máxima de pico, de un componente considerado.

VALOR DE CALENTAMIENTO NETO: el valor de calentamiento neto es menor que el valor de calentamiento total por una cantidad igual al calor de vaporización del agua formada en la combustión del gas a la temperatura inicial del gas y del aire. Para la mayoría de los cálculos calorimétricos, el calor de vaporización es de 2.33 BTU/cm^3 a 60°F .

VALOR DE CALENTAMIENTO TOTAL: es el número de BTU, producido por combustión, a presión constante, de la cantidad de gas, la cual ocuparía un volumen de un pie a una temperatura de 60°F a la presión de referencia base, con aire a la misma temperatura y presión que el gas. - Cuando los productos de combustión son enfriados a la temperatura inicial del gas y el aire, y cuando el agua formada por combustión se condensa al estado líquido.

VOLUMEN DE RETENCION SIN CORREGIR: es el volumen del gas de arrastre, medido a la presión atmosférica y temperatura de la columna, necesario para transportar un componente considerado, desde el instante en que se inyecta la muestra, hasta que dicho componente llega a la celda detectora de conductividad térmica.

VOLUMEN DE RETENCION CORREGIDO: se entiende como el término anterior, pero corregido por la caída de presión del gas de arrastre en el interior de la columna.

VOLUMEN TOTAL DEL GAS DE ARRASTRE: es el volumen del gas de arrastre que se requiere para transportar un componente que no sea absorbido - por el material de empaque de la columna, desde que se inyecta hasta que lo registra la celda detectora de conductividad térmica.

REFERENCIAS

- 1.- PEMEX, Contrato de Compra-Venta de Gas Natural, información confidencial.
- 2.- G.J. van Rossum.: "Gas Quality-Specification and Measurement of Physical and Chemical Properties of Gas Natural" Elsevier Groningen, the Netherlands, April, 1986.
- 3.- Willard.: "Métodos Instrumentales de Análisis", Continental, México, 1977.
- 4.- S.S. Brody and J.E. Chaney.: "Flame Photometric Detector", Institution of Gas Engineer, Pag. 42-64, 1966.
- 5.- R. Téllez.: "Manejo Y Tratamiento del Gas Natural", UNAM, 1987.
- 6.- ASTM. Standard.: "Analysis of Gas Natural by Gas Chromatography" American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Penn. USA, 1964.
- 7.- GPA.: "Natural Gas Reference Standard", Phillips Chemical Company Borger, Texas, USA.

- 8.- A.G. Dixon and H.K. Eblorrell.: "Hidrocarbon Fluid Evaluation -- For Non-Hidrocarbon Components", Gas Quality Meeting, Groningen, The Netherlands, 1985.
- 9.- R.J. Davis.: "Analyst of Gas", Pág. 100, Phillips Chemical Company Borger USA. 1975.
- 10.- G.M. Sismondi.: "Polvere Nel Gas", Gas Roma, Pág. 19, Italia, -- Enero 1966.
- 11.- C.W. Wilson.: "Determination of Suspended Particles", American Elsevier, USA, 1978.
- 12.- ASTM, D1247.: "Method of Sampling Manufactured Gas".
- 13.- AGA.: "Gas Measurement Manual", American Gas Association, USA, 1963.
- 14.- S.G. Noel.: "Gas Natural", PEMEX, Nov. 1987
- 15.- I.Deutsch.: "Tecnología del Gas", Pág. 175-181, Blume, España, 1972.
- 16.- Ortíz de María, Manuel J. "El Petróleo en México, el Reto de - las Reservas para el año 2000". Revista Ingeniería Petrolera. Noviembre 1989.