

**ESTUDIO TERMODINÁMICO Y DE FLUIDOS PARA EL ASEGURAMIENTO DE
LA CONDICIÓN DEL PRODUCTO EN FASE LÍQUIDA EN LOS SISTEMAS DE
MEDICIÓN DINÁMICA DE RECIBO Y ENTREGA DE GAS LICUADO DE
PETRÓLEO EN LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA DE
ECOPETROL S.A**

RICARDO IVÁN RUBIO LIZCANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DE GAS
BUCARAMANGA**

2013

**ESTUDIO TERMODINÁMICO Y DE FLUIDOS PARA EL ASEGURAMIENTO DE
LA CONDICIÓN DEL PRODUCTO EN FASE LÍQUIDA EN LOS SISTEMAS DE
MEDICIÓN DINÁMICA DE RECIBO Y ENTREGA DE GAS LICUADO DE
PETRÓLEO EN LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA DE
ECOPETROL S.A**

RICARDO IVÁN RUBIO LIZCANO

**Trabajo de grado en modalidad de monografía, presentado como requisito
para optar al título de: Especialista en Ingeniería de Gas**

Director:

JULIO CESAR PÉREZ

Ingeniero de Petróleos – Especialista en Ingeniería de Gas

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DE GAS
BUCARAMANGA**

2013

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas en la ECOPETROL S.A. y en la Universidad Industrial de Santander que me han apoyado durante estos años y de las que he aprendido tantas cosas.

Al personal de apoyo de la oficina de posgrados de la Escuela de Petróleos por su paciencia y continuo interés en alcanzar este logro.

*"que el viento no habla con mas dulzura al roble gigante que a la brisa de hierba
más insignificante..."*

El profeta
Jalil Gibrán

A Dios por darme otra oportunidad, a mi esposa Kateryn, a mis padres Ángela y Ricardo, a mis hermanas Mabel y Paola y a mis sobrinos Andrés y Juan Gilberto por ser lo mas importante en mi vida

Ricardo Rubio

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	15
1. MARCO TEÓRICO	16
1.1 ECUACIONES DE ESTADO	16
1.1.1 Ecuación de Van Der Waals	16
1.1.2 Ecuación de Redlich-Kwong (R-K)	18
1.1.3 Ecuación de Soave - Redlich - Kwong (SRK)	19
1.1.4 Reglas de Mezcla y Coeficientes de Fugacidad	20
2. DESARROLLO DEL PROGRAMA K-VALUES	25
2.1 FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA K-VALUES	26
3. ANÁLISIS A LAS CONDICIONES TERMODINÁMICAS ACTUALES EN LOS PUNTOS DE MEDICIÓN	30
4. ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE RECIBO Y ENTREGA CON PRODUCTO FUERA DE LAS CONDICIONES DE MEDICIÓN	36
5. CONCLUSIONES	40
6. RECOMENDACIONES	42
BIBLIOGRAFÍA	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos de entrada F, T, P para el programa K-Values.	27
Tabla 2. Datos de entrada de composición para el programa K-Values.	27
Tabla 3. Cantidades de vapor y líquido calculados por SRK	28
Tabla 4. Fase de la mezcla calculada a T y P por el modelo de SRK	28
Tabla 5. Temperaturas promedio y críticas en medidores de la estación de almacenamiento de GLP	31
Tabla 6. Presiones reales promedio y críticas, presiones de vapor calculadas en condiciones promedio y críticas y fase del GLP en los medidores	32
Tabla 7. Promedios de cromatografías y cromatografía crítica de cada medidor, límite de detección e incertidumbre	34
Tabla 8. Prueba de bombeo Provincia – Payoa a estación de GLP de la refinería de Barrancabermeja	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Selección lista combinada de sustancias programa k-Values.	26
Figura 2. Interfaz del programa K – Values.	29
Figura 3. Descripción del sistema de recibo Provincia - Payoa	36
Figura 4. Sistema FT 31604 y PCV 31604	37

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO TERMODINÁMICO Y DE FLUIDOS PARA EL ASEGURAMIENTO DE LA CONDICIÓN DEL PRODUCTO EN FASE LÍQUIDA EN LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN DINÁMICA DE RECIBO Y ENTREGA DE GAS LICUADO DE PETRÓLEO EN LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA DE ECOPETROL S.A.*

AUTOR: Ricardo Iván Rubio Lizcano **

PALABRAS CLAVES: Almacenamiento, GLP, Termodinámica, Medición, Fases

Las líneas de transporte hacia y desde la refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. cuentan con nueve medidores volumétricos (siete en operación) en la estación de GLP que permiten determinar los suministros y recepción de los diferentes productos en la estación de almacenamiento.

Para garantizar una medición exacta es necesario asegurar que los fluidos se encuentran en fase líquida por su paso a través de los medidores.

Con el propósito de conocer las condiciones de los fluidos transportados se realizó un levantamiento de información en todos los puntos de medición, de análisis de laboratorio y de condiciones operativas con la instrumentación de campo y teniendo como base teórica el uso de Ecuaciones de Estado y de reglas de fugacidad para mezclas multicomponentes se diseñó un programa llamado K-VALUES para determinar la fase en la que se encuentran las siete corrientes operativas en las condiciones promedio y críticas de operación y la presión de vapor del producto mínima para asegurar la condición de fase líquida. Se identificó que dos de las corrientes recibidas (Provincia – Payoa y el Centro) se encontraban en dos fases.

Posteriormente se realizó una prueba de campo en la que de forma controlada se aumentó la presión en uno de los sistemas con presencia de fase vapor y se evidenció registro en el medidor al llegar a condiciones de presión cercanas a la presión de vapor calculada.

Se determinaron las presiones de operación necesarias en los sistemas de Provincia – Payoa y el Centro que aseguran la condición de fase líquida a la llegada de estos y se plantea la necesidad del cambio de las válvulas de control de presión de estos sistemas (ya que las actuales no pueden llevarse a los valores requeridos de presión) para asegurar la medición de las corrientes de GLP

* Monografía

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Ing. Julio Cesar Pérez

ABSTRACT

TITLE: THERMODYNAMIC AND FLUID STUDY FOR ASSURANCE OF LIQUID PHASE PRODUCT CONDITION IN DYNAMICS MEASUREMENT SYSTEMS OF RECEIPT AND DELIVERY OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS IN ECOPETROL'S BARRANCABERMEJA REFINERY MANAGEMENT*

AUTHOR: Ricardo Iván Rubio Lizcano **

KEY WORDS: Storage, LPG, Thermodynamics, Measurement, Phases

Transportation lines to and from the Ecopetrol's Barrancabermeja refinery have nine volumetric meters in the LPG station that allows determine the supplies and reception of different products in the storage station (seven in operation).

To ensure accurate measurement it is necessary that fluids are in liquid phase when they are passing through the meters.

In order to know the conditions of the fluids was surveyed information at all points of measurement, including laboratory data and operating conditions from field instrumentation. Also was designed a program called K-VALUES based on the use of equations of state and fugacity rules for multicomponent mixtures to determine in which phase are the seven operation flows in average and critical conditions and the minimum product vapor pressure to ensure liquid phase condition . It was found that two of the flows received (Provincia - Payoa and Centro) were in two phases.

Subsequently a field test was made, in which the pressure was controllably increased in one of the systems with vapor presence and was evidenced that the meter has flow register when pressure reached the conditions close to the calculated vapor pressure.

The necessary operating pressures in the Provincia – Payoa and Centro systems that securing the liquid phase conditions provided to the arrival of these were determined, also there is a need to change the pressure control valves of such systems (because the current can't reach the required values of pressure) to ensure the LPG flow measurement.

* Monograph

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Eng. Julio Cesar Pérez

INTRODUCCIÓN

La estación de almacenamiento de GLP de la Refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A. cuenta actualmente con cinco depósitos subterráneos de GLP, uno de butano y dos de propileno con una capacidad nominal total de 115.000 barriles de almacenamiento. Las balsas de GLP se identifican del D-3160 al D-3164 con capacidad nominal de 15.000 barriles cada una, la balsa de butano es la D-3165 con 10.000 barriles de capacidad nominal y las de propileno corresponden al D-3171 y D-3172 con 15.000 barriles de almacenamiento cada una.

Conocer los flujos volumétricos de la red de transporte de GLP de la refinería de es de gran importancia, desde el punto de vista operativo, económico y de la integridad misma de los procesos que involucran una producción o consumo del mismo. Por este motivo las líneas de transporte hacia y desde la refinería de Barrancabermeja cuentan con medidores volumétricos en la estación de GLP que permiten determinar los suministros y recepción de los diferentes productos en la estación de almacenamiento. Asegurar el buen funcionamiento de estos medidores garantiza un control adecuado de los procesos y un mejor manejo de este recurso

Existen 9 sistemas de medición los cuales están identificados de acuerdo al servicio que prestan:

- FT- 31601 Anillo Refinería - Recibo GLP (proviene de las unidades de craqueo catalítico Orthoflow y UOP I)
- FT- 31602 Anillo NURC - Recibo GLP (proviene de las unidad de craqueo catalítico UOP II)
- FT- 31603 Botes - Recibo GLP (proviene del descargue por botes desde el muelle de refinería , actualmente fuera de servicio)

- FT- 31604 Provincia y Payoa - Recibo Propano (proviene de los campos de Provincia y Payoa)
- FT- 31605 Centro - Recibo GLP (proviene del campo del Centro)
- FT- 31606 Medidor Alterno (Disponible para cuando salga a mantenimiento alguno de los medidores)
- FT- 31607 Provincia y Payoa - Recibo Butano (proviene de los campos de Provincia y Payoa)
- FT- 31608 DOL- Despacho GLP (Entrega al interior del país)
- FT- 31609 Alquiler - Despacho Butanos (Entrega a planta en refinería)

Actualmente se han presentado problemas en el funcionamiento de algunos medidores volumétricos; estos inconvenientes han sido atribuidos al manejo de los fluidos fuera de las especificaciones requeridas por los sistemas de medición.

Para garantizar una medición exacta de los volúmenes y caudales con los sistemas instalados en la actualidad, es necesario asegurar que los fluidos se encuentran en fase líquida por su paso a través de los medidores. Lo anterior implica un conocimiento preciso de las condiciones termodinámicas del fluido en el punto de medición.

Con el propósito de conocer las condiciones de los fluidos transportados se realizó un levantamiento de información en todos los puntos de medición, de análisis de laboratorio y de condiciones operativas con la instrumentación de campo. Como resultado de los análisis realizados se identificaron los requerimientos necesarios para garantizar el buen funcionamiento de los sistemas de medición volumétricos y las modificaciones recomendadas en el proceso de transporte que permitan garantizar el manejo apropiado de los fluidos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio termodinámico y de fluidos para el aseguramiento de la condición del producto en fase líquida en los sistemas de medición dinámica de recibo y entrega de GLP de la refinería de Barrancabermeja a las condiciones actuales de operación en los puntos de medición y proponer las condiciones operativas mínimas para asegurar la correcta contabilización evitando la presencia de fase vapor y líquido en los medidores.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Consolidar la información de las condiciones termodinámicas actuales de las corrientes en el punto de medición y realizar un cálculo para determinar la presencia de fases líquida y vapor a las condiciones reales promedio o típicas de las distintas corrientes de GLP.

Determinar las presiones y temperaturas de operación en los sistemas de medición dinámica para asegurar la condición de fase líquida a la llegada de estos.

Plantear las soluciones operativas o de ingeniería apropiadas para asegurar la medición de las corrientes de GLP.

1. MARCO TEÓRICO

Para el estudio termodinámico de las corrientes de recibo y entrega de la estación de almacenamiento de GLP se utiliza una hoja de cálculo desarrollada en EXCEL® basada en la teoría de ecuaciones cúbicas de estado.

1.1 ECUACIONES DE ESTADO

Las ecuaciones cúbicas de estado han encontrado una amplia aceptación como una herramienta que permite de una manera conveniente y flexible el cálculo del comportamiento de las fases de una mezcla multicomponente como es el GLP. Se usan para correlacionar datos PVT y calcular diferentes propiedades físicas y termodinámicas de sistemas de hidrocarburos en un amplio intervalo de valores de presión y temperatura. Con la ayuda de los computadores, tales ecuaciones tienen un uso y una aplicación cada vez mayores.

El análisis de las ecuaciones de estado que se presenta a continuación tiene como objetivo observar los antecedentes de las ecuación aplicadas (Soave-Redlich-Kwong) en el software utilizado; así mismo se muestra la deducción de los coeficientes de fugacidad necesarios para el cálculo de la constante de equilibrio, como se verá más adelante.

1.1.1 Ecuación de Van Der Waals¹

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad 1$$

¹ VAN DER VAALS, J. Doctoral dissertation, Leiden Holand 1873.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad 2$$

P: Presión

T: Temperatura

V: Volumen

R: Constante universal de los gases

Por definición $Z=PV/RT$, así que puede escribirse:

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{b}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad 3$$

Donde:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad 4$$

$$b = \frac{RT_c^2}{8P_c} \quad 5$$

$$R = \frac{8P_cV_c}{3T_c} \quad 6$$

P_c : Presión crítica

T_c : Temperatura crítica

V_c : Volumen crítico

Reemplazando las ecuaciones 2 a 6 en la ecuación 1 y expresándola en términos de condiciones reducidas se obtiene:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(V_r - 1) = 8T_r \quad 7$$

P_r : Presión reducida (P/P_c)

T_r : Temperatura reducida (T/T_c)

V_r : Volumen reducido (V/V_c)

La ecuación de Van der Waals se puede expresar como una ecuación cúbica con dos constantes y expresada en función de Z así:

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad 8$$

Donde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad 9$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad 10$$

1.1.2 Ecuación de Redlich-Kwong (R-K)². Esta ecuación también posee dos constantes y pueden determinarse a partir de la presión y temperatura crítica de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad 11$$

Donde:

$$a = \left(0.42748 \frac{RT_c^2}{P_c}\right) \alpha \quad 12$$

² REDLICH, O. and KWONG, J. En: Chemical Review. Vol. 44, 1949; p. 233.

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad 13$$

$$\alpha = T_r^{-0.5} \quad 14$$

Reemplazando V en la ecuación 11 por ZRT/P y reordenando se obtiene:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad 15$$

Donde:

$$A = \frac{aP}{RT^2} \quad 16$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad 17$$

1.1.3 Ecuación de Soave - Redlich - Kwong (SRK)³. Adicionalmente al desarrollo realizado por Redlich – Kwong, Soave definió el parámetro α como una función de la temperatura reducida (T_r) y el factor acéntrico (ω).

$$\alpha^{0.5} = 1 + m \left(-T_r^{0.5} \right) \quad 18$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad 19$$

³ SOAVE, G. Equilibrium constants from a modify Redlich-Kwong Equation of State. En: Chemical Engineering Science. Vol. 27, 1972; p. 1197-1203.

1.1.4 Reglas de Mezcla y Coeficientes de Fugacidad⁴. Para una mezcla multicomponente las constantes a y b de las ecuaciones 12,13, están dadas por las siguientes reglas:

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad 20$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \left(\frac{a_i a_j}{z} \right)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad 21$$

donde x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida y k_{ij} es el coeficiente de interacción binaria, determinado empíricamente caracterizando el binario formado por el componente i y el componente j . Para la fase vapor las ecuaciones 20 y 21 deben expresarse en términos de y_i , fracción molar del componente i en esta fase.

Los cálculos del equilibrio líquido vapor (VLE) con una ecuación de estado están basados en el equilibrio del potencial químico expresados en términos de una propiedad llamada fugacidad (f), donde f_G es la fugacidad del gas y f_L es la fugacidad de líquido, en los cuales tiene que cumplirse la condición de equilibrio de fugacidades.

Para sustancias puras donde $f_G = f_L$:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \Phi = Z - 1 - \ln \left(\frac{Z - B}{Z} \right) - \left(\frac{A}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad 22$$

donde Z es Z_L para la fase líquida y Z_G para la fase de gas, los cuales se obtienen de la solución de la ecuación cúbica No. 15 para SRK. Esta debe plantearse tanto

⁴ EDMISTER, W. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol.I. Houston: Gulf Publishing Co., 1984. p. 60-61.

para la fase vapor como para la fase líquida utilizando las fracciones molares respectivas y_i y x_i . La raíz mayor de la solución de la ecuación para la fase vapor es Z_G y la raíz menor de la solución de la ecuación para la fase líquida es Z_L .

Para mezclas el coeficiente de fugacidad se define:

$$\ln \Phi_i = -\ln \left(\frac{Z - B}{Z} \right) + (Z - 1) B'_i - \left(\frac{A}{B} \right) \left[\frac{A'_i - B'_i}{Z} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad 23$$

A y B son calculadas con a y b para las fases líquida y gas usando la composición de cada fase y:

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \quad (\text{para líquido y gas}) \quad 24$$

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j^N x_j a_j^{0.5} (-k_{ij}) \right] \quad (\text{para líquido}) \quad 25$$

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j^N y_j a_j^{0.5} (-k_{ij}) \right] \quad (\text{para gas}) \quad 26$$

y_i = Fracción molar del componente i en el vapor

x_i = Fracción molar del componente i en líquido

Los coeficientes de interacción binaria k_{ij} para no hidrocarburos-hidrocarburos pueden ser determinados usando los valores tabulados por Nagy y Shirkovskiy⁵, para sistemas hidrocarburo-hidrocarburo se obtienen a partir de la correlación de Chuch-Prausnitz⁶.

⁵ NAGY, Z. and SHIRKOVSKIE, A. mathematical simulation of natural gas condensation processes using the Peng-Robinson Equation of State. En: Journal of Petroleum Technology. SPE paper 10982. New Orleans. 1982.

⁶ CHUCH, P. and PRAUSNITZ, J. Vapor-Liquid equilibrium at high pressures: Calculation of partial molar-volume in non polar liquid mixtures. En: AIChEJ. Vol. 13, 1967; p. 1099-1113.

1.2 CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Como parte del desarrollo de la monografía se utilizó un programa en Excel® (K-Values) para el cálculo de constantes de equilibrio, con el fin de determinar la aparición de dos fases de las corrientes de GLP medidas y las condiciones de presión y temperatura apropiadas para mantener el GLP en fase líquida y de esa manera asegurar la medición de las corrientes.

La expresión más simple para calcular valores de K se obtiene de la ley de Raoult:

$$K_{iRAOULT} = \frac{P_i^s}{P} \quad 27$$

P_i^s : Presión de vapor del componente i.

La ecuación 27 es la base de un método desarrollado por Edmister⁷ para la obtención de constantes de equilibrio, el cual es utilizado en el programa adicionalmente al cálculo realizado con los coeficientes de fugacidad determinados por las ecuaciones de SRK.

A continuación se presenta la deducción de la constante de equilibrio como una función de los coeficientes de fugacidad de las fases líquido y vapor del sistema⁸.

La constante de equilibrio se define como una relación de las composiciones de las fases vapor y líquido:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad 28$$

Teniendo en cuenta que en el equilibrio la fugacidad del componente i en la fase líquida de la mezcla (f_i^L) es igual a la fugacidad en la fase vapor (f_i^V):

⁷ EDMISTER, W. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol.II. Houston: Gulf Publishing Co., 1961. p. 101-105

⁸ EDMISTER, W. Op. cit., p. 194-199.

$$f_i^L = f_i^V \quad 29$$

Se puede obtener una expresión más rigurosa para el cálculo, combinando las ecuaciones 28 y 29:

$$K_i = \frac{f_i^L / x_i}{f_i^V / y_i} \quad 30$$

Al multiplicar la ecuación 30 por P/P resulta:

$$K_i = \frac{f_i^L / x_i P}{f_i^V / y_i P} \quad 31$$

Según la definición de coeficiente de fugacidad se obtiene:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V}$$

32

Φ_i^L = Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida

Φ_i^V = Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor

Estos son calculados como se describe en la ecuación 23.

Considerando que es necesario conocer los valores de x_i y y_i en el equilibrio para el cálculo de los coeficientes de fugacidad, estos deben determinarse a partir de un balance de masa aplicado al sistema tanto global como por componente:

$$F = L + V \quad 33$$

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad 34$$

Donde:

F = Flujo molar de alimentación

V = Flujo molar de vapor

L = Flujo molar de líquido

z_i = Fracción molar del componente i en F

y_i = Fracción molar del componente i en V

x_i = Fracción molar del componente i en L

Combinando las ecuaciones 28,33 y 34 se obtiene:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{L}(K_i - 1)} \quad 35$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \frac{V}{L}(K_i - 1)} \quad 36$$

Como se observa en las ecuaciones 35 y 36, el cálculo de los valores de x_i y y_i es función de K_i , por lo tanto es necesario realizar un proceso iterativo

2. DESARROLLO DEL PROGRAMA K-VALUES

Inicialmente se crea una base de datos para varias sustancias que reúne las siguientes propiedades: temperatura, presión y volumen crítico, factor acéntrico y peso molecular. (Hoja de cálculo – Propiedades –)

El modelo se desarrolla en base a las ecuaciones de estado de SRK ⁹ (Hoja de cálculo – k-VALUES SRK), el cual calcula inicialmente la presión de saturación para cada componente a T y las constantes de equilibrio de Raoult por medio de la ecuación 27. En este procedimiento el cálculo de la constante de equilibrio real y la relación V/F es iterativo, por lo cual a partir de los valores de K_{Raoult} y un estimativo inicial de V/F se obtiene la composición de las fases líquido y vapor por medio de las ecuaciones 35 y 36 para la primera iteración. Este cálculo se realiza mediante una Macro de Microsoft Excel® asignada a los botones Inicio V/F = 0.5 e Inicio V/F = 1.

Con los valores de x_i y y_i se calculan los coeficientes de fugacidad de las fases líquido y vapor por medio de la ecuación 23, para luego determinar los nuevos valores de K_i a través de la ecuación 32. Por medio del método de Newton - Raphson¹⁰ se obtiene un nuevo valor de V/F a partir de los últimos valores calculados de K_i . Con estos resultados se calculan nuevamente x_i y y_i , continuando la iteración hasta que la diferencia entre los valores calculados de K_i y V/F sea menor de 10^{-5} respecto a los valores inmediatamente anteriores, dada por las funciones $f(K)$ y $f(V/F)$. Este cálculo se realiza mediante una Macro de Microsoft Excel® asignada a los botones K (20 Iteraciones) y K (1 Iteración). Así,

⁹ EDMISTER, W. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Op. cit. p. 60-61.

¹⁰ Ibid., p. 194-199

finalmente se obtienen los valores finales de la composición de la fase líquido y vapor de la mezcla.

2.1 FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA K-VALUES

Datos de entrada: Escoger en la lista combinada las sustancias de la mezcla (máximo 18). En la figura 1 se observa un ejemplo

Figura 1. Selección lista combinada de sustancias programa k-Values.

Nitrogeno	▼
Dióxido de carbono	▼
Metano	▼
Etano	▼
Propano	▼
i-Butano	▼
n-Butano	▼
i-Pentano	▼
n-Pentano	▼
n-Hexano	▼
Benceno	▼
n-Heptano	▼
Tolueno	▼
n-Octano	▼
n-Nonano	▼
n-Decano	▼
n-Undecano	▼
n-Dodecano	▼

Ingresar los valores de temperatura T ($^{\circ}\text{F}$), presión P (psi) y una base de cálculo para el flujo de alimentación F (lb-mol/h). En la tabla 2 se observa un ejemplo.

Tabla 1. Datos de entrada F, T, P para el programa K-Values.

F(lb-mol/h) =	1000
T (°F) =	100
P (psi) =	180

Ingresar la composición de la corriente z_i En la tabla 2 se observa un ejemplo.

Tabla 2. Datos de entrada de composición para el programa K-Values.

COMPUESTO	z_i
Nitrógeno	0,0000
Dióxido de carbono	0,0000
Metano	0,0000
Etano	0,1036
Propano	0,6983
i-Butano	0,1040
n-Butano	0,0939
i-Pentano	0,0001
n-Pentano	0,0000
n-Hexano	0,0000
Benceno	0,0000
n-Heptano	0,0000
Tolueno	0,0000
n-Octano	0,0000
n-Nonano	0,0000
n-Decano	0,0000
n-Undecano	0,0000
n-Dodecano	0,0000

Cuando la corriente de entrada tenga menos de 18 componentes se selecciona cualquier compuesto y se introduce el valor de cero (0) en la casilla respectiva de Z_i .

Para iniciar el programa oprimir el botón Inicio V/F = 0.5 ó Inicio V/F = 1 (Si el programa no converge con Inicio V/F = 0.5 se debe utilizar Inicio V/F = 1 de modo que se asegure la convergencia).



Oprimir el botón K (20 Iteraciones) ó K (1 Iteración) hasta que $f(V/F)$ y $f(K)$ sean menores que 10^{-5} . (La selección del botón depende del usuario).



Tabla 3. Cantidades de vapor y líquido calculados por SRK

	SRK
V/F final =	0,4212
V final (lb-mol/h) =	421,23
L final (lb-mol/h) =	578,77

Cálculo de la fase de la mezcla a T y P (líquido, vapor, ó mezcla líquido vapor). En la tabla 4 se observan los resultados para el ejemplo propuesto.

Tabla 4. Fase de la mezcla calculada a T y P por el modelo de SRK

DP	0
BP	0
2 FASES	3

En la figura 2 se presenta la interfaz del programa K-Values.

Figura 2. Interfaz del programa K – Values.

Microsoft Excel - Programa K-Values.xls

Archivo Edición Ver Insertar Formato Herramientas Datos Ventana ?

80% Arial 8

Esciba una pregunta

A1 SUSTANCIAS

SUSTANCIA	$f_{g,0}^{(0)}$	z_0	PM (lb/lbmol)	ω	T_c (R)	P_c (psi)	T_r	P_r	K iteracion	β_{cs}	β_{cs}
Nitrogeno	102.2	0.0051	28.014	0.0395	227.30	493.00	1.6918	0.4067	25.36675	0.0055	0.0002
Dióxido de carbono	1051.2	0.0526	44.01	0.225	547.60	1070.30	0.7852	0.1868	0.94021	0.0523	0.0057
Metano	10721.6	0.7261	16.043	0.016	343.10	687.80	1.2533	0.2395	7.09595	0.7320	0.1102
Etano	2326	0.182	30.07	0.0908	543.80	707.80	0.7821	0.2826	0.73630	0.1135	0.1541
Propano	1052.6	0.0526	44.097	0.1454	685.70	616.30	0.6459	0.3245	0.4190	0.0372	0.2625
n-Butano	219.6	0.010	58.123	0.1756	734.70	523.10	0.5853	0.3780	0.04460	0.0645	0.1001
n-Butano	297.6	0.044	58.123	0.1928	765.40	559.70	0.5638	0.3632	0.02770	0.0942	0.1529
i-Pentano	30.8	0.0045	72.15	0.2273	828.80	490.40	0.5188	0.4078	0.00820	0.0005	0.0538
n-Pentano	65	0.0033	72.15	0.251	845.40	488.60	0.5086	0.4093	0.00552	0.0002	0.0443
n-Hexano	44.8	0.0022	98.177	0.2357	912.40	436.90	0.4709	0.4578	0.00122	2.8E-08	3.2E-02
Benceno	3	0.0002	78.114	0.21	1011.90	710.40	0.4248	0.2815	0.00114	2.5E-06	2.2E-03
n-Heptano	17.6	0.0009	100.204	0.3506	972.50	396.80	0.4422	0.5040	0.00026	3.3E-06	1.3E-02
Tolueno	2.4	0.0001	92.141	0.2568	1065.30	595.90	0.4036	0.3356	0.00024	4.8E-07	1.8E-03
n-Octano	12.2	0.0006	114.231	0.3976	1023.90	360.60	0.4200	0.5546	0.00006	5.2E-07	8.3E-03
n-Heptano	2.6	0.0001	128.268	0.4437	1070.40	332.00	0.4017	0.6024	0.00001	2.6E-08	1.9E-03
Tolueno	0.9	0.0000	142.285	0.4902	1111.80	304.00	0.3968	0.6579	0.00000	1.8E-09	5.9E-04
n-Decano	0	0.0000	156.312	0.5349	1145.70	265.00	0.3740	0.7018	0.00000	0	0
n-Dodecano	0	0.0000	170.338	0.5822	1184.90	224.00	0.3629	0.7576	0.00000	0	0

Para iniciar optimir este boton

Inicio V/F =

Inicio V/F = 1

K (20 Iteraciones)

Optimr K hasta que $f(wf)$ y $f(k) < 10^{-5}$

K (1 Iteración)

Zv = 0.908293

Zl = 0.052884

(V/F) = 0

(K) = 0

CÁLCULO DE CONTENIDO DE AGUA Método de fugacidades PR

$P_{total} = \sum P_i^{(k)}$ (psi) = 0.034682

$\phi_{total} = P_{total} / P^s$ = 0.999950

$\phi_{total} = 0.903667$

V (lb/MMCF) = 3.111977

	Nitrogeno	Dióxido de carbono	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano	i-Pentano	n-Pentano	n-Hexano	Benceno	n-Heptano	Tolueno	n-Octano	n-Nonano	n-Decano	n-Undecano	n-Dodecano
# Vapor	1.004	0.858	0.944	0.825	0.736	0.671	0.657	0.597	0.584	0.520	0.570	0.462	0.506	0.410	0.365	0.322	0.286	0.255
# Líquido	25.470	0.814	6.896	0.608	0.104	0.030	0.018	0.005	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K iteracion	25.367	0.940	7.096	0.737	0.142	0.045	0.028	0.008	0.006	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K PR	25.367	0.940	7.096	0.737	0.142	0.045	0.028	0.008	0.006	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

V/F inicial = 0.93172338 V/F final = 0.9317

V inicial = 18634.25876 V final (lb-mol/h) = 18634.25876

L inicial = 1365.741237 L final (lb-mol/h) = 1365.741237

Propiedades / k-VALUES EDMISTER / k-VALUES SRK / k-VALUES PR

Inicio Programa K-Values.xls

NUM 02:44 p.m.

3. ANÁLISIS A LAS CONDICIONES TERMODINÁMICAS ACTUALES EN LOS PUNTOS DE MEDICIÓN

Para la comprobación del estado del fluido en cada uno de los sistemas de medición se utilizará el programa descrito anteriormente para el cálculo del equilibrio líquido – vapor de una mezcla multicomponente de hidrocarburos con el objetivo de determinar la presencia de dos fases en las condiciones actuales de cada sistema y en caso de ser así cuales deberían ser las condiciones mínimas para asegurar la presencia de una sola fase en el medidor. El programa está compuesto por un modelo no ideal a partir de ecuaciones de estado (SRK).

Para corroborar cuales de las corrientes actuales presentan flujo en dos fases en el punto de medición se tomaran los valores reportados de cromatografías del último mes y se simularán en dos escenarios, el primero con un valor promedio de los análisis realizados en laboratorio durante este periodo, a presión y temperaturas promedio y el segundo con la cromatografía con mayor porcentaje de contenido de livianos o componentes con mayor presión de vapor, a la mayor temperatura y presión más baja registrados durante el periodo para simular la condición más crítica en la que se pueda presentar presencia de dos fases y problemas en la medición.

Teniendo en cuenta que los cálculos de presión de vapor se realizan con modelos matemáticos, el resultado obtenido tendrá un margen de seguridad adicional del 10%.

Los medidores que actualmente se encuentran en operación son:

- FT- 31601 Anillo Refinería - Recibo GLP (proviene de las unidades de craqueo catalítico Orthoflow y UOP I)

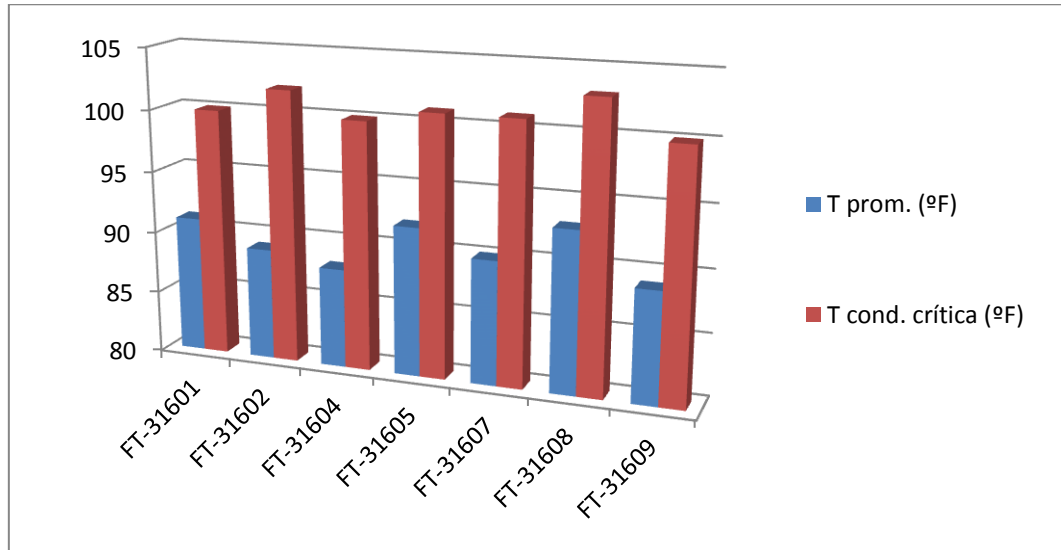
- FT- 31602 Anillo NURC - Recibo GLP (proviene de las unidad de craqueo catalítico UOP II)
- FT- 31604 Provincia y Payoa - Recibo Propano (proviene de los campos de Provincia y Payoa)
- FT- 31605 Centro - Recibo GLP (proviene del campo del Centro)
- FT- 31607 Provincia y Payoa - Recibo Butano (proviene de los campos de Provincia y Payoa)
- FT- 31608 DOL- Despacho GLP (Entrega al interior del país)
- FT- 31609 Alquiler - Despacho Butanos (Entrega a planta en refinería)

En la siguiente tabla y gráfica presentan los valores de temperatura promedio y críticas presentadas en cada medidor.

Tabla 5. Temperaturas promedio y críticas en medidores de la estación de almacenamiento de GLP

Medidor	T prom. (°F)	T cond. crítica (°F)
FT-31601	91	100
FT-31602	89	102
FT-31604	88	100
FT-31605	92	101
FT-31607	90	101
FT-31608	93	103
FT-31609	89	100

Gráfica 1. Temperaturas promedio y críticas en medidores de la estación de almacenamiento de GLP

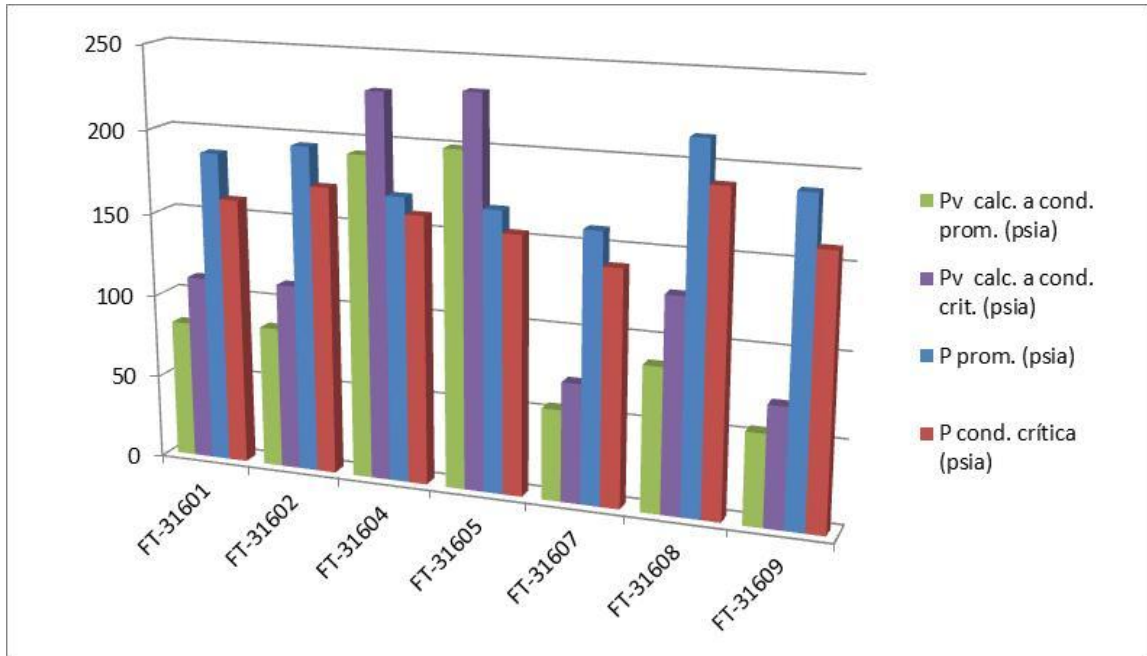


Los valores de las presiones promedio y las presiones más bajas registradas en los medidores, así como las presiones de vapor calculadas a las temperaturas y composiciones promedio y a las condiciones críticas (temperatura mas alta y composición mas liviana) y la fase en la que se encuentra el GLP de acuerdo a estos resultados se presentan en la tabla 6 y en la gráfica 1.

Tabla 6. Presiones reales promedio y críticas, presiones de vapor calculadas en condiciones promedio y críticas y fase del GLP en los medidores

Medidor	P prom. (psia)	P cond. crítica (psia)	Pv calc. a cond. prom. (psia)	Pv calc. a cond. crit. (psia)	Fase a cond. prom.	Fase a cond. crit.
FT-31601	187	160	83	111	Líquida	Líquida
FT-31602	195	172	85	112	Líquida	Líquida
FT-31604	170	160	193	229	Líquido - Vapor	Vapor
FT-31605	167	154	200	232	Líquido - Vapor	Líquido - Vapor
FT-31607	160	140	55	71	Líquida	Líquida
FT-31608	215	190	86	128	Líquida	Líquida
FT-31609	190	160	55	71	Líquida	Líquida

Grafico 2. Presiones reales promedio y críticas, presiones de vapor calculadas en condiciones promedio y críticas



Las cromatografías se realizaron siguiendo la norma internacional ASTM D 2163 del 2008 - MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA EL ANÁLISIS DE GASES LICUADOS DEL PETRÓLEO (GLP) Y CONCENTRADOS DE PROPENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES (Ver anexo 1). En la tabla 7 se presentan los promedios de las cromatografías de las muestras tomadas en cada medidor y la cromatografía crítica de cada uno (mayor cantidad de compuestos livianos) así como el límite de detección y la incertidumbre del análisis de cada componente. Los valores reportados como cero (0) corresponden a resultados menores al límite de detección del método.

Tabla 7. Promedios de cromatografías y cromatografía crítica de cada medidor, límite de detección e incertidumbre

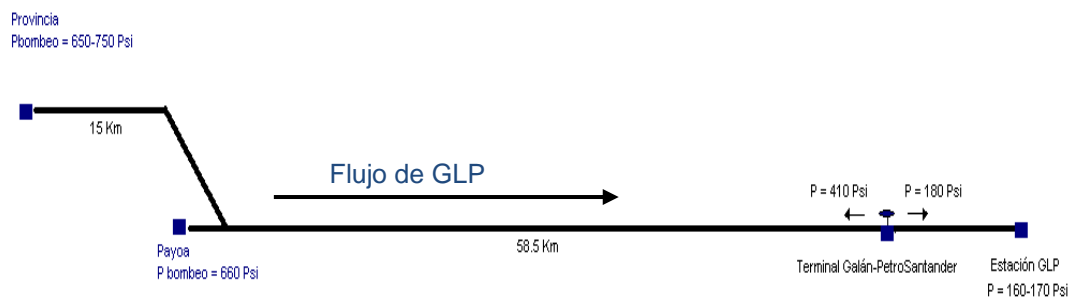
Medidores	FT- 31601		FT- 31602		FT- 31604		FT- 31605		FT- 31607		FT- 31608		FT- 31609		Límite de detección	Incertidumbre
	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%mol promedio	%mol crítico	%	%
METANO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.0014
ETANO	0.08	0.495	0	0	2.691	4.791	7.572	10.363	0	0	0.173	0.518	0	0	0.01	0.0009
ETILENO	0	0.087	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.01	0.0018
PROPANO	9.864	10.132	8.558	11.289	97.308	95.176	75.165	69.833	0	2.939	9	11.722	0	2.939	0.01	0.0731
PROPILENO	8.408	16.432	13.944	16.93	0	0	0	0	0	0	9.017	21.214	0	0	0.01	0.0854
ISO-BUTANO	21.924	17.647	16.587	14.024	0	0.018	9.281	10.396	26.184	35.923	21.846	16.985	26.184	35.923	0.01	0.0043
N-BUTANO	17.442	11.843	20.706	20.279	0	0.012	7.936	9.394	73.355	59.876	14.779	9.581	73.355	59.876	0.01	0.0071
TRANS-2-BUTENO	10.884	11.105	11.447	10.514	0	0	0	0	0.066	0.356	10.812	9.302	0.066	0.356	0.01	0.0036
1-BUTENO	9.276	9.364	8.002	7.445	0	0	0	0	0.011	0.142	10.321	9.403	0.011	0.142	0.01	0.0057
ISO-BUTILENO	13.664	14.28	10.825	10.668	0	0	0	0	0	0	16.542	15.088	0	0	0.01	0.0025
CIS-2-BUTENO	7.271	7.524	8.017	7.495	0	0	0	0	0	0	6.826	5.392	0	0	0.01	0.0195
1,3 BUTADIENO	0.302	0.367	0.297	0.422	0	0	0	0	0	0	0.363	0.411	0	0	0.01	0.0132
C5 Y MAS PESADOS	0.88	0.724	1.608	0.925	0	0	0	0	0.044	0	0.313	0.358	0.044	0	0.01	0.0048

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que los medidores con condiciones operacionales en los que se encuentra el producto en 2 fases (líquido – vapor) o en fase vapor son los FT- 31604 Provincia y Payoa - Recibo Propano y FT- 31605 Centro - Recibo GLP. Los resultados obtenidos concuerdan con lo observado en los registros de medición en la estación de almacenamiento de GLP.

4. ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE RECIBO Y ENTREGA CON PRODUCTO FUERA DE LAS CONDICIONES DE MEDICIÓN

El sistema de recibo de Propano de los campos de producción de Provincia – Payoa y de recibo del campo de producción del Centro son muy similares, realizan los bombeos desde los campos a presiones de 600 a 700 psia, en una terminal intermedia por medio de una válvula de control de presión (PCV por sus siglas en inglés) se da una caída de presión de 410 psia a aproximadamente 180 psia y de este punto a la entrada de la Estación de almacenamiento de GLP se da una caída de presión de 10 a 20 psi para registrar valores entre 160 y 170 psia, con los cuales se realizó el cálculo correspondiente y se corroboró la presencia de dos fases. A continuación se presenta un gráfico de la descripción del sistema Provincia – Payoa

Figura 3. Descripción del sistema de recibo Provincia - Payoa

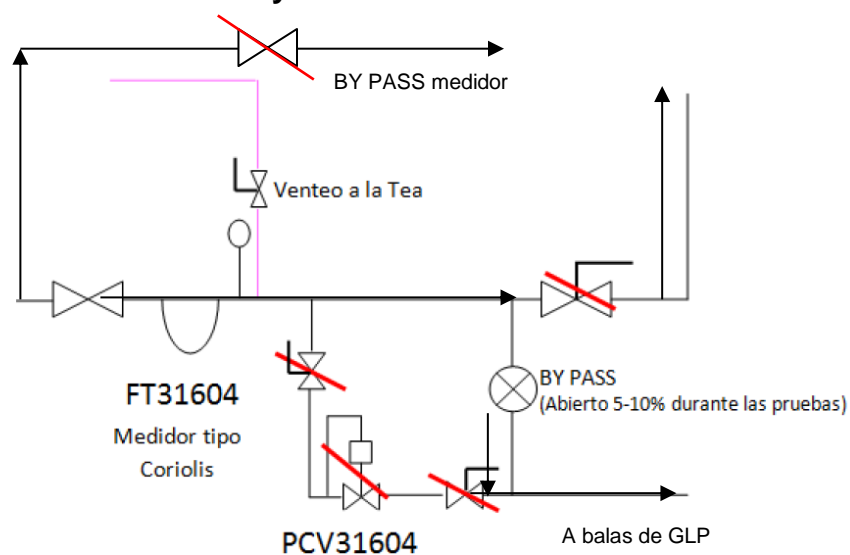


Adicionalmente después de los medidores de flujo en la estación de GLP todos los sistemas cuentan también con su propia PCV, al medidor FT- 31604 Provincia y Payoa le corresponde la PCV 31604 y al medidor FT- 31605 Centro le corresponde la PCV 31605, las cuales tienen un set point de 95 psia y pueden

llevarse hasta un máximo de 150 psia por diseño, valores menores a la presión de vapor de los productos recibidos en estos sistemas.

Para confirmar la posibilidad de llevar este sistema a las condiciones apropiadas de medición, se realizó una prueba en la que se disminuyó el set point de la PCV ubicada en el Terminal Galán de PetroSantander, con lo cual se incrementaría la presión aguas arriba de esta para obtener el propano en fase líquida hasta la estación de GLP y adicionalmente para evitar el depresionamiento por la PCV 31604, se cerró este sistema y se controló la presión abriendo lo mínimo necesario un by-pass como se muestra a continuación en la figura 4 (las líneas rojas significan el cierre de la válvula):

Figura 4. Sistema FT 31604 y PCV 31604



Los resultados de la prueba realizada fueron los siguientes:

Tabla 8. Prueba de bombeo Provincia – Payoa a estación de GLP de la refinería de Barrancabermeja

HORA	Estación de PetroSantander Galán		Nueva estación de GLP	
	P. Válvula de control (Psia)	P. aguas abajo válvula de control (Psia)	P. (psia)	FLUJO (bph)
14:30	390	140	96,3	0
14:40	350	148	105,5	0
14:50	290	152	136,5	0
15:00	260	160	145,8	0
15:10	260	174	201,4	0
15:20	260	192	207,8	111
15:30	260	210	207,4	111
15:40	260	220	206,7	110
15:50	260	220	203,9	108
16:00	260	220	148,1	0

Con esta prueba se puede concluir que el medidor FT 31604 funciona de forma correcta cuando el producto se encuentra en fase líquida, ya que de acuerdo a la hoja de datos del medidor cuando el producto se encuentra en presencia de vapor este no va registrar medida.

Para asegurar un incremento de presión mayor al de la presión de vapor de los propanos de Provincia y Payoa y del GLP del Centro en la estación de GLP, es necesario incrementar los set point de las PCV-31604 y PCV 31605.

Para garantizar la fase líquida de los fluidos a lo largo del tren de medición, se recomienda que el valor del set point de la PCV sea igual a:

$$\mathbf{P \text{ set point} = 1.25 P_v + 10 \text{ psi}} \quad (37)$$

Set point PCV 31604 Payoa - Provincia = 297 psia (a 100°F)

Set point PCV 31605 Centro = 305 psia (a 100°F)

Este set point operaría de forma fija debido a que no se cuenta con un sistema de control que pueda variar en función de la presión de vapor, sin embargo se espera que con los factores de seguridad incluidos tanto para el resultado de ecuaciones de estado como en la fórmula anterior y a que los cálculos se realizaron con la condición mas crítica el producto siempre este en fase líquida a las presiones escogidas.

Debido a que las válvulas actuales PCV 31604 y PCV 31605 por diseño solo se pueden calibrar para que controlen la presión del sistema en un set point de 150 psia, para asegurar las condiciones del fluido en fase líquida sería necesario realizar un cambio por unas válvulas con las que se que se pueda asegurar el control de presión en 297 psia para el sistema de Payoa – Provincia y en 305 psia para el sistema del Centro. El sistema aguas abajo de las PCV 31604 y 3165 maneja un ANSI 300 el cual corresponde a una presión de hasta 740 psig de - 20°F a 100°F, por lo cual las nuevas presiones a controlar estarían dentro del valor permitido, sin embargo es necesaria una verificación de la integridad de las tuberías y accesorios con los estándares manejados por ECOPETROL S.A. correspondiente a las normas ASME B16.5 -2009 para bridas y válvulas y a la ASME B 31.3-2009 para tuberías.

5. CONCLUSIONES

- ✓ Se realizó un estudio termodinámico y de fluidos a las condiciones actuales de operación en los puntos de medición, identificando que 2 de las corrientes recibidas (Provincia – Payoa y el Centro) se encontraban en dos fases y que las demás corrientes de recibo y de entrega de la estación de almacenamiento de GLP se encuentran en condiciones de fase líquida todo el tiempo.
- ✓ Se desarrolló el programa K-Values que permitió realizar los cálculos de la fase en que se encontraban las corrientes a las condiciones promedio y críticas de composición, presión y temperatura, así como determinar las presiones de vapor de cada corriente, teniendo en cuenta la posible desviación en la exactitud de las ecuaciones de estado utilizadas para los productos y mezclas utilizadas se aumentó con un factor de seguridad del 10% las presiones de vapor obtenidas para asegurar el resultado.
- ✓ Se determinaron las presiones de operación necesarias en los sistemas de Provincia – Payoa y el Centro que aseguran la condición de fase líquida a la llegada de estos. El set point de la PCV 31604 Payoa - Provincia debe ser de 297 psia (a 100°F) y el set point de la PCV 31605 Centro debe ser de 305 psia.
- ✓ Se plantea la necesidad del cambio de las PCV 31604 y 31605 y el aseguramiento de una presión mínima de 220 psia después de la PCV de la estación Galán de Petrosantander para asegurar la medición de las corrientes de GLP.

- ✓ Se confirmó con la prueba realizada que la medición dinámica en los sistemas de Provincia – Payoa y el Centro en la estación de GLP no era debida a fallas en los medidores de flujo másico tipo Coriolis sino principalmente a las condiciones del fluido.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar la compra e instalación de las nuevas válvulas PCV 31604 y 31605 para asegurar las condiciones mínimas de medición en los FT – 31604 y FT - 31605.
- ✓ Asegurar con el personal de Provincia-Payoa y el Centro la entrega del producto a la presión requerida para la operación de las nuevas válvulas a instalar.

BIBLIOGRAFÍA

EDMISTER, W. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol.I. Houston: Gulf Publishing Co., 1984. p. 60-61.

GARCÍA, Iván. Introducción al equilibrio termodinámico y de fases. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 1998. p.161-197.

PENG, D. and ROBINSON, D. A new two-constant Equation of State. En: Ind. Eng. Chem. Fun. Vol. 15, No.1 (1976); p. 59-64.

REDLICH, O. and KWONG, J. En: Chemical Review. Vol. 44, 1949; p. 233.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modify Redlich-Kwong Equation of State. En: Chemical Engineering Science. Vol. 27, 1972; p. 1197-1203.

ANEXOS

ANEXO A - ASTM D 2163 del 2008 - MÉTODO DE ENSAYO ESTÁNDAR PARA EL ANÁLISIS DE GASES LICUADOS DEL PETRÓLEO (GLP) Y CONCENTRADOS DE PROPENO POR CROMATOGRAFÍA DE GASES



Designation: D 2163 – 07

An American National Standard

Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography¹

This standard is issued under the fixed designation D 2163; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the quantitative determination of individual hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and mixtures of propane and propene, excluding high-purity propene in the range of C₁ to C₅. Component concentrations are determined in the range of 0.01 to 100 volume percent.

1.2 This test method does not fully determine hydrocarbons heavier than C₅ and non-hydrocarbon materials, and additional tests may be necessary to fully characterize an LPG sample.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D 1265 Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method

D 1835 Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases

D 2421 Practice for Interconversion of Analysis of C₅ and Lighter Hydrocarbons to Gas-Volume, Liquid-Volume, or Mass Basis

D 2598 Practice for Calculation of Certain Physical Properties of Liquefied Petroleum (LP) Gases from Compositional Analysis

D 3700 Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder

D 6729 Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography

E 355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships

E 594 Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography

E 1510 Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs

2.2 *Canadian General Standards Board Publications:*³

CAN/CGSB 3.0 No. 14.3 Standard Test Method for the Identification of Hydrocarbon Components in Automotive Gasoline Using Gas Chromatography

2.3 *Gas Processors Association:*⁴

GPA Std 2145-03 for hexane

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 Additional terminology related to the practice of gas chromatography can be found in Practice E 355.

3.1.2 *liquefied petroleum gas (LPG), n*—hydrocarbon gases that can be stored or handled in the liquid phase through compression or refrigeration, or both.

3.1.2.1 *Discussion*—LPG's generally consist of C₃ and C₄ alkanes and alkenes or mixtures thereof and containing less than 10 volume percent of higher carbon number material. Vapor pressure does not normally exceed 2000 kPa at 40°C.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *propane/propene mixtures, n*—mixtures primarily composed of propane and propene where one of these components is usually in the concentration range of 30 to 85 mass % with the other comprising the majority of the remainder. "Commercial Propane in Specification D 1835 is typically this sort of product mixture.

3.2.1.1 *Discussion*—Other components may be present, usually at less than 10 mass %.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.D0.03 on Propylene.

Current edition approved Dec. 1, 2007. Published February 2008. Originally approved in 1963. Last previous edition approved in 1996 as D 2163–91(1996) which was withdrawn December 2004 and reinstated in December 2007.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from CGSB, Canadian General Standards Board, Gatineau, Canada K1A 1G6. Visit the CGSB website, www.pwgsc.gc.ca/egsb/

⁴ Available from Gas Processors Association (GPA), 6526 E. 60th St., Tulsa, OK 74145, <http://www.gasprocessors.com>.

4. Summary of Test Method

4.1 An LPG sample is analyzed via either liquid or gas sampling valves by gas chromatography and compared to corresponding components separated under identical operating conditions from a reference standard mixture of known composition or from use of pure hydrocarbons. The chromatogram of the sample is interpreted by comparing peak retention times and areas with those obtained for the reference standard mixture or pure hydrocarbons.

5. Significance and Use

5.1 The hydrocarbon component distribution of liquefied petroleum gases and propene mixtures is often required for end-use sale of this material. Applications such as chemical feed stocks or fuel require precise compositional data to ensure uniform quality. Trace amounts of some hydrocarbon impurities in these materials can have adverse effects on their use and processing.

5.2 The component distribution data of liquefied petroleum gases and propene mixtures can be used to calculate physical properties such as relative density, vapor pressure, and motor octane (see Practice D 2598). Precision and accuracy of compositional data are extremely important when these data are used to calculate various properties of these petroleum products.

6. Apparatus

6.1 *Gas Chromatograph (GC)*—Any gas chromatographic instrument provided with a linear temperature programmable column oven. The temperature control must be capable of obtaining a retention time repeatability of 0.05 min (3 s) throughout the scope of this analysis.

6.2 *Detector*—A flame ionization detector (FID) having a sensitivity of 0.5 ppm (mole) or less for the compounds listed in Table 1 is strongly recommended (see Practice E 594).

6.2.1 Other detectors may be used (alone or in series) provided that they have sufficient response, linearity, and sensitivity to measure the components of interest at the concentration levels required.

6.3 *Data Acquisition*—Any commercial integrator or computerized data acquisition system may be used for display of the chromatographic detector signal and peak area integration. The device should be capable of calibration and reporting of the final response corrected results.

6.4 *Sample Introduction*—Whether liquid or vapor sampling, the combination of valve injection size and split ratio must be selected such that the required sensitivity is achieved and also that no component concentration in a sample is greater than the detector upper linearity limit.

6.4.1 If capillary columns will be used, then the GC must include a heated splitting type injector that is operated isothermally. Split ratios in the range of 5:1 to 200:1, with a typical value of 100:1, will be used dependent upon the sample injection volume and sensitivity required. If packed columns will be used, then a splitting type injector is not required and a suitable packed inlet port may be used.

6.4.2 *Liquid Sampling (recommended)*—The GC should be equipped with a liquid sampling valve for introduction of the sample aliquot to the splitting injector. Liquid sampling valves with an internal fixed sample volume between 0.2 to 0.5 μL , or a size to provide the minimum detection limits given in 1.1 have been used satisfactorily. The valve shall be rated for at least 1380 kPa (200 psi) above the vapor pressure of the sample at the valve operating temperature. A shut-off valve shall be provided at the exit of the sampling valve waste port. A 2 to 7 μm packed-screen type filter should be provided at the sample inlet port of the sampling valve to remove possible particulate material from the sample. The valve shall provide for a repeatability of at least 2% relative sample volume introduction. The sampling valve shall be located at the GC such that

TABLE 1 Expected Retention Order and Times

Component	Estimated Retention Time (min)	Estimated Retention Time (min)	FID	TCD
	(using typical Al_2O_3 PLOT operating conditions)	(using typical 100 m Dimethylpolysiloxane column operating conditions)		
C_2 Olefin/ C_2^+ Composite (backflush)	NA ^a	...	X	X
Air Composite (O_2 , Ar, N_2 , Co)	NA ^a	X
Methane	1.9	6.5	X	X
Ethane	2.1	6.7	X	X
Propane	2.7	7.3	X	X
Cyclopropane	3.4	...	X	X
Propene	3.5	7.2	X	X
2-Methyl Propane (Isobutane)	4.0	8.4	X	X
Butane	4.2	9.5	X	X
Propadiene	4.7	...	X	X
Ethyne (Acetylene)	5.0	...	X	X
Trans-2-Butene	5.5	9.9	X	X
1-Butene	5.6	9.2	X	X
2-Methyl Propene (Isobutene)	5.7	9.1	X	X
2,2-Dimethylpropane (Neopentane)	5.9	10.1	X	X
Cis-2-Butene	6.2	10.6	X	X
Cyclopentane	6.7	25.8	X	X
2-Methyl Butane (Isopentane)	6.8	14.0	X	X
Pentane	7.2	16.9	X	X
1,3-Butadiene	7.5	9.3	X	X
Propyne (Methyl Acetylene)	7.9	...	X	X
$>\text{nC}_{10}$ (Sum C_2 Olefins and Heavier) ^b	8.1 until end of run	...	X	X

^a Not applicable.

^b $>\text{nC}_{10}$ components may be speciated and reported individually.

it can be operated at ambient temperature. The use of floating piston sample cylinders is encouraged to minimize or eliminate the volatilization of lighter components into the headspace. Common 80% filled LPG storage cylinders should be pressurized with an inert gas such as helium to facilitate liquid transfer and accurate liquid injections. A minimum pressure of 200 psi above sample vapor pressure is recommended. A pressure gauge may be used to make this determination. Before pressurization, verify that the sample cylinder, transfer lines and valves are rated to safely contain the pressurized sample. It is customary to add a check valve between the helium cylinder and the sample cylinder to prevent contamination in the event the sample cylinder is higher in pressure than the pressurizing cylinder.

6.4.3 Vapor Sampling (optional)—A six-port gas sampling valve or a ten-port sampling/column switching valve with 1.6 mm (1/16 in.) fittings and a 200 μ L fixed sampling loop may be provided. This valve shall be contained in a heated enclosure and operated at a temperature above the boiling point of the highest boiling component in the sample. The use of a 2 to 7 μ m frit or packed-screen type filter ahead of the sample introduction port is recommended. The valve shall provide for a repeatability of at least 2% relative sample volume introduction.

6.5 Gas Controls—The GC shall be provided with suitable facilities for delivery and control of carrier gas and the detector gases. This will consist of the appropriate tank and downstream regulators and supply tubing as well as the mass or pressure controls for the precise regulation of the instrument operation.

NOTE 1—Most GC suppliers will provide these devices or recommend the proper supplies.

6.6 Column Series/Reversal Switching Valve—If desired, a multi-port valve mentioned may be used to provide the C_3 olefin/ C_6+ determination for this analysis. The back-flush configuration should be configured according to the manufacturer's recommendations.

6.7 Columns—Condition all columns used according to the manufacturers' suggestions prior to use.

6.7.1 Analytical Column—The recommended analytical column is a 50 m by 0.53 mm (I.D.) Na_2SO_4 deactivated Al_2O_3 porous layer open tubular (PLOT) column. Relative retention order is dependent upon the deactivation method for the column. (**Warning**—Specifically test the column to ensure that the column does not adsorb propadiene and butadienes. This condition can exist depending upon the degree of column deactivation.)

6.7.1.1 Routine re-conditioning of the column may be required to maintain column performance.

6.7.1.2 Alternatively, any column(s) that provides the appropriate component separations may be used. Columns (100 m by 0.25 mm (ID) by 0.5 μ m film thickness) employed in standard methods Test Method D 6729 and CGSB 3.0 No. 14.3 have been successfully used.

6.7.2 Pre-column (optional)—If an initial back flush of the C_3 olefins or hexane plus (C_6+) components, or both, through the use of the sequence reversal/back flush valve is desired, a second column is required. Any pre-column that provides

separation between the components of interest and the composite heavier components may be used. Choices may include lengths of column such as a 10 to 30 m section of 0.53 mm (I.D.) 1 μ m film thickness dimethylpolysiloxane or polyethylene glycol capillary column or a 9 to 15 cm section of the same column material as the analytical column or any pre-column that provides the desired retention of C_3 olefins, hexanes, and heavier components. This pre-column acts to keep the heavier components away from the analytical column and to back flush the heavier components as a composite peak to the detector for quantitation. A pre-column that also has the ability to retain water and oxygenated hydrocarbon compounds is recommended to keep those materials from entering the analytical column.

7. Reagents and Materials

7.1 Carrier Gases—For carrier gases, it is recommended to install commercial active oxygen scrubbers and water dryers, such as molecular sieves, ahead of the instrument to protect the system's chromatographic columns. Follow supplier instructions in the use of such gas purifiers and replace as necessary.

7.1.1 Hydrogen, 99.995% minimum purity, <0.1 ppm H_2O . (**Warning**—Hydrogen is a flammable gas under high pressure.)

7.1.2 Helium, 99.995 % minimum purity, <0.1 ppm H_2O . (**Warning**—These materials are flammable and may be harmful or fatal if ingested or inhaled.)

7.2 Detector Gases:

7.2.1 Hydrogen, 99.99 % minimum purity. (**Warning**—Hydrogen is a flammable gas under high pressure.)

7.2.2 Air, less than 10 ppm each of total hydrocarbons and water. (**Warning**—These materials are flammable and may be harmful or fatal if ingested or inhaled.)

7.3 Reference Standards:

7.3.1 Purity of Reagents—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, all reagents should conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society where such specifications are available.⁵ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.3.2 Reference Gas Mixture—Individual and mixed component reference materials are commercially available and may be used to establish qualitative and quantitative calibration. The calibration standard mixture should be gravimetrically prepared, supplied with both gravimetric and calculated volumetric concentrations, and certified. Due to the high partial pressure exerted by methane and ethylene, it is recommended that these components be limited to no greater than 0.2 vol% of the mixture composition. It is strongly recommended that the calibration standards be contained in floating piston cylinders

⁵ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.*

pressurized to at least 1380 kPa (200 psi) above the vapor pressure of the mixture at all times (a constant pressure source is suggested). Common LPG storage cylinders may also be used provided they can be maintained at the required pressure. Liquid mixtures containing levels of each of the analytes listed in Table 1 in a balance of the type of LPG that is being analyzed should be used to calibrate the instrumentation. (**Warning**—These materials are flammable and may be harmful or fatal if ingested or inhaled.)

7.3.3 Calibration Gas Mixture—A mixture of known composition similar in concentration to the samples being analyzed may be used to monitor precision and accuracy. For liquid sampling, it is strongly recommended that the mixture be contained in floating piston or other cylinders pressurized to at least 1380 kPa (200 psi) above the vapor pressure of the mixture at all times (a constant pressure source is suggested).

8. Preparation of Apparatus

8.1 Set up the instrumentation in accordance with the manufacturer's instructions or as specified herein.

8.2 Install and condition the column according to manufacturer's instructions. See Practice E 1510 for recommended installation and conditioning procedures.

8.3 Set the GC instrument to the operating parameters. Allow the instrument to stabilize before proceeding with calibration and sample injections. Typical operating conditions for both PLOT and 100% dimethylpolysiloxane columns are provided in Table 2. The conditions provided for the dimethylpolysiloxane column are equivalent to those described in Test Method D 6729.

8.4 Obtain duplicate chromatograms of the standard or sample, or both. Ensure that none of the peaks obtained have exceeded the upper range limit of the data handling device (at full scale on the data handling device, all peaks are on scale and display symmetrical, Gaussian shapes as opposed to flat peak tops). Peak areas of like components shall agree within

2%. Use the same sample size (split ratio) and range for all runs. Example chromatograms are provided in Figs. 1 and 2.

8.5 Liquid Sampling Valve (recommended)—Set valve on and off times to comply with manufacturer's instructions.

8.6 Gas Sampling Valve (optional)—Set valve on and off times to comply with manufacturer's instructions.

8.7 Switching (Backflush) Valve (optional)—The valve rests in the "off" state, allowing a continuous back flush flow through the pre-column. Before or upon injection of the sample, the valve should be rotated to the "on" position so that the pre-column is placed at the head of the flow path from the sample valve. At a time which must be empirically determined and which is dependant upon the length and type of pre-column used, the valve must be returned to the "off" position, causing the flow to back flush through the pre-column and flush to the detector ahead of components eluting from the analytical column. Determining this switch time may require iterative attempts and interpolation. However, once the time has been determined, it should remain repeatable for all samples of similar composition.

9. Calibration and Standardization

9.1 Qualitative—Determine the retention times of components by analyzing known reference mixtures in the same manner as the samples (Section 10). Typical retention times are given in Table 1.

9.2 Quantitative, Hydrocarbons—Use response factors for correction of the detector response of hydrocarbons determined by this test method. Experimental or theoretical response factors may be used.

9.2.1 Experimental Response Factors—Determine the experimental response factor of components by analyzing known calibration mixtures under the same conditions of pressure and temperature as the samples (Section 10). For each component present in the calibration standard, calculate the response factor according to Eq 1. (Note that some integrators or computer

TABLE 2 Typical Operating Conditions

Column Type	100% Dimethylpolysiloxane	Al ₂ O ₃ PLOT - Na ₂ SO ₄ deactivated
Column Dimensions	100 m by 0.25 mm by 0.5 μm	50 m by 0.53 mm by 15 μm
Backflush	No	No
Initial Temperature	0°C	80°C
Initial Hold Time	15 min	1 min
Program Rate 1	1°C/min	10°C/min
Final Temperature	50°C	200°C
Program Rate 2	2°C/min	...
Final Temperature	130°C	...
Program Rate 3	4°C/min	...
Final Temperature	270°C	...
Final Hold Time	0 min	12 min
Injector Temperature	250°C	250°C
Sample Size	0.2 to 0.5 μL	0.2 μL
Split Ratio	175:1 to 275:1	100:1
Detector Temperature	300 to 350°C	250°C
Fuel Gas Hydrogen Flow	30 to 40 mL/min	40 mL/min
Oxidizing Gas Air Flow	300 to 450 mL/min	400 mL/min
Make-up Gas Type	N ₂ or He	He
Make-up Gas Flow	30 mL/min	35 mL/min
Carrier Gas	He @ 2 mL/min (H ₂ optional)	Helium at 6 mL/min
Average Linear Velocity	25 cm/s	45 cm/s
Data Rate	10 to 20 Hz	5 Hz
Approximate Run Time	140 min	25 min

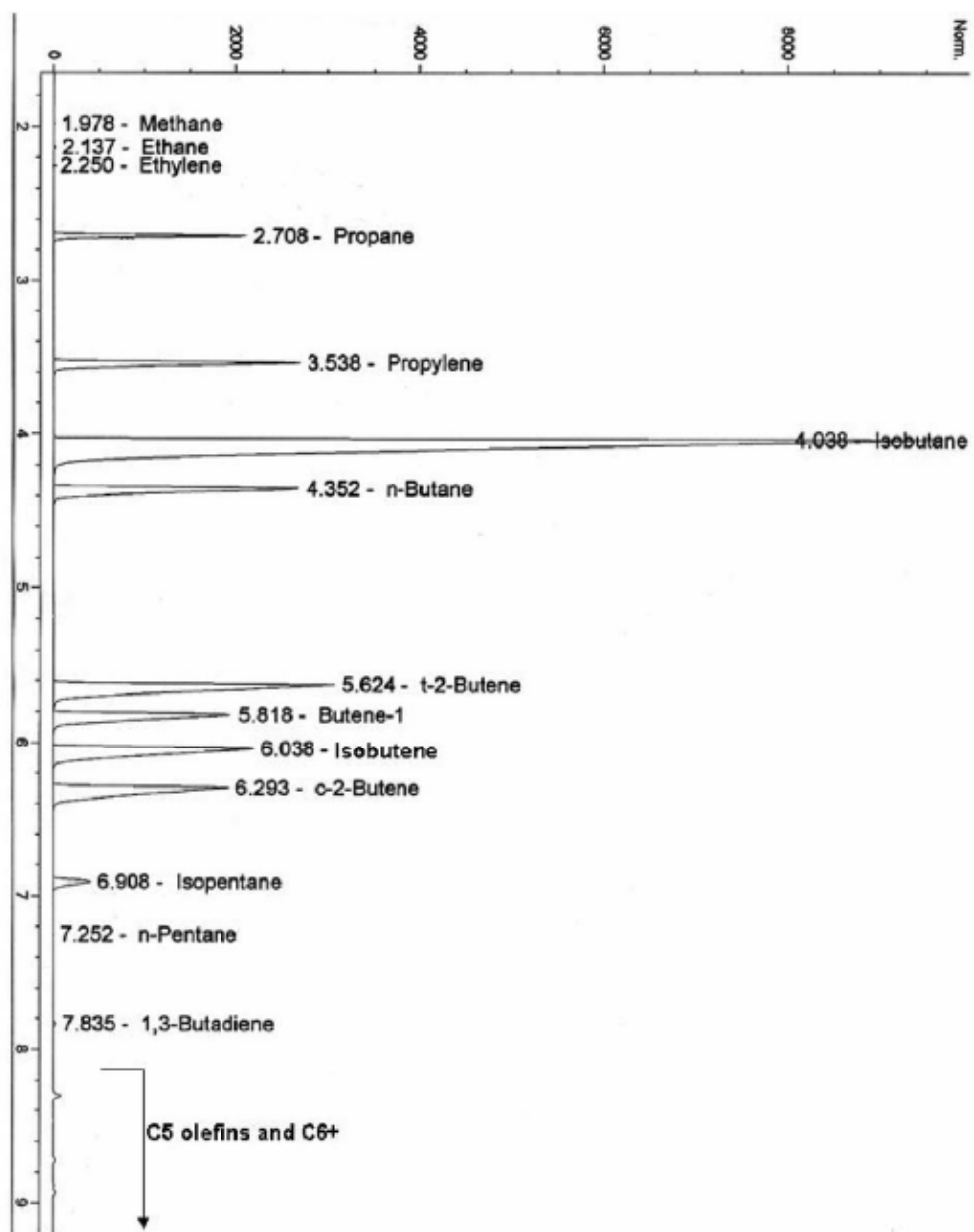


FIG. 1 Example Chromatogram Using the PLOT Column (without back-flush)

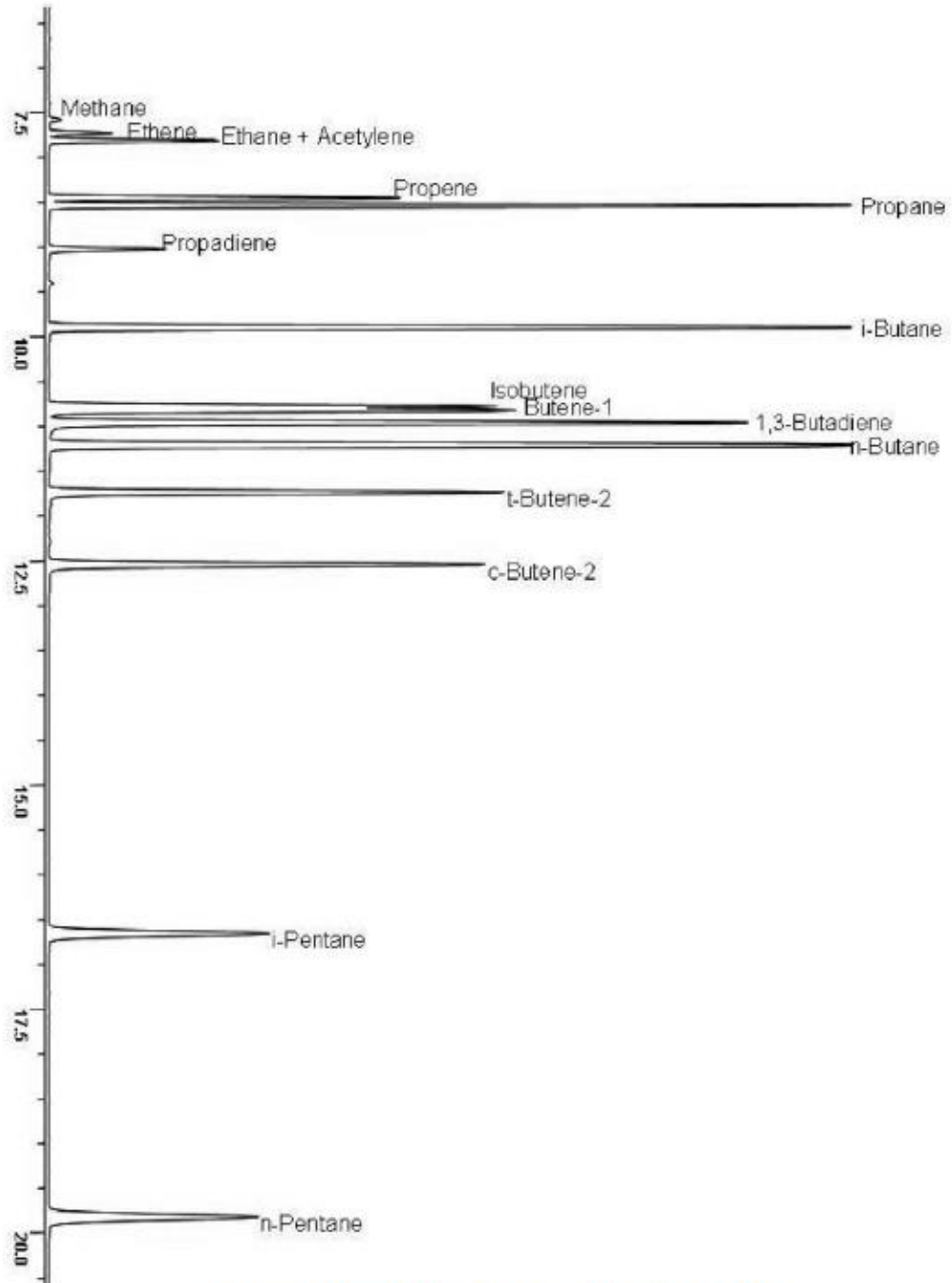


FIG. 2 Example Chromatogram Using the Dimethylpolysiloxane Column

data systems may use another formula (inverse of the formula given, in some cases) for calculating response factors.) After determining the response factors for each component, analyze a secondary standard as a sample and verify that the concentrations agree with the values for the standard within the precision and bias for this test method as determined by interlaboratory testing.

$$RF_i = C_i / A_i \quad (1)$$

where:

RF_i = the response factor for component i ,

C_i = the known concentration of i , and

A_i = the integrated area of peak i .

9.2.2 Theoretical Response Factors—If the samples to be assayed contain only hydrocarbons and a FID is employed for the determination of those components, then theoretical response factors may be applied. The results shall then be normalized to 100%.

9.2.2.1 Table 3 provides theoretical mass response factors relative to methane (RRF). Use of these response factors will produce results in mass percent units, which may be converted to other units (liquid volume percent or mole percent) by the user as needed. Alternately, the theoretical response factors may be converted to other units prior to quantification. Individually eluting C_3 olefins or hexane-plus components, or both, may be quantified using the same RRF as the C_5 - C_6 + composite peak.

9.2.2.2 It is necessary to compare calculated results to the certified values for a known standard before adopting the calibration. The standard should contain all of the components typically observed in the samples. Results should agree within 5% of the certified value. Failure to compare may result from lack of injection split linearity or use of a standard that has not been maintained under pressure.

9.3 Quality Monitoring—The primary or secondary standard should be analyzed at least once a week to verify system accuracy, when the test method is in regular use. If the test method is used only occasionally, analyze a primary or secondary standard before each set of analyses.

10. Procedure

10.1 Sampling—Sampling at the sample source and at the chromatograph shall always be done in a manner that ensures that a representative sample is being analyzed. Lack of precision and accuracy in using this test method can most often be attributed to improper sampling procedures. (See Practice D 3700 and Practice D 1265.)

10.2 Liquid Sample Valve Injection—For propene concentrates, butane samples, or other LPG samples, the sample may be introduced as a liquid by means of a liquid sample valve. It is strongly suggested that the use of a floating piston type sample cylinder be used and that the sample be pressurized to 1380 kPa (200 psi) above the vapor pressure of the sample prior to sampling.

10.2.1 In a hood, prior to connecting the cylinder, invert the cylinder and purge a small aliquot of the sample through the valve on the sample cylinder to remove any moisture or particulate matter which might be present.

10.2.2 Connect the pressurized liquid standard to the "sample in" port of the liquid sampling valve and close the waste vent shut-off valve. Open the outlet valve on the standard cylinder and open the waste shut-off valve for 10 to 15 s to allow sample to flow through the sampling valve. Flushing the valve several times prior to injection provides some local cooling, and it provides for more repeatable liquid injections. When liquid is flowing through the valve, quickly close the waste shut-off valve, then rotate the liquid sampling valve to inject the sample.

10.2.3 If the back flush option is being used, switch the back flush valve at the pre-determined time to elute the C_5 - C_6 + composite to the detector.

10.3 Gas Sample Valve Injection (optional)—Vaporize the liquid sample according to the procedure given in 10.3.1 through 10.3.5, or using an on-line heated vaporizing device that is heat-traced to the gas sampling valve, as described in 10.3.6. Flush a gas sample loop with 5 to 10 mL of sample,

TABLE 3 Theoretical Mass Relative Response Factors^a

Component	RRF _i	Component	RRF _i
Methane	1.0	1-butene	0.874
Ethane	0.937	2-methylpropene (isobutene)	0.874
Ethene (Ethylene)	0.874	cis-2-butene	0.874
Propane	0.916	2,2-dimethyl propane (neopentane)	0.895
Propene (Propylene)	0.874	2-methyl butane (isopentane)	0.899
Cyclopropane	0.874	propyne (methyl acetylene)	0.834
2-Methylpropane (isobutane)	0.906	cyclopentane	0.849
Ethyne (Acetylene)	0.813	n-pentane	0.899
Propadiene	0.834	1,3-butadiene	0.843
Butane	0.906	C_5 - C_6 + composite (backflush only)	0.885
Trans-2-Butene	0.874	> nC_5 (C_5 - and heavier)	0.885

^a RRF values obtained from Test Method D 6729.

All response factors are relative to that of methane according to the following equation:

$$RRF_i = (MW_i / NC_i) \times (1 / MW_{methane})$$

where:

- RRF_i = relative response factor of each component with respect to methane,
- MW_i = the molecular weight of the component,
- NC_i = the number of carbon atoms in the component molecule, and
- $MW_{methane}$ = the molecular weight of methane.

close cylinder valve, and allow the sample pressure to equilibrate to atmospheric pressure (stopped flow) before introducing the sample into the carrier gas stream.

10.3.1 In a hood, prior to connecting the cylinder, invert the cylinder and purge a small aliquot of the sample through the valve on the sample cylinder to remove any moisture or particulate matter which might be present.

10.3.2 Attach a secondary sampling vessel, consisting of two ball valves joined together and having an internal volume of approximately one mL to the liquid outlet on the sample vessel.

10.3.3 Evacuate the secondary vessel to approximately 0.13 kPa (1 mm Hg), including the connection to the liquid outlet of the sample vessel. Close all valves.

10.3.4 Slowly open the sample outlet valve of the sample cylinder to fill the connection with liquid. Open the inlet ball valve of the secondary vessel and fill the vessel with liquid. Holding the liquid sample vessel vertically with the secondary vessel on the bottom, open the outlet ball valve and allow a portion of the liquid to purge through the secondary vessel. Shut the outlet ball valve, followed by the inlet ball valve and the sample cylinder outlet valve, in that order. Disconnect the secondary vessel.

10.3.5 Connect the secondary vessel to a container with an approximate volume of 100 mL which is fitted with needle valves or shut-off valves. Open the container valves and evacuate the container and connecting pipe work. Close the container outlet valve and slowly open the secondary vessel outlet valve to allow the liquid sample to vaporize into the evacuated vessel. Close all valves. The 100 mL container will contain a vapor that is representative of the liquid sample and have a gauge pressure of 69 to 138 kPa (10 to 20 psi). This gas may be used to purge the sample loop of the gas sampling valve as described in 11.1.

10.3.6 Alternatively, an on-line heated vaporizing device, which is heat-traced to the gas sampling valve, may be used.

TABLE 4 Repeatability Standard Deviation

Component	Repeatability Standard Deviation Vol %
Methane	0.0014
Ethane	0.0009
Ethylene	0.0018
Propane	0.0731
Propylene	0.0854
Isobutane	0.0043
n-butane	0.0071
Propadiene	0.0004
Acetylene	0.0004
t2-butene	0.0036
1-butene	0.0057
Isobutylene	0.0025
c2-butene	0.0195
Cyclopentane	0.0132
Isopentane	0.0023
n-pentane	0.0048
1,3 butadiene	0.0006
Methyl acetylene	0.0001
3m 1-butene	0.0014
t2-pentane	0.0018
2m 2-butene	0.0008
1-pentene	0.0013
2m 1-butene	0.0010
c2-pentene	0.0007

The device should consist of a volume of tubing of approximately 10 mL that is encased in a heated block (the block should be a high-mass block heated to approximately 60°C). The outlet of the tubing should be heat-traced and connected to the gas sampling valve. Connect the liquid sample cylinder to the inlet of the heated tubing. Using the sample cylinder outlet valve, pulse several small aliquots of the liquid sample through the tubing successively. Allow the sample loop of the gas sampling valve to equilibrate to ambient pressure, and then rotate the gas sampling valve to inject the vaporized sample.

11. Calculation

11.1 *External Standard Calibration Calculation (recommended)*—Calculate the concentration of each component according to Eq 2. Determine the total amount of hydrocarbons by summing the component concentrations. If the sample is known to contain only hydrocarbons, then the results shall be normalized to 100.00%. Occasionally, normalized results will not equal precisely 100.00% due to rounding. In this case, small differences are typically added to the largest component. As stated in 1.2, this test method does not fully determine non-hydrocarbon materials and normalization could cause skewed data.

$$SC_i = RF_i \times SA_i \quad (2)$$

where:

SC_i = concentration of component i in the sample,

RF_i = response factor for component i , and

SA_i = integrated area for peak i .

11.2 *Theoretical Relative Response Calibration Calculation*—If a FID is being employed for the determination of those components, then theoretical response factors, as listed in Table 3, may be applied in place of RF_i . The results shall then be normalized to 100%. Use of these response factors will produce results in mass percent units, which may be converted to other units (liquid volume percent or mole percent) by the user as needed. Alternately, the theoretical response factors may be converted to other units prior to quantitation. Quantitation using theoretical response factors does not account for the presence of non-hydrocarbon components. Example unit conversion calculations are found in Practice D 2421. If non-hydrocarbon components are present, the results using this calculation method will not be representative or valid.

12. Report

12.1 Report the concentration of each component as liquid volume percent (vol%) to the nearest 0.01%.

12.2 Individually eluted C_3 olefins and hexanes-plus components may be speciated and reported separately or summed together into groups.

13. Precision and Bias

13.1 The precision of this test method (Table 4) was determined by statistical examination of limited interlaboratory results. The precision data are provisional, and further data are to be developed in a interlaboratory cooperative test program before the five-year reapproval required by the society.

13.2 No information can be presented on the bias of this test method at present, since no reference material is available.

14. Keywords

14.1 floating piston cylinder; gas chromatography; gas sampling valve; liquid sampling valve; liquefied petroleum gases; LP gases; propane; propene

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

XI. THEORETICAL RESPONSE FACTORS

X1.1 *Conversion of From Mass to Volume Basis*—Example conversion of theoretical mass response factors to volume response factors are provided in Table X1.1. Since methane is difficult to maintain reliably in an LPG standard, these response factors are presented relative to n-butane.

X1.2 *Comparison of Experimental and Theoretical Response Factors*—Whether employing experimental or theoretical response factors for quantitation, an initial evaluation of experimental response factors is recommended. The experimental values should compare to theoretical within 5%. Failure

to meet this criterion is typically attributed to a standard that no longer has sufficient pressure to keep the lighter components in the liquid phase. If this is the case, calibrating with the standard would result in inaccurate sample analyses. If the standard is confirmed to be good, the results may differ due to hardware problems. In this case, the hardware problems should be corrected before continuing with the calibration.

X1.2.1 If LPG standards are reported in liquid volume percent, the following conversion may be helpful to determine the theoretical relative mass response factors. See Table X1.2.

TABLE X1.1 Conversion of Theoretical Mass RRF to Theoretical Volume RRF Relative to n-Butane

Component	Theoretical Mass RRF _i	Relative Density 15.8/15.6°C (60/60°F) ^a	Theoretical Vol. RRF (Mass RRF/Density)	Theoretical Vol. RRF _i (relative to butane)
Methane	1.000	0.3000	3.3333	2.149
Ethane	0.937	0.3564	2.6291	1.695
Ethene (Ethylene)	0.874	0.3700 ^b	2.3622	1.523
Propane	0.916	0.5074	1.8053	1.164
Propene (Propylene)	0.874	0.5226	1.6724	1.078
2-Methyl Propane (Isobutane)	0.906	0.5629	1.6095	1.038
Ethyne (Acetylene)	0.811	0.4180	1.9402	1.251
Propadiene	0.831	0.6000	1.3850	0.893
n-Butane	0.906	0.5841	1.5511	1.000
Trans-2-Butene	0.874	0.6112	1.4300	0.922
1-Butene	0.874	0.6004	1.4557	0.938
2-Methyl Propene (Isobutene)	0.874	0.6015	1.4530	0.937
Cis-2-Butene	0.874	0.6286	1.3904	0.896
2,2-Dimethyl Propane (Neopentane)	0.899	0.5967	1.5066	0.971
2-Methyl Butane (Isopentane)	0.899	0.6246	1.4393	0.928
Propyne (Methyl Acetylene)	0.843	0.6210	1.3575	0.875
n-Pentane	0.899	0.6311	1.4245	0.918
1,3-Butadiene	0.843	0.6272	1.3441	0.867
C ₆ -C ₈ Composite	0.885	0.6641 ^c	1.3326	0.859

^a See DS4B, *Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds*, ASTM International, 1991.

^b See Practice D 2421-95.

^c See GPA Std 2145-03 for hexane. Note that the value has been rounded to four decimals from the five decimal value in the GPA standard.

TABLE X1.2 Theoretical Mass Response Factor Evaluation for Liquefied Petroleum Gas

Conversion from Volume Percent to Mass Percent						
#	Component	Certified Vol. %	Relative Density 15.6/15.6 °C (60/60 °F) ^d	Certified Vol.% x Relative Density	Normalization factor	Mass %
		x	=	x	=	
1	Ethane	1.800	0.3564	0.64		1.13
2	Propane	13.000	0.5074	6.60	=100/total	11.62
3	Propylene	10.300	0.5226	5.38	= 1.762	9.49
4	Isobutane	25.800	0.5629	14.52		25.59
5	n-Butane	10.600	0.5841	6.19		10.91
6	trans-2-Butene	7.000	0.6112	4.28		7.54
7	Butene-1	9.930	0.6004	5.96		10.50
8	Isobutylene	14.500	0.6015	8.72		15.37
9	cis-2-Butene	2.880	0.6286	1.81		3.19
10	Isopentane	2.470	0.6246	1.54		2.72
11	n-Pentane	0.024	0.6311	0.02		0.03
12	1,3-butadiene	1.150	0.6272	0.72		1.27
13	Hexane	0.550	0.6641	0.37		0.64
	Total	100.00		56.75		100.0

Calculation of Experimental Mass Response Factors (Relative to n-Butane)						
#	Component	Mass %	Peak Area	Mass RF (MRF)	RF n-Butane	Experimental Mass RF relative to n-Butane
		f	=	f	=	
1	Ethane	1.13	2102	5.38E-04		1.074
2	Propane	11.62	22007	5.28E-04		1.055
3	Propylene	9.49	19931	4.76E-04		0.950
4	Isobutane	25.59	50050	5.11E-04		1.021
5	n-Butane	10.91	21787	5.01E-04	5.01E-04	1.000
6	trans-2-Butene	7.54	15056	5.01E-04		1.000
7	Butene-1	10.50	21042	4.99E-04		0.997
8	Isobutylene	15.37	31409	4.89E-04		0.977
9	cis-2-Butene	3.19	6458	4.94E-04		0.986
10	Isopentane	2.72	5434	5.00E-04		0.999
11	n-Pentane	0.03	55	4.91E-04		0.981
12	1,3-butadiene	1.27	2686	4.73E-04		0.945
13	Hexane	0.64	1306	4.93E-04		0.984

Comparison of Experimental and Theoretical Mass Response Factors						
#	Component	Experimental Mass RF relative to n-Butane	Theoretical Mass RF relative to n-Butane	Delta	Verify (+/- 0.05)	
		-	=	:		
1	Ethane	1.074	1.034	0.040	yes	
2	Propane	1.055	1.011	0.044	yes	
3	Propylene	0.950	0.965	-0.014	yes	
4	Isobutane	1.021	1.000	0.021	yes	
5	n-Butane	1.000	1.000	0.000	yes	
6	trans-2-Butene	1.000	0.965	0.035	yes	
7	Butene-1	0.997	0.965	0.032	yes	
8	Isobutene	0.977	0.965	0.013	yes	
9	cis-2-Butene	0.986	0.965	0.022	yes	
10	Isopentane	0.999	0.992	0.007	yes	
11	n-Pentane	0.981	0.992	-0.011	yes	
12	1,3-butadiene	0.945	0.930	0.015	yes	
13	Hexane	0.984	0.977	0.007	yes	

^d See DS4B, *Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds*, ASTM International, 1991.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2969, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9685 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).