



# GC kvalitetsoppfølging

NFOGM temadag 16.03.2007, Oslo

Anfinn Paulsen, Gassco AS

**GASSCO**

1. Bruksområder
2. Regelverk
3. Krav til kalibrering, verifikasjon og oppfølging
4. Verifikasjon av analysedata

1. Beregning av gasskvalitet parametre - ISO-6976: Molvekt, Rel. densitet, Std. densitet, Brennverdi, Wobbe Index)
2. Beregning av densitet ved driftsbetingelser (f.eks AGA-8)
3. Beregning av hydrokarbon duggpunkt (HCDP)
4. Beregning av lydshastighet (f.eks. AGA-10)
5. Kvalitetsovervåkning av enkeltkomponenter
6. Bestemmelse av fiskale mengder: Volum, energi og evt. masse

- Daglige eksportmengder: 250-300 MSm<sup>3</sup>

- Metan [ $C_1$ ]
- Etan [ $C_2$ ]
- Propan [ $C_3$ ]
- Iso-butan [ $iC_4$ ]
- Normal-butan [ $nC_4$ ]
- Iso-pentan [ $iC_5$ ]
- Normal-pentan [ $nC_5$ ]
- Hexan-pluss [ $C_{6+}$ ] / [ $nC_6$ ]
- Karbondioksid [ $CO_2$ ]
- Nitrogen [ $N_2$ ]

## ISO-6976 beregninger

- Molvekt [kg/kmol]
- Kompressibilitet [ - ]
- Referanse densitet [kg/Sm<sup>3</sup>]
- Relativ densitet [ - ]
- Gross Calorific Value [MJ/Sm<sup>3</sup>]
- Wobbe Index [MJ/Sm<sup>3</sup>]

1. Oljedirektoratets “Forskrift om fiskal måling av petroleum for fiskale formål og for beregning av CO2-avgift”
2. NORSOK I-104 “Fiscal measurement systems for hydrocarbon gas” – Kap. 9: Gas Chromatograph
3. Terms and Conditions for transportation of gas in Gassled  
– Appendix A: Operations Manual  
(Kap. 5: Measurements, Tests and Analysis)

1. ASTM D-1945 “Analysis of natural gas by gas chromatography”  
(Normative reference, ref. NORSOK I-104)
2. ISO-6974 “Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography” – Part 1,2,3  
(Indicative reference, ref. NORSOK I-104)
3. ISO-6976 “Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe Index from composition”  
(Normative reference, ref. NORSOK I-104)

## Representativitet

Samsvar mellom prosessgass og kalibreringsgass

ASTM D-1945 [Normative reference]

Maks. 50% lavere enn og maks.  
100% høyere enn aktuell prosessgass

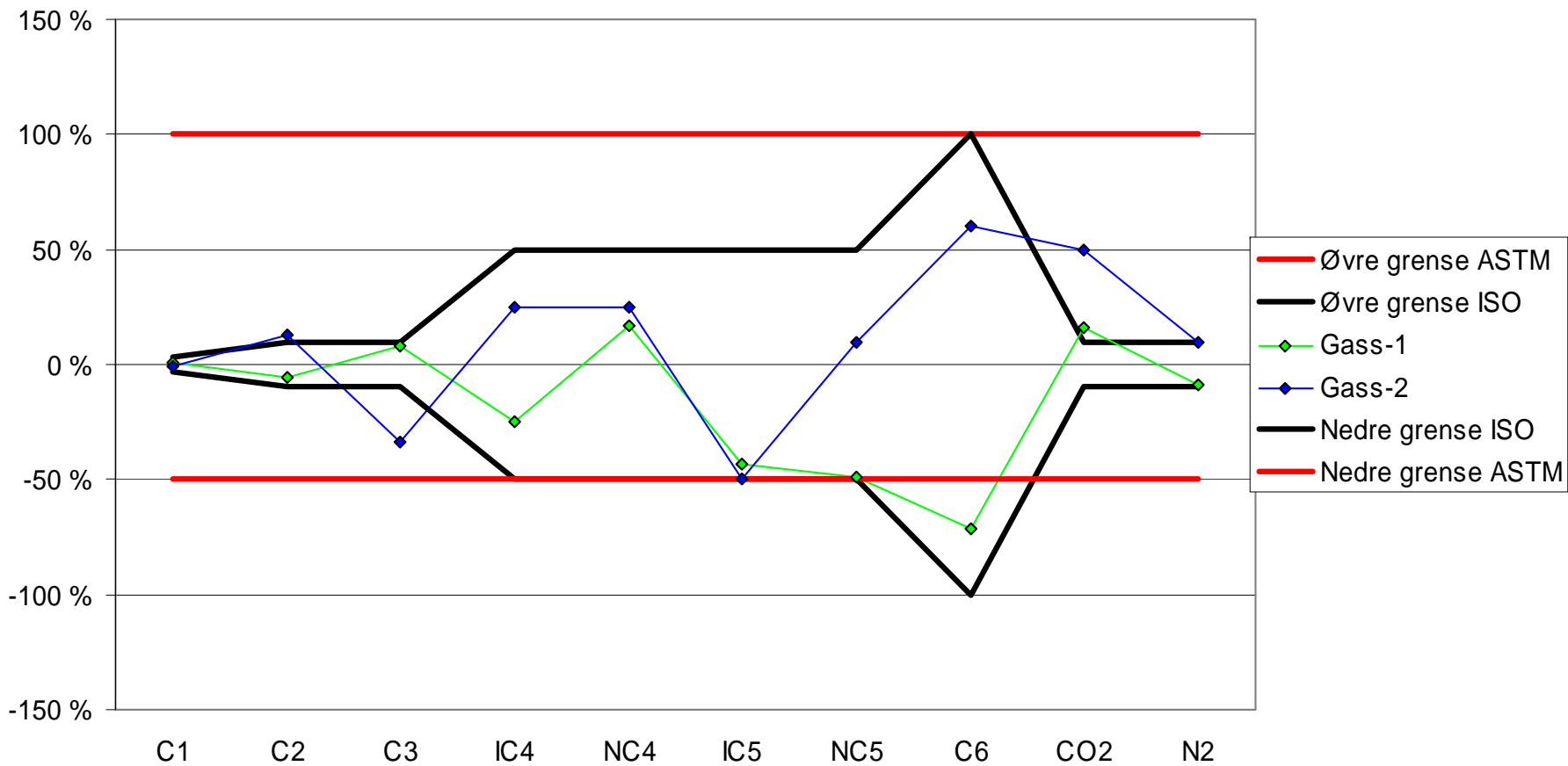
ISO-6974-2 [Indicative reference]

Sample [mol %]	Kalibreringsgass Relativt avvik [ % ]
0,001 – 0,1	+/- 100
0,1 – 1	+/-50
1 – 10	+/-10
10 – 50	+/-5
50 - 100	+/-3

	<b>Gass-1</b> [mol %]	<b>Gass-2</b> [mol %]	<b>Kalibr.gas:</b> [mol %]
<b>C<sub>1</sub></b>	86.263	85.000	85.900
<b>C<sub>2</sub></b>	7.536	9.000	8.000
<b>C<sub>3</sub></b>	3.230	2.000	3.000
<b>IC<sub>4</sub></b>	0.301	0.500	0.400
<b>NC<sub>4</sub></b>	0.469	0.500	0.400
<b>IC<sub>5</sub></b>	0.057	0.050	0.100
<b>NC<sub>5</sub></b>	0.051	0.110	0.100
<b>C<sub>6</sub></b>	0.022	0.120	0.075
<b>CO<sub>2</sub></b>	1.159	1.500	1.000
<b>N<sub>2</sub></b>	0.913	1.100	1.000



Kalibreringsgass vs. ASTM-D1945 (2003) og ISO-6974-2 (2001)



## NORSOK I-104

1. Kalibreringsgass
2. Repeterbarhet
3. Linearitet
4. Total usikkerhet pr. komponent
5. Bestemmelse av brennverdi (Gross Calorific Value)

Dokumentert usikkerhet

- ❖ Gravimetrisk blanding
- ❖ Akkreditert/kompetent laboratorium
- ❖ Kalibreringssertifikat
- ❖ Stabilitetstid
- ❖ Representativitet
- ❖ Transport
- ❖ Oppbevaring
- ❖ Kondensasjonstemperatur
- ❖ Lagrings- og brukstemp.
- ❖ Min. flasketrykk

Component range [mol %]	Certified uncertainty $U_{Cxi}$ [mol %]	Blending tolerance [mol %]
0,1 – 0,25	$0,05 * X_i$	$0,05 * X_i$
0,25 – 1	$0,01 * X_i$	$0,03 * X_i$
1 – 10	$0,005 * X_i$	$0,03 * X_i$
10 – 50	$0,002 * X_i$	$0,03 * X_i$
50 - 100	$0,002 * X_i$	$0,02 * X_i$



## Sertifikat

Side 1 av 1

Kunde:		Sertifikat nr.: 9061878-01-K-424718	Flaske vannvolum (l): 10	Flaskenummer: K-424718
Kunde referanse: 138119	Kvalitetsklasse: 0	Anbefalt trykkregulator: Ultraserien (messing)	Flaskeventilgjenger: DIN 477 No. 1	Fylletrykk v/20°C (bar g): 62

Komponenter	Besitt sammensetning mol %	Sertifisert sammensetning mol %	Usikkerhet % relativ
N-heptan	0,05	0,0495 ✓	2
N-heksan	0,05	0,0495 ✓	2
N-pentan	0,05	0,0498 ✓	2
Isopentan	0,05	0,0498 ✓	2
Isobutan	0,3	0,302 ✓	1
N-butan	0,5	0,496 ✓	1
Nitrogen	0,8	0,799 ✓	1
CO <sub>2</sub>	2	2,00 ✓	0,5
Propan	3	3,00 ✓	0,5
Etan	7	7,00 ✓	0,5
Metan	86,2	86,2(0) ✓	0,2

100 % LEL i luft (vol %):	Konfidens intervall: 95 % (k=2)	Spørbarhet klasse 1: SI-enhet for masse	Kondensasjonstemp. ved fylletrykk (°C) 0	Stabilitetstid (måneder): 36
Laveste anbefalte brukstrykk (bar g): 5	Anbefalt lager og brukstemp. (°C) 20	Spesielle opplysninger:		

NORSOK I-104:

- 3 testgasser brukes
- 1 testgass ”nær” normal prosessgass
- 2 resterende dekker ”arbeidsområdet” for hver komponent
- 10 fortløpende analyser kjøres på hver av testgassene
- Utføres før idriftsettelse og evt. ved gitte intervall i drift, f.eks. årlig

Component range	Expanded uncertainty (k=2)
[mol %]	$U_{RXi}$ [mol %]
0 – 25	0,04
25 - 100	0,10

### NORSOK I-104:

- 3 testgasser brukes
- 1 testgass ”nær” normal prosessgass
- 2 resterende dekker ”arbeidsområdet” for hver komponent
- 10 fortløpende analyser kjøres på hver av testgassene
- Usikkerhetsbidrag beregnes som max. avvik mellom de 3 testpunktene for hver komponent, ref. Guide to the Expression and Uncertainty in Measurements (GUM)
- Expanded uncertainty,  $U_{LXi}$ , bestemmes herfra
- Utføres før idriftsettelse og evt. ved gitte intervall i drift, f.eks. årlig

## NORSOK I-104:

Total expanded uncertainty,  $U_{Xi}$ , bestemmes:

$$U_{Xi} = (U_{RXi}^2 + U_{CXi}^2 + U_{LXi}^2)^{0.5}$$

Component range [mass %]	Expanded uncertainty (k=2) $U_{Xi}$ [mol %]
0,5 – 20	0,15 * MW/MW <sub>i</sub>
20 - 50	0,30 * MW/MW <sub>i</sub>
50 - 100	0,60 * MW/MW <sub>i</sub>

## NORSOK I-104:

Total expanded uncertainty,  $U_{H_s}$ , bestemmes:

$$U_{H_s} = [\Sigma(H_s - H_{s_i})^2 * (U_{x_i}/100)^2]^{0.5}$$

$U_{H_s} < 0,30\%$  av Gross Calorific Value (GCV)

hvor

$H_{s_i}$  = GCV (volum basis) pr. komponent, ref. ISO-6976, Table 3,  
dvs. forbrenningstemperatur 25 °C, gassvolum definert ved  
standardbetingelser 15 °C og 1,01325 bar a

$H_s$  = GCV (volum basis) middelerdi av de 3 testgassene



# Dunkerque - GCV og ND usikkerhet for GC1 1997 - 2006

**GASSCO**

	GC1			Comments
	$U_{GCV}$	$U_{ND}$		
Year	(95%, k=2)	(95%, k=2)	Cycles	
1997	<b>0.167 %</b>	0.157 %	5	FAT
1998				
1999	<b>0.086 %</b>	0.099 %	5	New calibration gases
2000	<b>0.090 %</b>	0.103 %	5	
2001	<b>0.092 %</b>	0.105 %	5	
2002	<b>0.150 %</b>	0.123 %	5	
2003	<b>0.171 %</b>	0.191 %	5	
2004	<b>0.140 %</b>	0.157 %	5	
2005	<b>0.094 %</b>	0.104 %	10	
2006	<b>0.085 %</b>	0.081 %	10	New calibration gases

## Dunkerque - GCV og ND usikkerhet for GC2 1997 - 2006

**GASSCO**

	GC2			Comments
	$U_{GCV}$	$U_{ND}$		
Year	(95%, k=2)	(95%, k=2)	Cycles	
1997	<b>0.178 %</b>	0.173 %	5	FAT
1998			5	
1999	<b>0.077 %</b>	0.089 %	5	New calibration gases
2000	<b>0.080 %</b>	0.093 %	5	
2001	<b>0.090 %</b>	0.101 %	5	
2002	<b>0.095 %</b>	0.109 %	5	
2003	<b>0.097 %</b>	0.105 %	5	
2004	<b>0.081 %</b>	0.094 %	10	
2005	<b>0.090 %</b>	0.102 %	10	
2006	<b>0.079 %</b>	0.081 %	10	New calibration gases

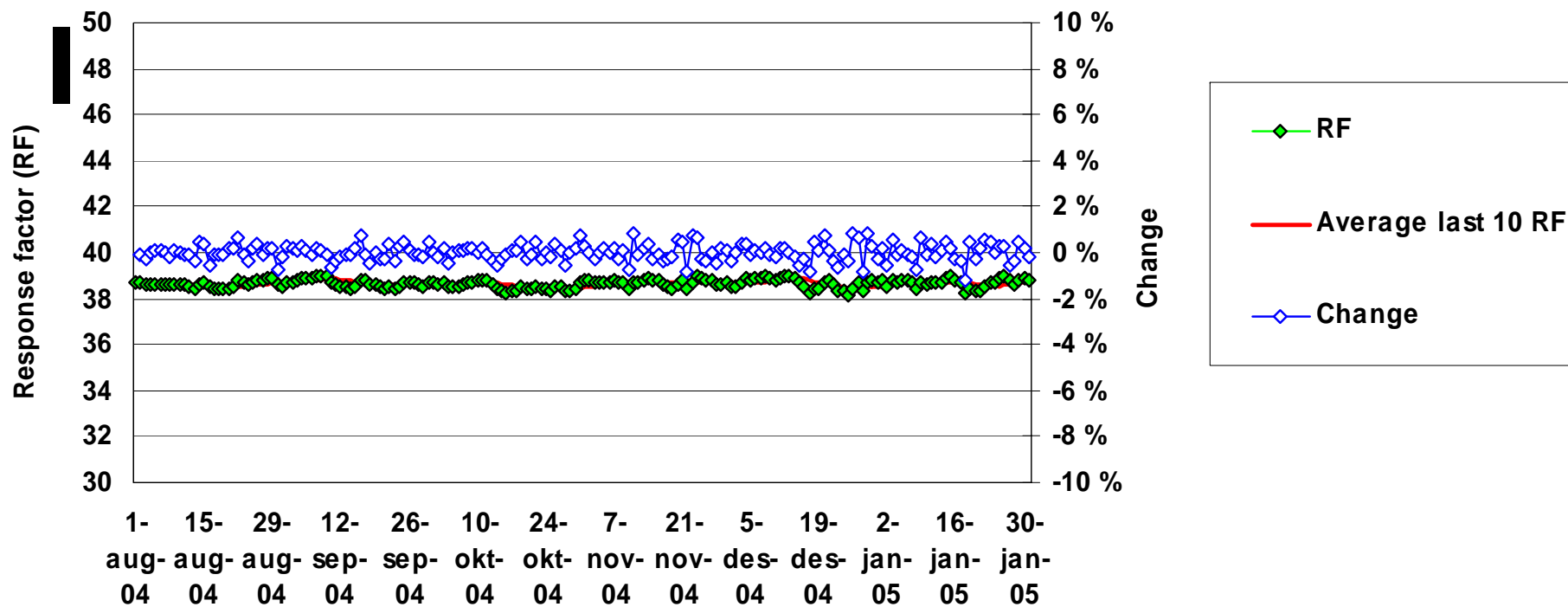
## NORSOK I-104:

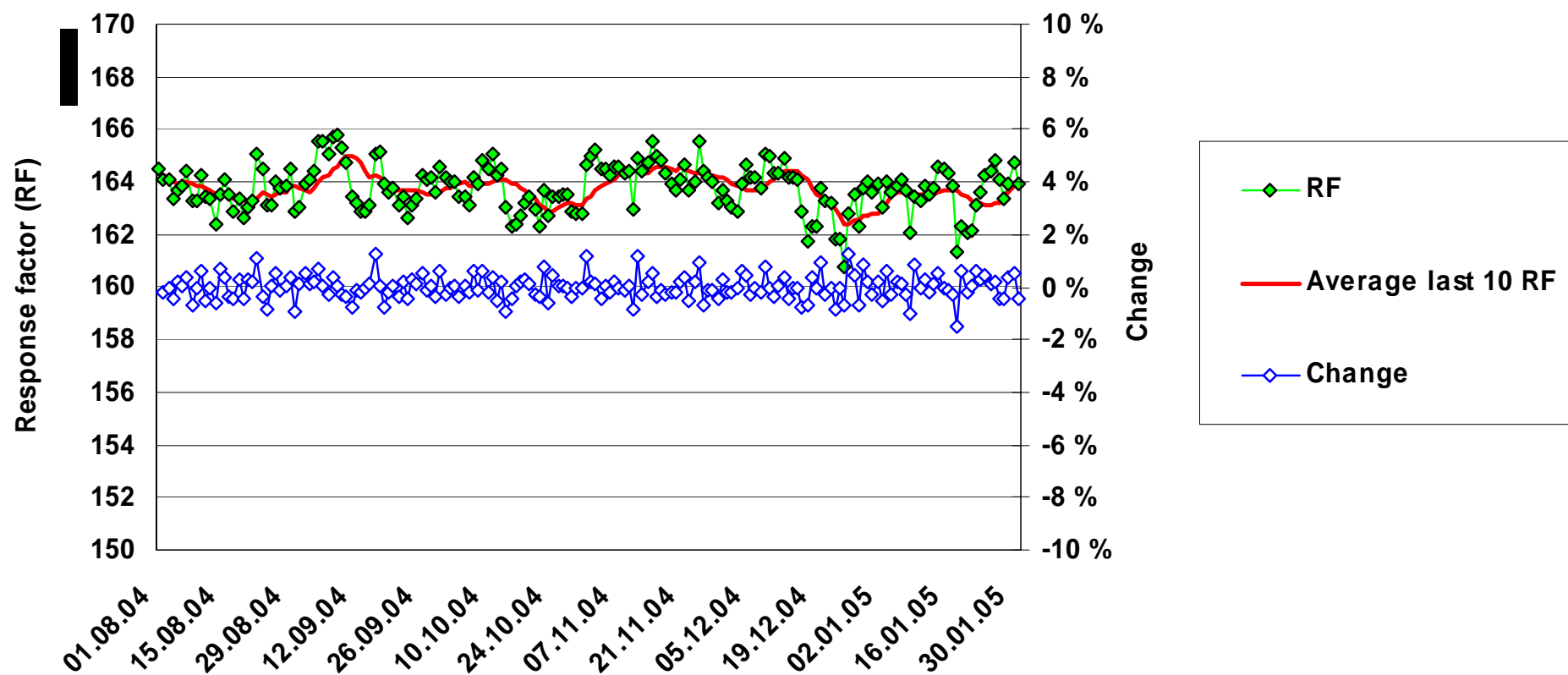
- Daglig eller ukentlig kalibrering
- Sum unormalisert mol% innenfor gitte grenser (100% +/- 1% evt. 2%)
- Kontroll av endring i responsfaktor (RF) og retensjonstid (RT)
- Akseptkriterier i forhold til aktuell kalibreringsgass
- Automatisk "benchmark" kalibrering (Responsfaktorer oppdateres ikke)
- Automatisk kalibrering med "justering" (Responsfaktorer oppdateres)
- Dokumentasjon/Lagring av kalibreringsdata, f.eks. RT, peak height, peak width, peak area, RF, unormalisert og normalisert sum mol%

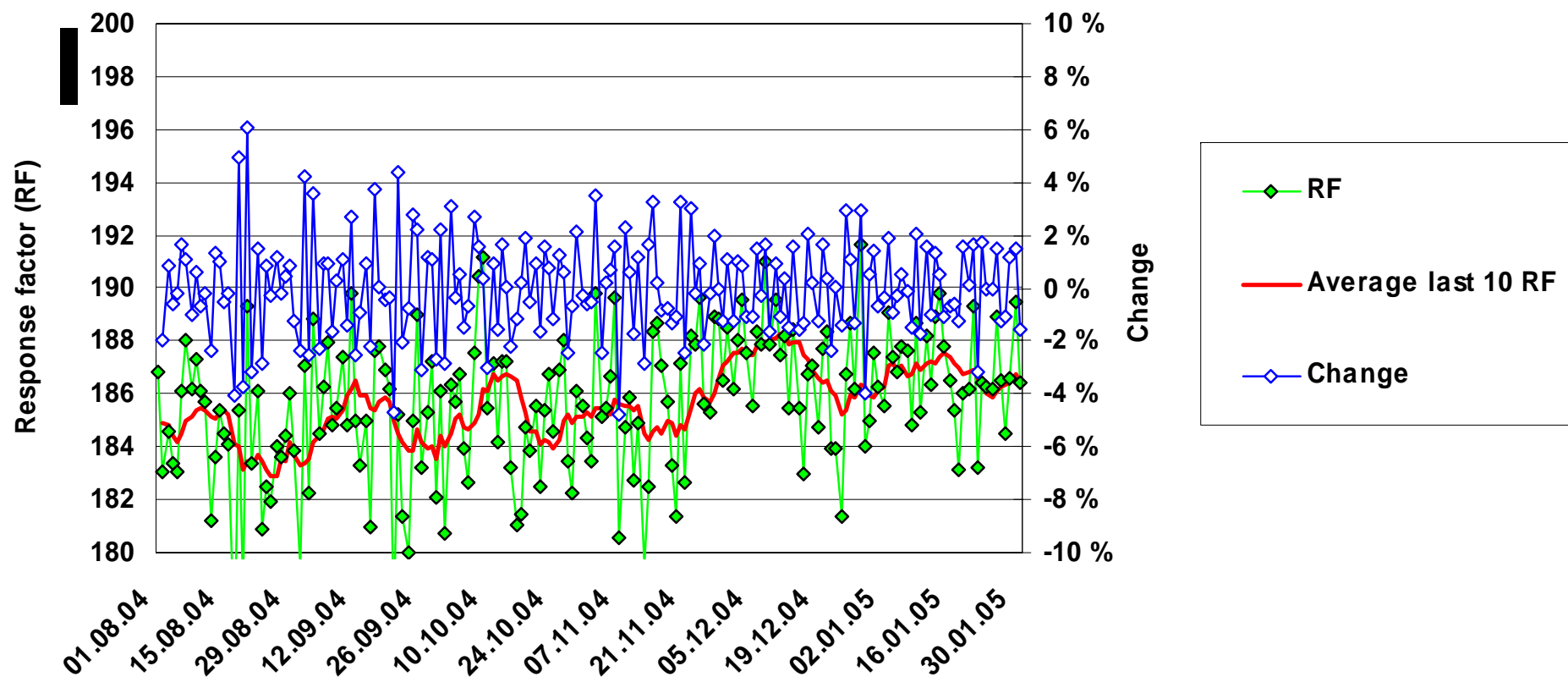
- Verifikasjon av autokalibrering
- Kontroll av bæregass, nivå, trykk, flowrate
- Kontroll av kalibreringsgass, fyllingsgrad, trykk, representativitet
- Analyse av kalibreringsgass før den tas i bruk
- Sjekk av kromatogram
- Kontroll av endring i responsfaktor (RF) og evt. retensjonstid (RT)
  - dokumentasjon av kalibrerings "historikk"
  - RF endring, akseptgrenser (f.eks 5%)
  - evt. komponentspesifikke toleransegrenser
- Kontroll av filtre, er prøven representativ?
- Temperatur i samplelinje (min. 10 °C over HCDP)
- Kontrollberegning av gasskvalitets parametere iht. ISO-6976, kalkulasjonsnøyaktighet  $< \pm 0,001\%$

1. Retensjonstider (RT)
2. Responsfaktorer (RF)
3. Atmosfæretrykk
4. Unormalisert sum mol %
5. Kalkulert densitet vs. målt densitet
6. Kalkulert lyd hastighet (VOS) vs. målt lyd hastighet
7. Avvik mellom GCer ved duplisert system
8. Spotanalyser vs. online GC analyser
9. Avvik mellom GC analyser av “samme” gass på ulike lokasjoner

## Response factor for C<sub>1</sub> [Methane]



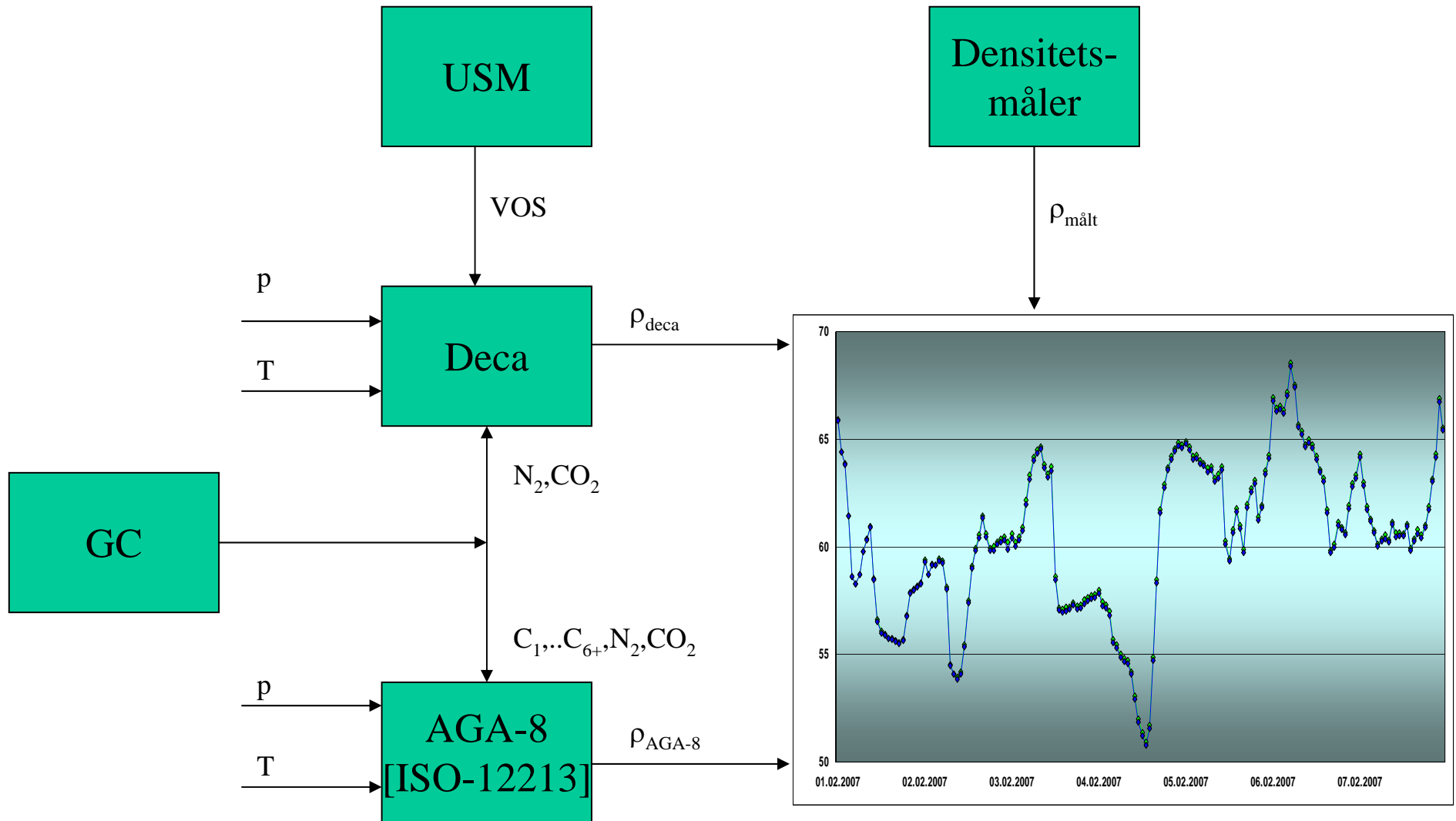
Response factor for nC<sub>4</sub> [normal-Butane]

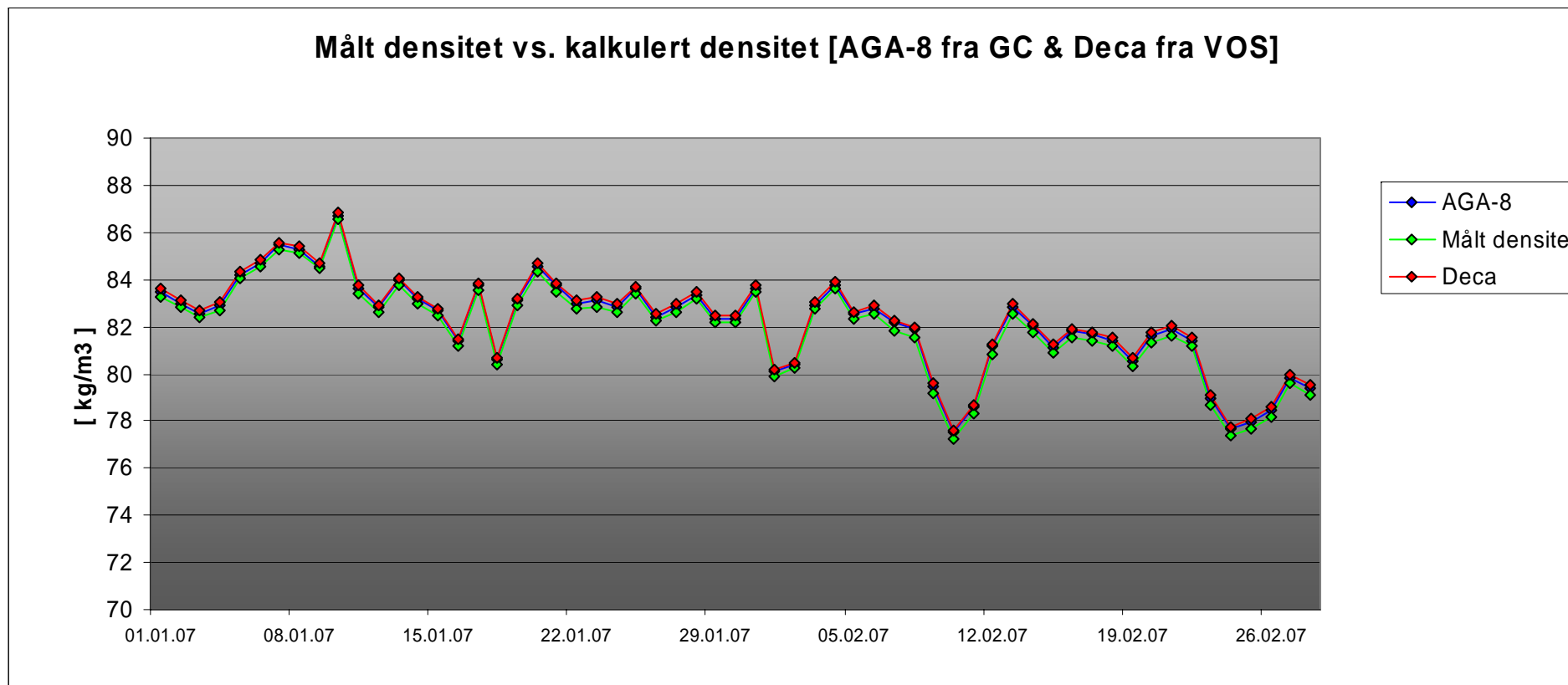
Response factor for nC<sub>5</sub> [normal-Pentane]

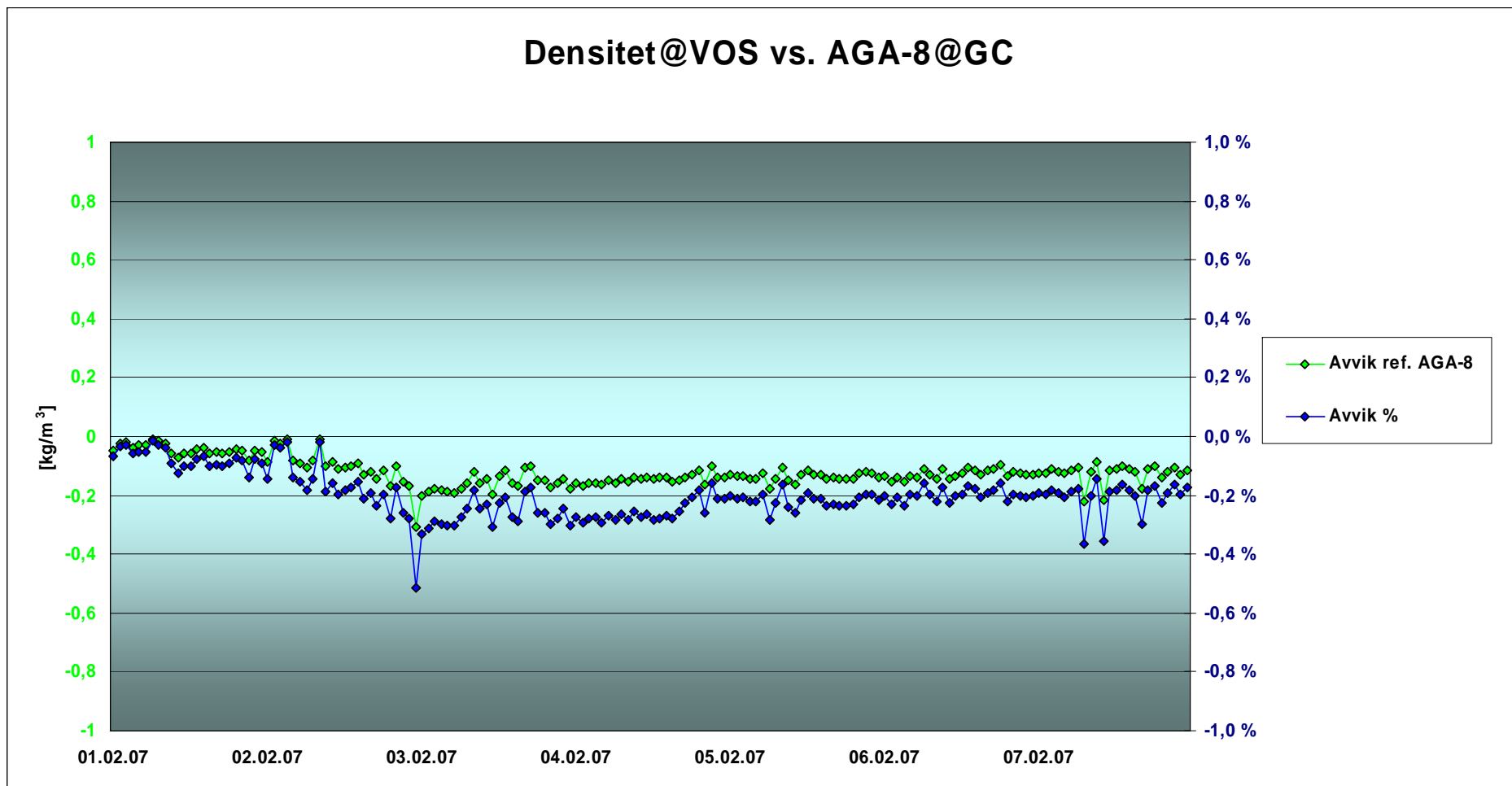


Eksempel på brukte akseptgrenser for tillatt endring i RF, basert på statistisk behandling av historiske kalibreringsdata, typisk  $3\sigma$

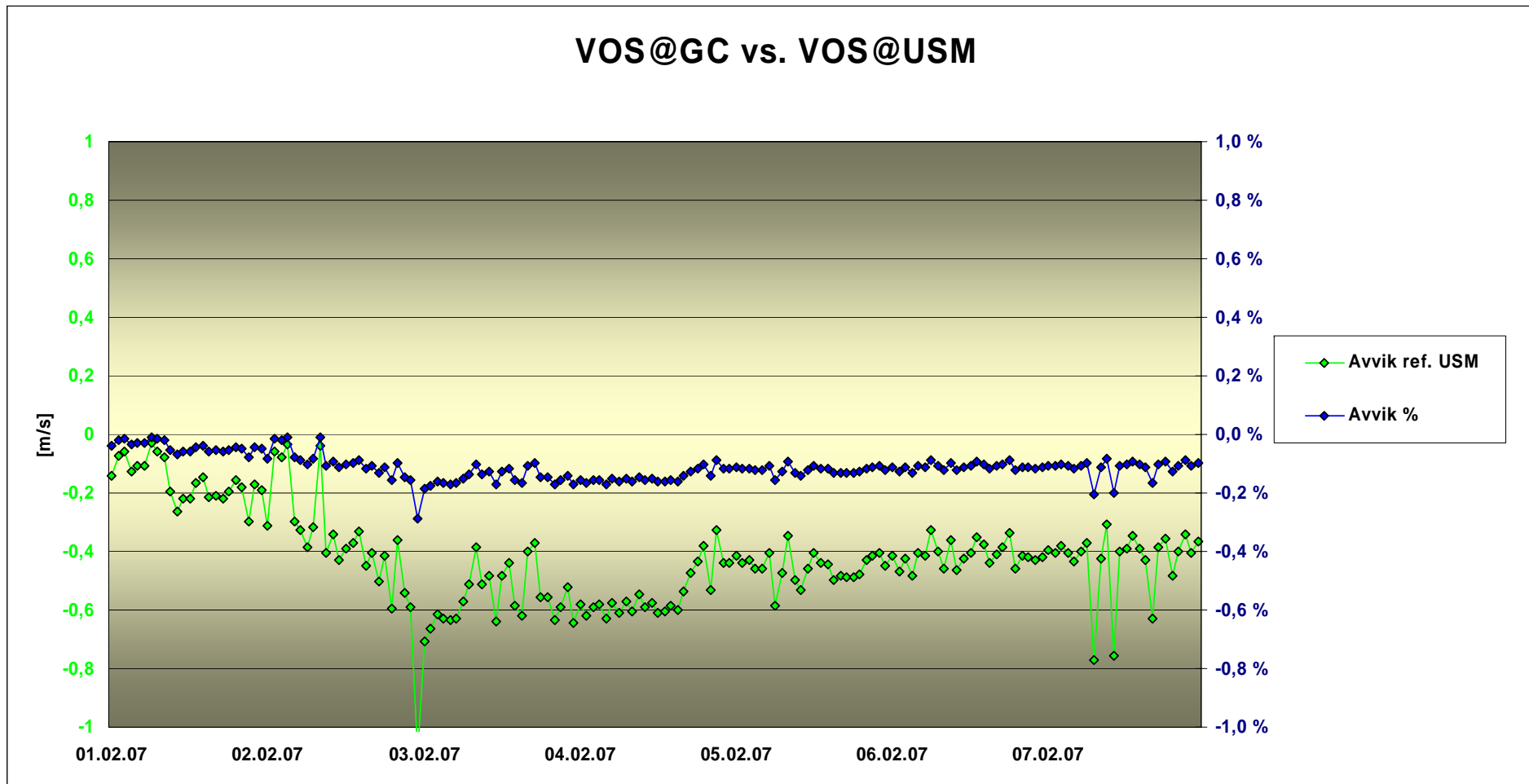
Komponen	Mol %	Maks. endr RF
C6+	0.0040	10 %
C3	3.1480	2 %
iC4	0.2520	2 %
nC4	0.4340	2 %
iC5	0.0460	5 %
nC5	0.0400	5 %
C02	2.0740	2 %
C2	9.4100	2 %
N2	0.6700	2 %
C1	83.9220	2 %

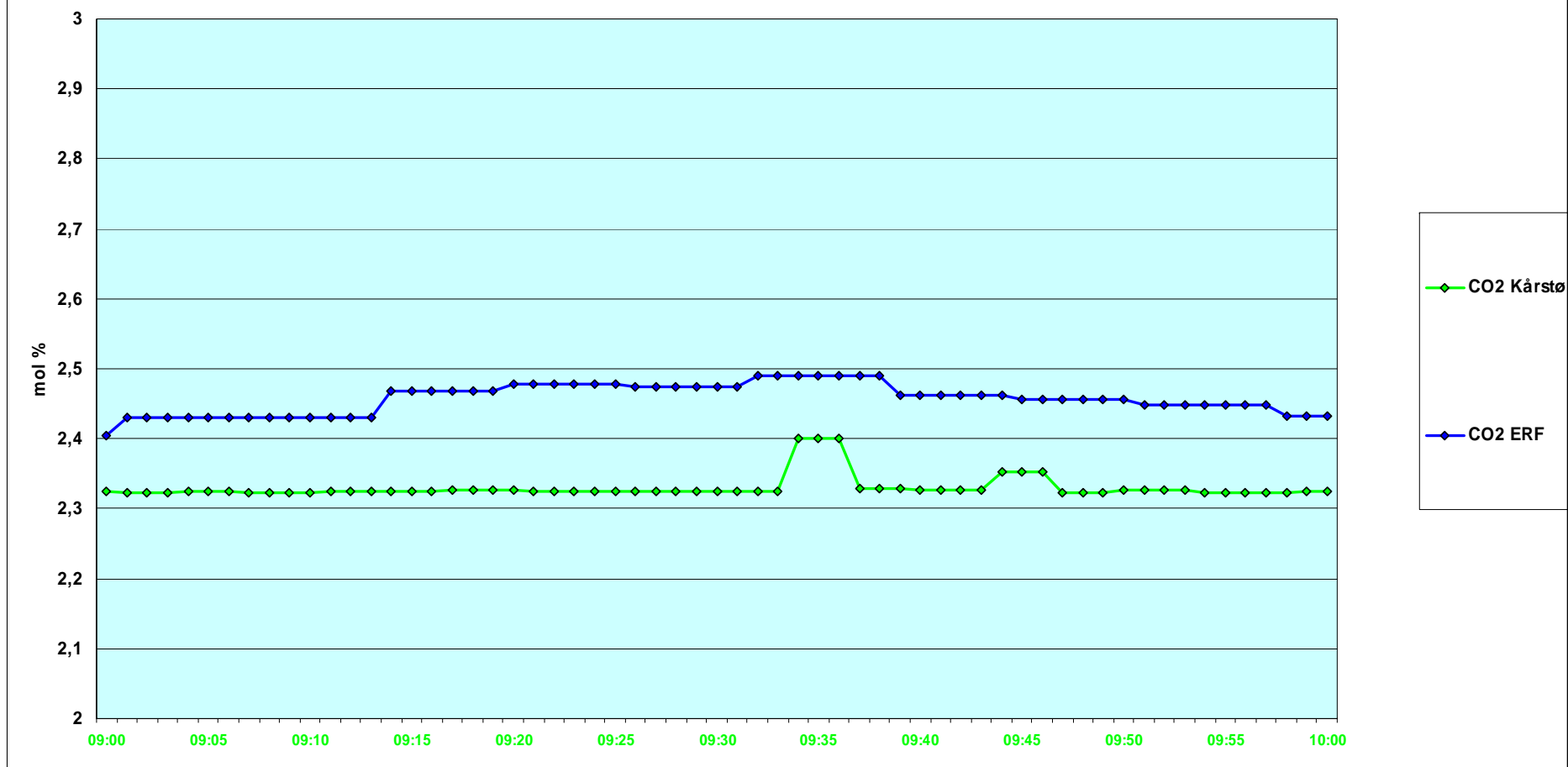




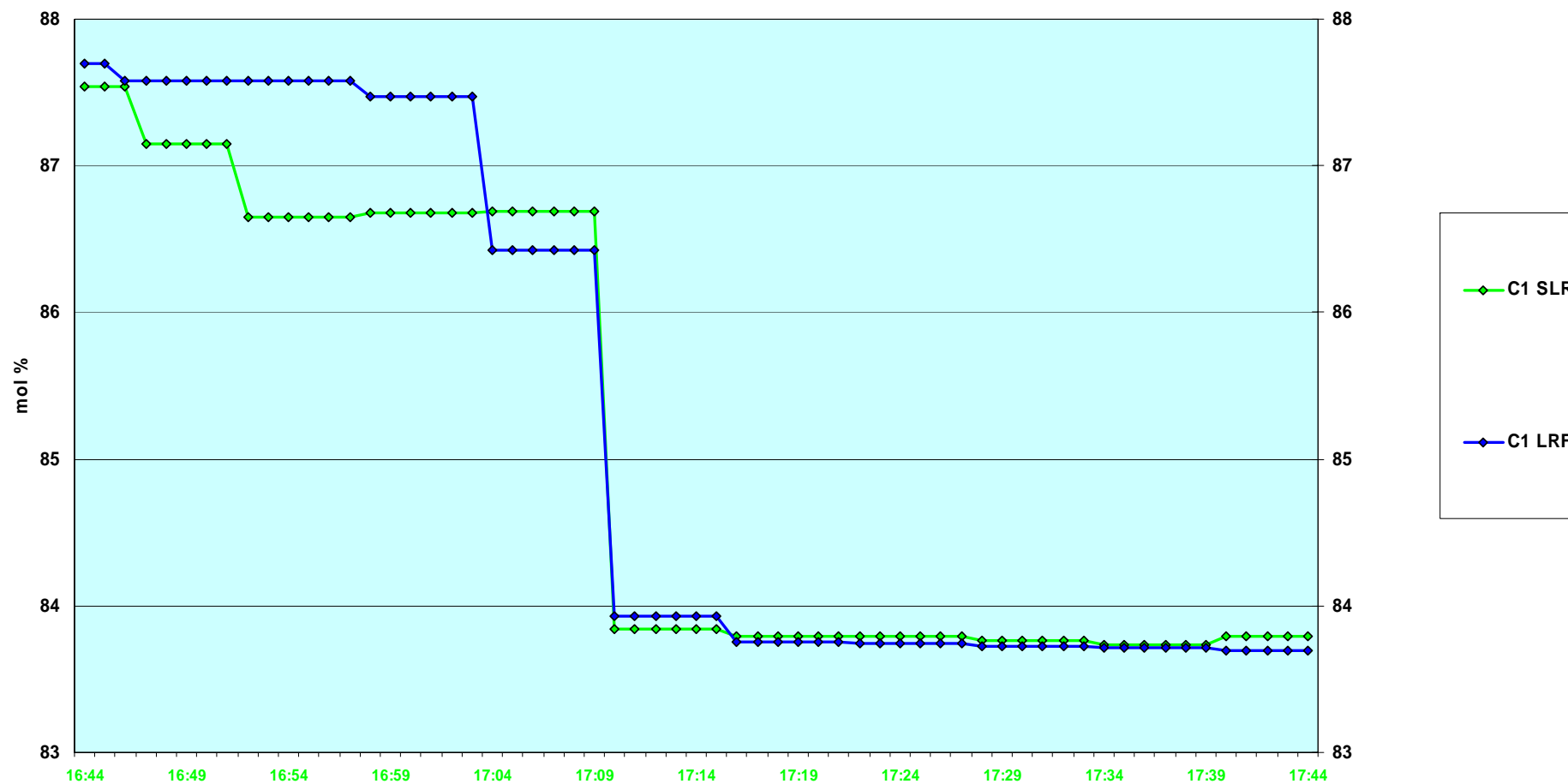


## VOS@GC vs. VOS@USM



CO<sub>2</sub> "peak" fra Kårstø@01.03 09:35 - "gjenfunnet" i Dornum@03.03 10:32

C1 "peak" fra Sleipner 30.12.06 17:09 - "gjenfunnet" i Easington 02.01.07 02:15





- Med norsk gass til Europa

**GASSCO**