

# Análisis de puntos de rocío y contenidos de humedad de mezclas gaseosas $N_2-H_2O$ y $CH_4-H_2O$

D. BOGOYA M., I.Q., M.I.S.,  
Profesor Universidad Nacional de Colombia;  
C. MÜLLER, I.Q.; L.R. OELLRICH, I.Q., Ph.D.,  
Profesor Universidad de Karlsruhe, Alemania.

**RESUMEN** El conocimiento actual del contenido de humedad de mezclas gaseosas saturadas es aún incompleto, especialmente en la región de altas presiones y bajas temperaturas. Por tanto se realizaron medidas experimentales de punto de rocío con los sistemas nitrógeno-agua y metano-agua, a presiones de 3 y 6 MPa y a temperaturas de 258 K a 288 K. Los puntos de rocío se determinaron con el método del espejo de punto de rocío y los contenidos de humedad por medio de la titulación de Karl-Fischer. Los valores experimentales se compararon con correlaciones de la literatura. El método de Sharma-Campbell resultó ser la mejor descripción del sistema nitrógeno-agua. Para temperaturas inferiores a 273 K la suposición de comportamiento de gas ideal mostró ser suficiente para el sistema metano-agua, mientras que para temperaturas superiores a 273 K los cálculos mediante el principio de estados correspondientes con dos parámetros, en combinación con una corrección de fugacidad, manifestó ser la mejor.

**SUMMARY** The actual knowledge of the exact water content in saturated gas mixtures still is incomplete, especially in the high pressure and low temperature region. Hence, dew point measurements with nitrogen-water and methan-water mixtures were performed, at pressures of 3 and 6 MPa and temperatures from 258 K to 288 K. The dew points were determined with the dew point mirror method and the water content by means of the Karl-Fischer-titration. The experimental values were compared to correlations from the literature. The approach by Sharma-Campbell resulted in the best description of the system nitrogen-water. For temperatures below 273 K the assumption of ideal behavior proved to be sufficient for the system methan-water, whereas for temperatures above 273 K calculations with the two-parameter corresponding states principle in combination with a fugacity correction turned out to be the best.

## INTRODUCCIÓN

Los problemas de energía siguen siendo una ocupación actual. Al mismo tiempo el crecimiento del consumo energético se constituye en una condición para el crecimiento económico. El gas natural participó en 1990 en un 15% en Africa, 24% en América, 12% en Asia, 21% en Australia y

Oceanía y 16% en Europa en el consumo de energía primaria [1]. El gas natural se emplea no solamente como combustible, sino también como materia prima para la industria química, donde el metano es componente primario. A causa de la humedad del gas, puede condensarse el agua dentro de las líneas de conducción y ocasionarse problemas de operación por corrosión, formación de hidratos y

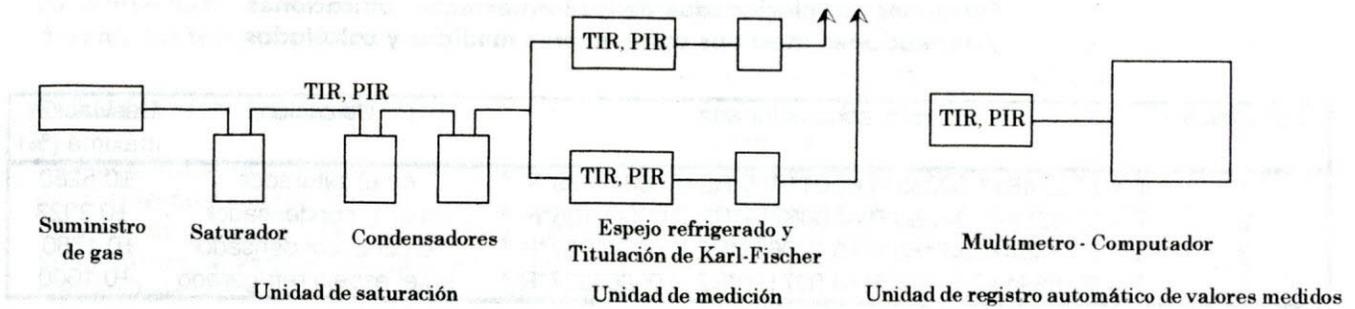


FIGURA 1. Diagrama de bloques del equipo de experimentación

taponamientos. Para evitar tales dificultades es importante conocer con precisión el contenido de humedad y el punto de rocío de un determinado gas, conocimiento que hasta hoy es incompleto, especialmente a altas presiones y bajas temperaturas.

Las mezclas nitrógeno-agua y metano-agua fueron elegidas para el presente trabajo, por tratarse de los componentes fundamentales del gas natural, el que también contiene gas carbónico, ácido sulfhídrico y otros hidrocarburos. Las determinaciones experimentales se realizaron a presiones de 3 y 6 MPa y a temperaturas de 258 K a 288 K.

### EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN

El equipo empleado, cuyo diagrama de bloques se muestra en la figura 1, comprende tres unidades: una de saturación, una de determinación y una de registro automático de los valores medidos.

La unidad de saturación se conforma por tres recipientes: uno, donde se hace burbujear el gas seco a través de una columna de agua y donde se realiza propiamente la saturación; y dos conden-

sadores, donde se limita el estado de saturación. Los tres recipientes se mantienen en termostatos independientes para controlar la temperatura.

La unidad de medición permite determinar en forma independiente dos propiedades: la temperatura de rocío, mediante el método del espejo refrigerado; y el contenido de humedad absoluta, mediante el método de titulación de Karl-Fischer. El equipo cuenta también con un rotámetro y un contador, con los cuales se mide correspondientemente el caudal de gas (luego de la determinación de punto de rocío) y la cantidad del mismo (luego de la determinación de contenido de humedad).

La unidad de registro recibe y graba periódicamente las señales y valores de presión y temperatura a lo largo de la experimentación. Las señales eléctricas de los sensores se miden secuencialmente por medio de un multímetro digital y se envían a través de una interfase a un computador.

La presión se mide mediante manómetros eléctricos a la salida del saturador, del segundo condensador, a la entrada del espejo refrigerado y a la salida de la celda de titulación Karl-Fischer; los manómetros se calibraron por medio de una balanza de gas, cuyo error es  $\pm 0.01\%$ . La tempera-

Tabla 1

Funciones correlacionadas de los manómetros, ubicaciones y desviaciones máximas entre valores medidos y calculados

Manómetro	Función correlacionada	Ubicación	Desviación máxima (%)
1	$P = 0.0514693 + 3.78442*S + 0.00677246*S^2$	salida del saturador	$\pm 0.5280$
2	$P = -0.0711703 + 3.69191*S + 0.00897239*S^2$	salida del 2. condensador	$\pm 0.3923$
3	$P = 0.0697650 + 1.00052*S + 0.00001847*S^2$	entrada al espejo refrigerado	$\pm 0.1780$
4	$P = 0.0019959 + 0.02466*S + 0.00002001*S^2$	salida de Karl-Fischer	$\pm 0.1600$

P: presión calculada en MPa

S: tensión registrada por el manómetro en voltios.

**Tabla 2**  
**Funciones correlacionadas de los termómetros, ubicaciones**  
**y desviaciones máximas entre valores medidos y calculados**

Termómetro	Función correlacionada	Ubicación	Desviación máxima (%)
1	$T = 77.2248 + 1.08385 \cdot R + 0.011495 \cdot R^2 - 0.00002739 \cdot R^3$	en el saturador	$\pm 0.5280$
2	$T = 37.6217 + 1.84268 \cdot R + 0.008259 \cdot R^2 - 0.00003105 \cdot R^3$	en el 1. condensador	$\pm 0.3923$
3	$T = 88.8454 + 0.45166 \cdot R + 0.020621 \cdot R^2 - 0.00006707 \cdot R^3$	en el 2. condensador	$\pm 0.1780$
4	$T = 22.8691 + 2.11360 \cdot R + 0.007129 \cdot R^2 - 0.00003237 \cdot R^3$	en el espejo refrigerado	$\pm 0.1600$

T: temperatura calculada en K;

R: resistencia registrada por el termómetro en ohmios.

tura se mide mediante sensores Pt-100 en el saturador, en los dos condensadores y en el espejo de punto de rocío; los termómetros de resistencia se calibraron con un termómetro de mercurio, cuyo error es  $\pm 0.02$  K.

En las tablas 1 y 2 se ilustran las funciones correlacionadas de los elementos de medida, manómetros y termómetros, así como su ubicación en el equipo y la desviación máxima entre valores medidos y calculados.

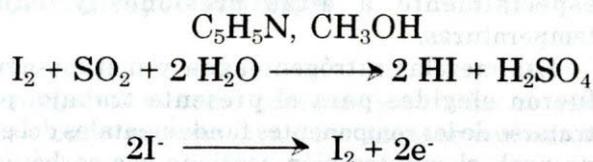
## MÉTODOS DE MEDICIÓN

La temperatura de rocío se determinó por medio del método del espejo refrigerado, de acuerdo con la norma DIN 51871 [2]. El enfriamiento del espejo se logró con la expansión del fluido de trabajo de una máquina de refrigeración comunicada con el espejo. Durante la medición se registró cada dos segundos la temperatura del espejo y se calculó continuamente la rapidez del enfriamiento, la cual se controló con una válvula de regulación fina.

Para cada medida se enfrió el espejo desde una temperatura de 10 K sobre la temperatura de rocío esperada, hasta que la humedad se condensó sobre la superficie del espejo, y luego se permitió un calentamiento natural, hasta que el condensado se vaporizó. La temperatura de rocío se tomó como el promedio entre las temperaturas de condensación y de vaporización del agua. Cada medida se repitió 10 veces y finalmente la temperatura de rocío se tomó como la media aritmética de los cinco valores más cercanos.

El contenido absoluto de humedad se determinó por medio del método de titulación de Karl-Fischer, de acuerdo con la norma DIN 51869 [2], donde el agua de una determinada cantidad de gas húmedo reacciona con yodo y dióxido de azufre, en una celda, produciendo así una determinada cantidad de

corriente eléctrica, la cual se mide mediante electrólisis. La reacción química corresponde a una titulación yodométrica de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



en este caso la piridina actúa como soporte del dióxido de azufre y el metanol como solvente del yodo. Según la estequiometría de la reacción un miligramo de agua produce una corriente de 10.71 culombios. Durante la determinación se registró la corriente producida y se calculó automáticamente el correspondiente contenido de humedad. La cantidad de gas seco se midió con un contador experimental calibrado.

Antes de cada serie de determinaciones se probó la confiabilidad de la unidad de medida con una solución de referencia metanol-agua. Para ello se inyectaron cinco ml de esta solución en la celda y el valor del contenido de humedad reportado se comparó con el correspondiente al volumen inyectado. Cada determinación se realizó a presión atmosférica según el siguiente procedimiento:

-Se llenó la celda con cinco ml de solución catódica y 150 ml de solución anódica y mediante electrólisis se dejó libre de agua.

-Se hizo burbujear el gas saturado en la solución anódica y simultáneamente se inició la electrólisis. Al completar una cantidad dada de gas, se registró el valor de humedad medido y se suspendió la electrólisis. Cada determinación se repitió 20 veces y finalmente el contenido de humedad se tomó como la media aritmética de los últimos 10 valores medidos.

-Para la primera determinación se empleó una corriente base de 0.5 mA, la cual se conservó durante las restantes determinaciones.

### REALIZACIÓN EXPERIMENTAL

Las determinaciones experimentales se realizaron con nitrógeno y metano 5.5 y con agua desionizada. La Presión de los ensayos fue de 3 y 6 MPa y la temperatura se varió entre 258.15 K y 288.15 K. Las mediciones se realizaron de acuerdo con los siguientes pasos:

-Se estableció la presión elegida en el saturador, en los condensadores y en el espejo refrigerado. Luego se reguló el caudal a través del rotámetro en 30 l/h.

- Se estableció la temperatura programada en cada termostato. El saturador se mantuvo alrededor de 293 K y el primer condensador a 2.5 K sobre la temperatura del segundo condensador, sin que fuera menor de 275 K, para evitar la formación de hielo. El segundo condensador se empleó para definir la saturación y allí se varió secuencialmente la temperatura entre 258 K y 288 K.

- Al alcanzar el estado estacionario se determinó la temperatura de rocío, de acuerdo con el método ya descrito, y luego se dirigió la corriente de gas hacia la unidad de medida de contenido de humedad, previa expansión hasta la presión atmosférica.

- Al establecerse nuevamente el estado estacionario se condujo el gas a la celda de Karl-Fischer y se determinaron el contenido de humedad y el volumen de gas empleado, según el método ya descrito.

Para evitar la condensación de agua, antes de la celda, se mantuvo calefacción sobre la válvula mediante la cual el gas se expandió hasta la presión atmosférica.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de las determinaciones experimentales se realizaron ensayos para establecer la influencia de diferentes factores sobre las mediciones. Particularmente se estableció, para bajas concentraciones de humedad, que la rapidez de enfriamiento incide sobre la temperatura de rocío que se mide y que un

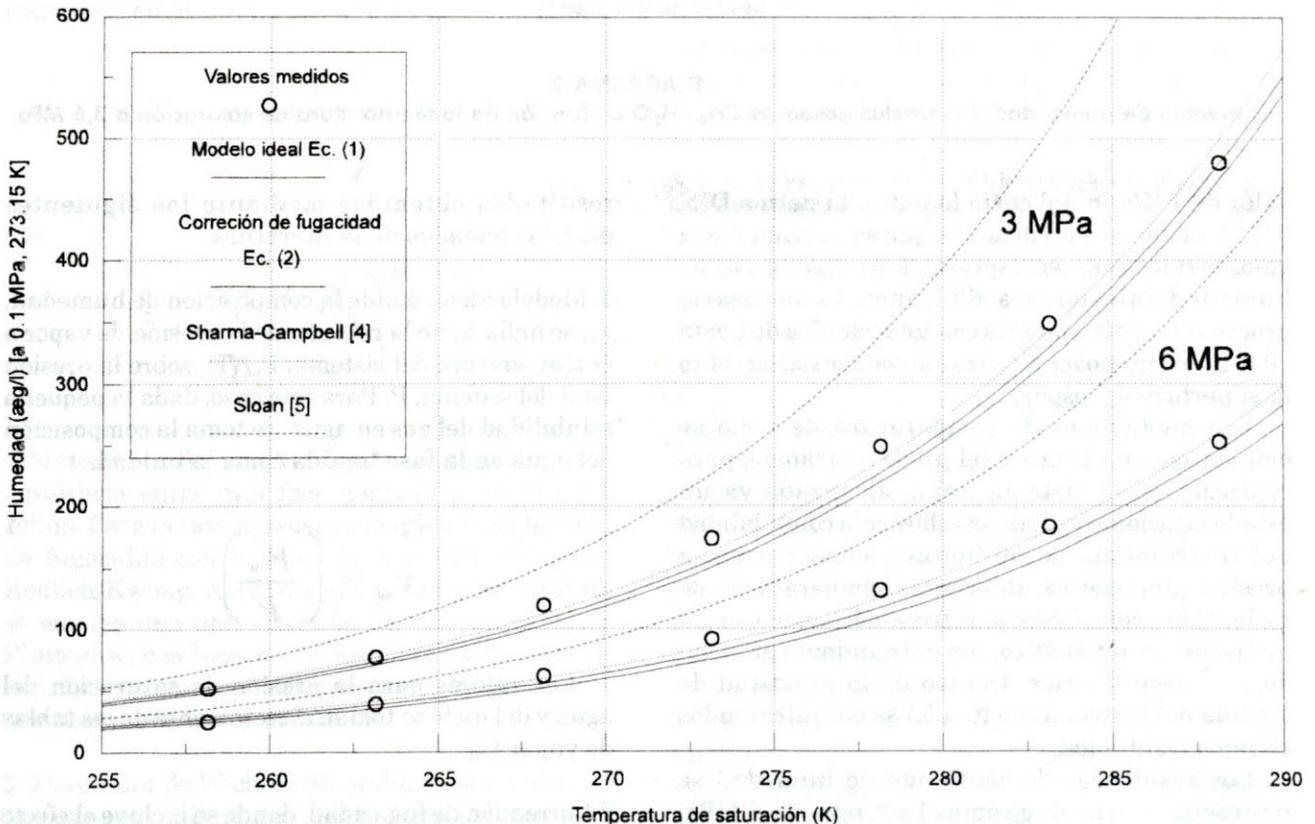
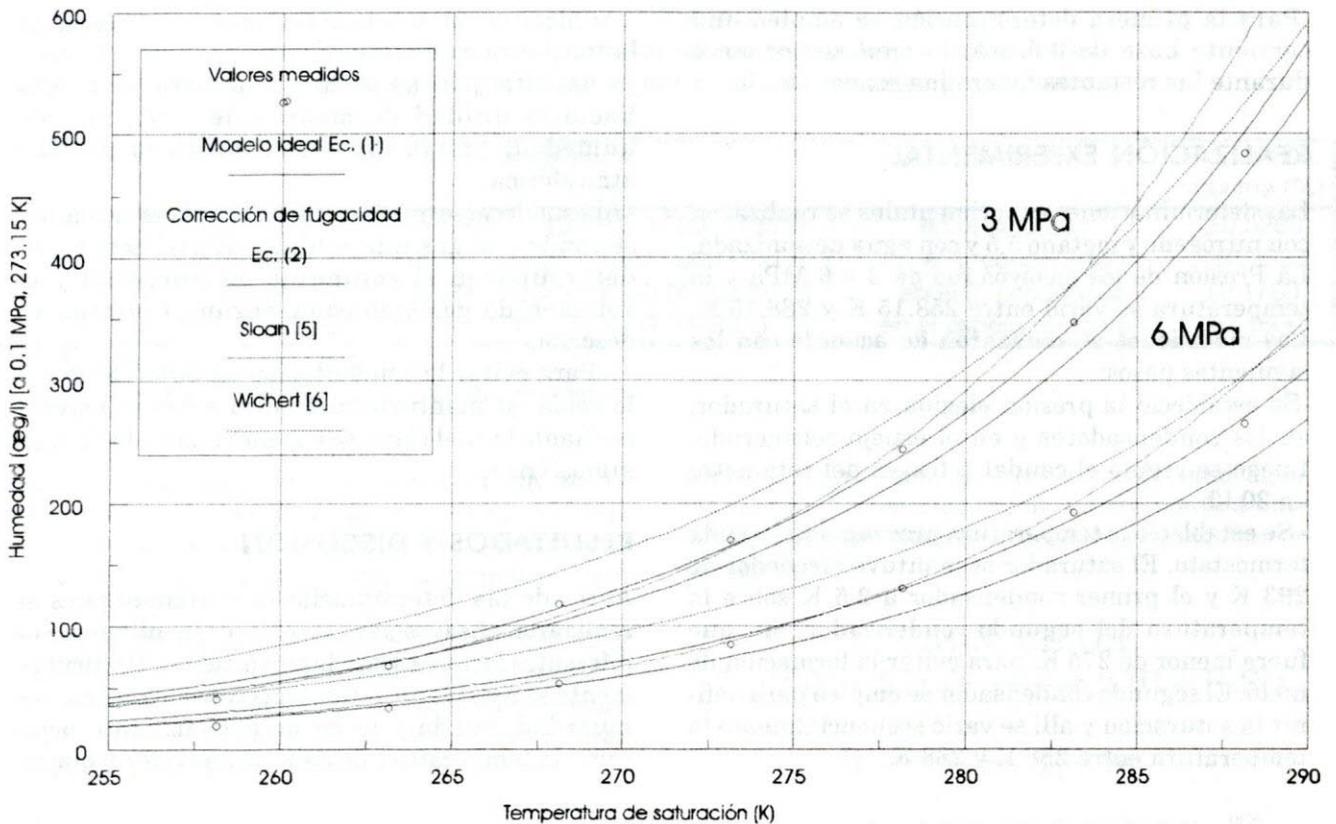


DIAGRAMA 1

Contenido de humedad de mezclas gaseosas  $N_2+H_2O$  en función de la temperatura de saturación a 3,6 MPa



**DIAGRAMA 2**

Contenido de humedad de mezclas gaseosas  $CH_4+H_2O$  en función de la temperatura de saturación a 3,6 MPa

valor de 1 K/min, tal como lo indica la norma DIN 51871, conduce a mediciones que se desvían hacia valores inferiores; en especial, para contenidos de humedad inferiores a 600 ppm, es necesario producir un enfriamiento con una rapidez de hasta 20 K/min para poder alcanzar la condensación sobre la superficie del espejo.

Las mediciones de temperatura de rocío se emplearon, en el marco del presente trabajo, para confirmar si el sistema había alcanzado ya un estado estacionario. Para establecer la confiabilidad del instrumento se midieron y compararon, a presión atmosférica, diferentes temperaturas de rocío, tanto con el espejo refrigerado como con un instrumento automático, con enfriamiento producido por efecto Peltier. Dentro de la exactitud de medida del instrumento (0.5 K) se encontraron los mismos resultados.

Los resultados de contenido de humedad se representan en los diagramas 1 y 2, para 3 y 6 MPa, a condiciones normales (273.15 K y 101.325 KPa), como función de la temperatura de saturación. Adicionalmente se muestran en los diagramas los

resultados obtenidos mediante los siguientes modelos tomados de la literatura:

1. Modelo ideal, donde la composición de humedad,  $y_w$ , se halla como la relación de la presión de vapor a la temperatura del sistema,  $P_w^\circ(T)$ , sobre la presión total del sistema,  $P$ . Para este caso, dada la pequeña solubilidad del gas en agua, se toma la composición del agua en la fase líquida como la unidad.

$$y_w = \left( \frac{P_w^\circ}{P} \right)$$

1

Los valores para la presión de saturación del agua y del hielo se toman directamente de las tablas de vapor [3].

2. Corrección de fugacidad, donde se incluye el efecto real por el coeficiente de fugacidad del agua en saturación,  $P_w^\circ$  (a presión de saturación y temperatura del sistema), el coeficiente de fugacidad del

gas puro,  $F_g$  (a presión y temperatura del sistema) y el factor de Poynting, Poy.

$$y_w = \frac{\Phi_w^\circ}{\Phi_g} \left( \frac{P_w^\circ}{P} \right) P_{oy} \quad 2$$

con

$$P_{oy} = \exp \left[ (P - P_w^\circ) \frac{V_w}{RT} \right] \quad 3$$

El volumen molar  $V_w$  se toma para agua líquida o para hielo, según la temperatura sea superior o inferior a 273.15 K. Los coeficientes de fugacidad se leen en un diagrama generalizado, con base en las constantes críticas presión y temperatura [4].

3. Método de Sharma-Campbell [4], donde se introduce como tercer parámetro, para la aplicación del principio de estados correspondientes, la refracción molecular, de acuerdo con la aproximación de Eykman. Para la correlación se emplea una constante empírica  $k$  y las siguientes expresiones:

$$y_w = k \left( \frac{f_w}{f} \right)^z \quad 4$$

con

$$k = \frac{\Phi_w^\circ}{\Phi_w} \left( \frac{P_w^\circ}{P} \right)^{(0.9951)} \quad 5$$

4. Método de Sloan [5], donde se establece un equilibrio entre una fase gaseosa y un hidrato sólido. Para la fase gaseosa se emplea el coeficiente de fugacidad con base en la ecuación de Soave-Redlich-Kwong, mientras que para la fase hidrato se emplea una aproximación de van der Waals y Platteeuw, con base en la termodinámica estadística. Los cálculos se realizaron mediante el software que acompaña la referencia [5].

5. Diagrama de Wichert [6], publicación realizada con base en el diagrama de McKetta [7], donde se extrapolan los valores a la región de altas presiones, de acuerdo con algunos datos experimentales y la ecuación de Soave-Redlich-Kwong.

Con la composición se calcula el contenido de humedad por litro de gas a presión  $P_o$  de 101.325 KPa y temperatura  $T_o$  de 273.15 K, de acuerdo con:

$$W = 18 \cdot 10^6 \cdot y_w \left[ \frac{P_o}{RT_o} \right] \quad 6$$

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Los valores experimentales obtenidos para el sistema nitrógeno-agua, tanto para 3 como para 6 MPa, se representan mejor con el método de Sharma-Campbell; la desviación promedio de composición mediante este método, a una determinada condición de presión y temperatura, es menor de  $\pm 2.5\%$ . Las estimaciones obtenidas mediante la corrección de fugacidad y el modelo ideal presentan mayores desviaciones negativas en todo el intervalo bajo consideración.

Los valores experimentales obtenidos para el sistema metano-agua, en el intervalo de presión y temperatura investigado, se reproducen adecuadamente con el método de corrección de fugacidad; la desviación media en composición mediante este método es menor de  $\pm 2.4\%$ . La estimación obtenida con el modelo ideal es muy cercana a los valores experimentales, especialmente en la zona de temperaturas inferiores a 273 K; mediante este modelo la predicción presenta una desviación media de  $\pm 3.9\%$ .

La predicción de Sloan presenta grandes desviaciones positivas para el sistema nitrógeno-agua, mayores en la región de alta temperatura y baja presión. De acuerdo con la literatura, la formación de hidrato en este sistema, a presión de 6 MPa, se logra a temperaturas inferiores a 263 K. El comportamiento observado permite juzgar la no formación de hidrato en este sistema, a las condiciones estudiadas, y la no conveniencia de emplear este método para representar este sistema en la zona investigada.

La misma predicción de Sloan para el sistema metano-agua, especialmente a temperaturas inferiores a 273 K, es muy próxima a los valores experimentales encontrados. Igualmente, durante las determinaciones experimentales, aparecieron múltiples problemas de operación con este sistema, en particular el congelamiento de las líneas de conducción, donde en un caso se observó el bloqueo

total del sistema. De aquí se desprende la probabilidad de formación de hidrato de metano para la región de presión y temperatura investigada.

Los valores leídos del diagrama de Wichert se encuentran desplazados, respecto de los experimentalmente encontrados, a lo largo de todo el intervalo de temperatura, tanto para 3 como para 6 MPa. El diagrama de Wichert representa un nuevo trabajo del anterior diagrama de McKetta de 1958 [7] y es actualmente el más empleado para aplicaciones industriales.

El método de Sharma-Campbell predice el comportamiento del sistema metano-agua con fuertes desviaciones y por tanto se omite su representación en el diagrama 2 del presente trabajo.

## RESUMEN DE RESULTADOS

Con base en la titulación de Karl-Fischer es posible determinar con exactitud el contenido de humedad de mezclas gas-agua. En virtud de la comparación de los resultados obtenidos con las predicciones a través de modelos de la literatura, que actualmente se emplean en forma generalizada, se confirma la necesidad de investigaciones experimentales

adicionales y del desarrollo de modelos de cálculo más precisos.

## NOMENCLATURA

- W Contenido de humedad del gas en mg/l a 101.325 Pa y 273.15 K.
- $y_w$  Fracción molar de agua en el gas.
- $P_w^\circ$  Coeficiente de fugacidad del agua a  $P_w^\circ$  y T.
- $P_w$  Coeficiente de fugacidad del agua a P y T.
- k Constante del método de Sharma-Campbell.
- $f_w$  Fugacidad del agua en la fase gaseosa a P y T.
- f Fugacidad del gas a P y T.
- Poy Factor de Poynting.
- $V_w$  Volumen molar del agua, o del hielo por debajo de 273.16 K.
- P Presión total del sistema en equilibrio, en KPa.
- T Temperatura del sistema en equilibrio, en K.
- $P_w^\circ$  Presión de vapor del agua a T (sobre hielo para T  $\leq$  273.16 K y sobre agua líquida para T  $>$  273.16 K).
- $P_o$  Presión estándar,  $P_o = 101.325$  KPa.
- $T_o$  Temperatura estándar,  $T_o = 273.15$  K.
- R Constante universal de los gases,  $R = 8.314162$  (litro KPa/mol K).

# BIBLIOGRAFÍA

1. Bundeszentrale für politische Bildung, *Datenreport*, Bonn, Alemania, 1992.
2. Normas DIN 51869 (mayo 1986) y DIN 51871 (diciembre 1985), Beuth, Berlín, Alemania.
3. Keenan, J.H., Keyes, F.G., Hill, P.G., Moore, J.G., *Steam Tables*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, Estados Unidos, 1978.
4. Campbell, J.M., *Gas Conditioning and Processing*, Campbell Petroleum Series, Oklahoma, Estados Unidos, 1978.
5. Sloan, E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, Estados Unidos, 1990.
6. Wichert, G.D., Wichert, E., «Chart estimates water content of sour natural gas», *Oil & Gas Journal*, Vol. 91, N° 13, abril 1993.
7. McKetta, J.J., Wehe, A.H., «Use this chart for water content of natural gases», *Petroleum Refiner*, Vol. 37, N° 8, 1958.