

Conocimientos Fluidos

RESPUESTAS TECNOLÓGICAS A PREGUNTAS DE NUESTROS LECTORES

Esta Sección ha sido ideada para atender con responsabilidad social, las inquietudes de nuestros asiduos lectores; esperamos dar respuesta, en cada una de nuestros volúmenes, a aquellas personas que nos escriban a revistamyf@cdfdegas.com

De acuerdo con manual *Analytical Instrumentation*[1] sección 8.26 la importancia de la medición, detección y límite regulatorio del sulfuro de hidrogeno - H_2S , con respecto a la producción, transporte y distribución de gas natural, tiene su origen en dos principales preocupaciones:

- La primera condición está relacionada con la protección de las personas con respecto a los efectos letales de H_2S .
- La segunda condición se relaciona con la prevención de la fragilidad, por efectos del hidrógeno, en las líneas de transporte de gas natural.

En Colombia, estas recomendaciones han sido consideradas en el Reglamento Único de Transporte -RUT (CREG 071 de 1999) estableciendo que el límite permisible de concentración de H_2S en el gas natural transportado y distribuido, debe ser de 6 ppmv, y en los numerales 5.5.3.2 y 5.5.3.3 de la Resolución 041 de 2008, ratificando la necesidad de realizar calibraciones en todos los sistemas de medición, tipo transferencia de custodia, con equipos que evidencien trazabilidad y la necesidad de verificaciones periódicas para garantizar exactitudes acordes. Más información puede verse en la Segunda Edición de MET & FLU[2]. A pesar de la visible evolución que ha tenido la regulación con respecto a la medición, a nivel nacional el tema de metrología química (rama donde está incluido el análisis de la calidad del gas), aún es muy incipiente y carece de correcta trazabilidad, tal y como se planteó en la **Primera reunión de expertos INTERCAN [3]**.

Consciente de esta situación, desde hace tres años la Corporación CDT de GAS viene realizando significativos avances, por ejemplo, realizando el estudio del estado del arte, evaluando las necesidades de adquisición de equipos, las necesidades de formación de competencias del personal, de manera que en el área de calidad de gas fuese posible brindar herramientas metroológicas suficientes, a la industrias del gas natural, para garantizar mediciones confiables en H_2S y en general de los contaminantes más conocidos.

A continuación se abre un espacio de discusión dando respuesta a dos preguntas relacionadas con la medición de este contaminante:

¿Cuál es el factor que comúnmente genera más distorsiones en la medición en línea del H_2S que contiene el gas natural ?

De acuerdo con el estándar ASTM D 4084[4], la causa más común de distorsión en la medición de H_2S en gas natural, está relacionada con las propiedades de los materiales del tubing o accesorios utilizados para el transporte del gas, desde la fuente hacia el analizador de H_2S (comúnmente denominado sistema de muestreo). El H_2S posee una considerable actividad química y propiedades de adsorción con las superficies de determinados materiales, lo que puede generar variación de la concentración de H_2S del gas que va hacia el analizador durante considerables períodos de análisis. En la Figura 1 se observa la curva de color morado (que representa la medición de H_2S con tubing de muestreo en Acero Inoxidable) en el cual se puede observar el retraso que se presenta en el transporte del H_2S por adsorción debido al contacto con el tubing. Por lo tanto el estándar ASTM D 4084, recomienda conectar el analizador lo más cerca posible de la fuente para disminuir la longitud de contacto y el uso de materiales como acero inoxidable, hastelloy, aluminio o línea de muestreo de fluorurocarbón, y ratifica no utilizar elementos en materiales tales como cobre o bronce.

Como se conoce, en algunas ocasiones la instalación de los analizadores cerca de la línea de gas, no es factible por condiciones de operación o seguridad. Bajo estas circunstancias, el uso de tubing de acero inoxidable comercial (comúnmente utilizado) para longitudes considerablemente largas, tampoco es una buena opción debido al fenómeno de adsorción ya descrito. Para estos casos algunos fabricantes de tubing y accesorios para muestreo tales como Swagelok, Conax, Silconert, brindan soluciones con materiales “pasivados”, es decir, materiales con tratamiento superficiales como electro pulido, recubrimientos con material pasivado, los cuales disminuyen en gran medida la capacidad de adsorción del H_2S .

En la siguiente figura se observa claramente la disminución del retraso con la utilización de un acero inoxidable con tratamiento electropulido garantizando de esta forma, una muestra representativa sin demora.

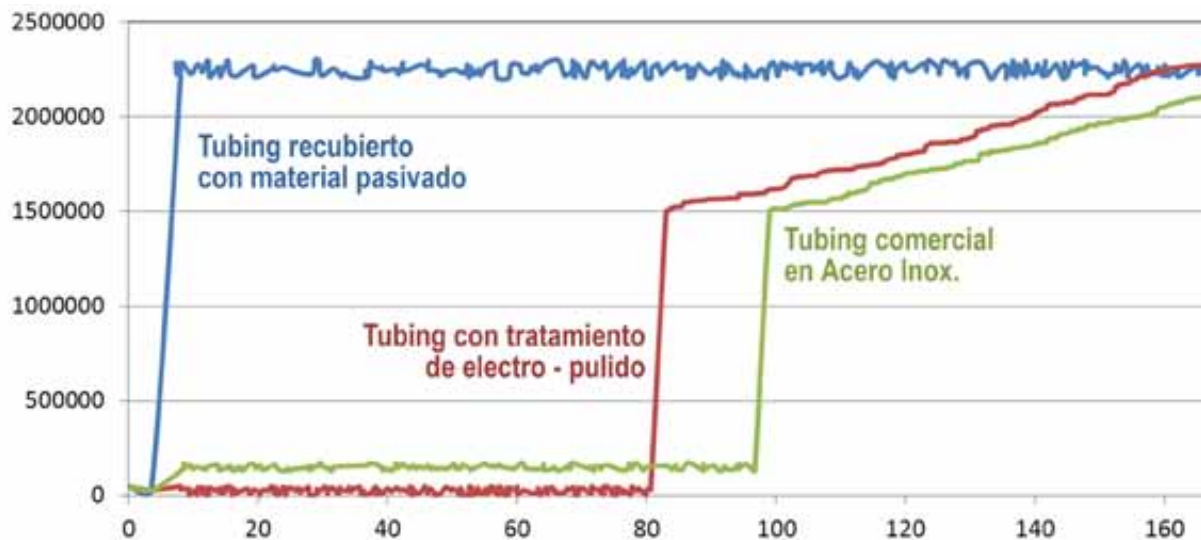


Figura 1. Comparación de los tiempos de demora de medición de H₂S a causa de su retención en el tubing de muestreo

¿ Que métodos podrían ser utilizados para la calibración de analizadores de H₂S en línea ?

Para la calibración de analizadores de H₂S, actualmente se cuenta con diferentes métodos documentados y aceptados internacionalmente, tales como los descritos los estándares ASTM e ISO entre los que se destacan: Uso de materiales de referencia, tubos de permeación y técnicas de dilución. La selección de un método de calibración está en función, principalmente, de la infraestructura disponible en cada país (laboratorios competentes, proveedores calificados, y en general procesos claros de certificación de gases de referencia) para garantizar la trazabilidad de los resultados obtenidos. Analizado el contexto en Colombia, puede mencionarse que no se conocen estrategias concretas que permitan brindar dicha trazabilidad y que por lo tanto, los usuarios recurren a la compra de materiales de referencia en otros países, lo cual normalmente resulta más costoso.

Analizado el contexto en Colombia, puede mencionarse que no se conocen estrategias concretas que permitan brindar dicha trazabilidad y que por lo tanto, los usuarios recurren a la compra de materiales de referencia en otros países, lo cual normalmente resulta más costoso.

Un aspecto adicional a la trazabilidad, es la importancia de conocer el desempeño metrológico del método, las características de operación requeridas y el costo de adquisición de los equipos asociados al método o a los métodos de calibración seleccionados. Con el objeto de mostrar las capacidades de cada uno, se muestra a continuación una descripción de operación y una tabla comparativa (Ver Tabla 1) de cada uno de procesos de calibración más utilizados.

- **Materiales de referencia.** Para la calibración de los analizadores de H₂S en Colombia, generalmente es utilizado un material de referencia gaseoso contenido en un cilindro de alta presión (llamado generalmente como “gas de calibración” o “gas patrón”) el cual es suministrado por fabricantes o proveedores nacionales o internacionales. Es importante mencionar, en este caso, que para la evaluación de la linealidad de los analizadores de H₂S, en línea, las normas de referencia recomiendan

el uso, como mínimo, de tres materiales de referencia (Ver ASTM D 7166[6]) con diferente concentración de H₂S que promedien el valor típico de medición.

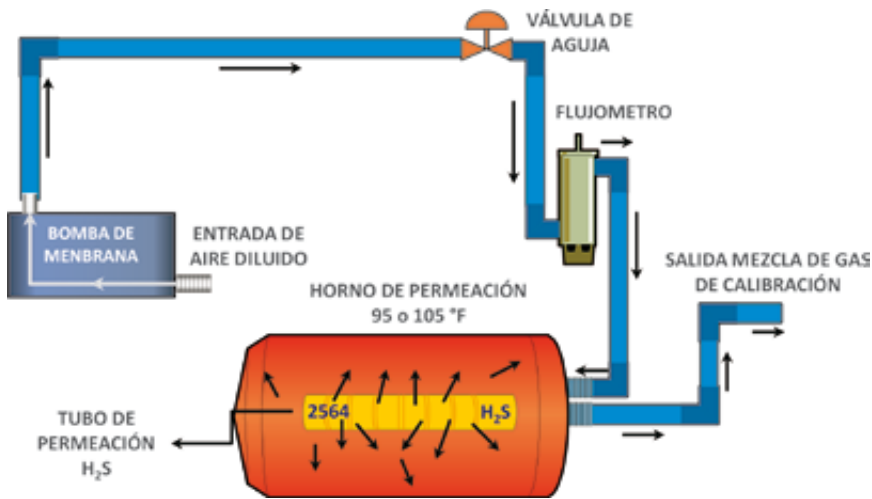


Figura 2. Esquema de montaje de método de calibración con tubo de permeación

Debido a la ya mencionada alta capacidad de adsorción del H_2S , la estabilidad (en el tiempo) del material de referencia depende considerablemente del material del cilindro (generalmente es de acero al carbono), por lo tanto la vida útil según Haydt[5], es típicamente de seis (6) meses para materiales de referencia, que poseen concentraciones de H_2S menores a 10 ppmv (más utilizados en Colombia por el límite regulatorio), y doce (12) meses para aquellos que poseen concentraciones por encima de 10ppmv.

En razón a la corta vida de uso y al bajo consumo de muestra de gas durante las calibraciones, para la mayoría de los casos, al final de la fecha de vencimiento, se cuenta aún con gran parte del material de referencia que no puede ser utilizado. Una solución para aumentar la vida útil es la utilización de materiales de referencia gaseosos contenidos en cilindros con materiales pasivados, sin embargo el costo por la compra de estos cilindros podría aumentar considerablemente. La otra solución es la recertificación del material de referencia, pero a la fecha, el autor

no evidenció en Colombia un laboratorio de certificación de materiales de referencia que contara con acreditación.

• **Dispositivos de permeación.** Este sistema consiste en un gas portador (podría ser aire seco o nitrógeno), el cual ingresa al equipo a través de una bomba de diafragma (Ver Figura 2). El gas portador viaja por un tubing de material pasivado hacia un sistema de control de caudal compuesto por una válvula de aguja y un caudalímetro (rotámetro o medidor másico-térmico) de aire,

para el ajuste de caudal volumétrico. El gas portador fluye hacia un horno donde los tubos de permeación de H_2S son mantenidos a una temperatura constante. Los tubos de permeación son membranas semipermeables, las cuales, debido a su área de superficie y características químicas permiten que una pequeña cantidad del compuesto fluya a través de la membrana a una rata conocida y constante. La mezcla del gas portador y la cantidad definida de H_2S , produce un gas de concentración conocida, que se constituye en el estándar de calibración de acuerdo con los lineamientos dados en la ASTM D3609[7].

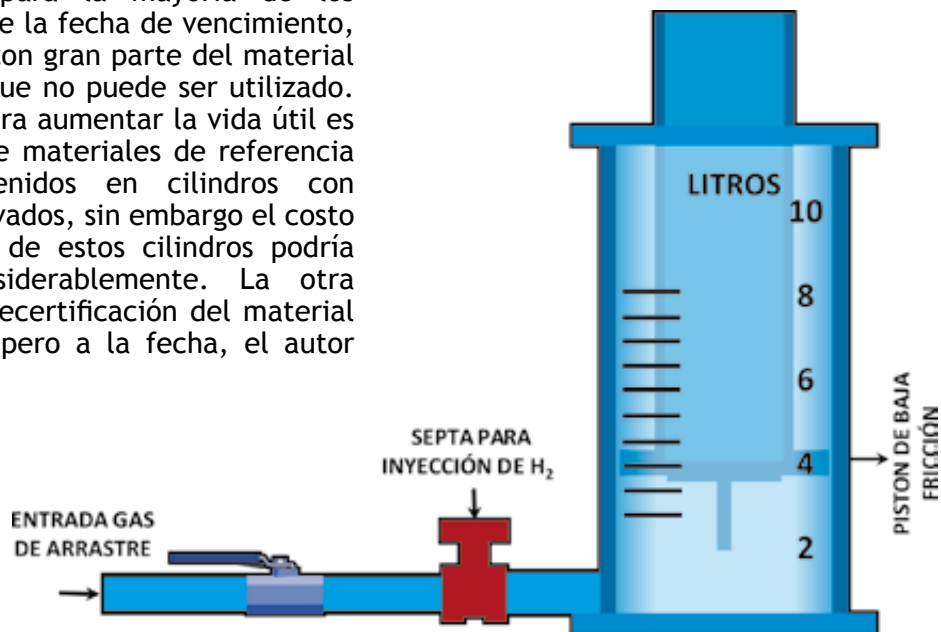


Figura 3. Esquema de montaje de método de calibración por dilución de gases

Método de calibración	DESEMPEÑO TÍPICO				VIDA ÚTIL	
	Intervalo de calibración [ppmv]	Exactitud con lectura de 6 ppmv [ppmv]	Reproducibilidad con lectura de 6 ppmv [ppmv]	Trazabilidad de los resultados	Requiere reemplazo total	Períodos de verificación metrológica [sugerido meses]
MRC	3 puntos/3 MRC	0,1	0,1	a	✓	3 meses
Tubos de permeación	0 - 150 ppmv	0,15	0,15	b		3 meses
Dilución	0,1 ppmv- 100%	0,2	0,2	a		6 meses

a) El país actualmente no cuenta con infraestructura para brindar trazabilidad a materiales de referencia
 b) El país actualmente cuenta con trazabilidad para mediciones de caudal y temperatura pero no para tubos de permeación (NIST es un proveedor de estos elementos).

Tabla 1. Comparación de los métodos de calibración

- **Técnicas de Dilución.** De acuerdo con el estándar ASTM D 4468[8] es aceptable la calibración de analizadores de H₂S, en línea, mediante estándares de referencia preparados a partir de técnicas de dilución. Generalmente una pequeña cantidad de H₂S puro es inyectada vía una jeringa, en un gran contenedor cilíndrico y luego diluida con gas de arrastre o portador. Por intermedio de la variación de la cantidad de H₂S inyectado y de la cantidad de aire usado para dilución, prácticamente cualquier valor deseado se puede obtener. En la norma ASTM D3609 se describe detalladamente la infraestructura y condiciones necesarias para la utilización de esta referencia.

Según la ASTM D4468 el material de referencia generado a través de esta técnica, debería ser utilizado inmediatamente después que se ha generado, debido a la tendencia a degradarse fácilmente con el tiempo. De acuerdo con la ASTM D4468, generalmente este estándar de referencia se deteriorará, menos de 1% del volumen inicial en 15 min.

Una ventaja con respecto al primer método está relacionada con que los gases utilizados, por ser de alta pureza, son más estables y sus períodos de sustitución son más prolongados (1 a 2 años), pero la gran desventaja que poseen es que requiere

manipulación de cantidades de H₂S de alta pureza, que son altamente tóxicos para las personas.

A continuación se muestra una tabla de comparación de los diferentes métodos de calibración

REFERENCIAS

- [1]. Analytical Instrumentation
- [2]. HERNÁNDEZ SUAREZ, Sandra M; FUENTES OSORIO, Jose Augusto; ABRIL BLANCO, Henry. Perspectiva de Análisis Tecnológico a los Límites de Especificación de la Calidad del Gas Natural establecidos en la Regulación Colombiana. Revista MET&FLU. N° 2. 2010
- [3]. Secretaría General de la COMUNIDAD ANDINA. I Reunión del Grupo de Expertos INTERCAN - Metrología. 2010.
- [4]. ASTM D 4084. Standard Test Method for Analysis of Hydrogen Sulfide in Gaseous Fuels (Lead Acetate Reaction Rate Method). 2007
- [5]. HAYDT, David. Determination of Hydrogen Sulfide and Total Sulfur in Natural Gas. Galvanic Applied Sciences.
- [6]. ASTM D 7166. Standard Practice for Total Sulfur Analyzer Based On-line/At-line for Sulfur Content of Gaseous Fuels. 2010
- [7]. ASTM D 3609. Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes. 2010
- [8]. ASTM D 4468 Standard Test Method for Total Sulfur in Gaseous Fuels by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry. 2006