

**SELECCIÓN, MONTAJE Y ASEGURAMIENTO METROLÓGICO DE UNA
TECNOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL
GAS NATURAL**

FREDY ORIELSON HERRERA PALENCIA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**SELECCIÓN, MONTAJE Y ASEGURAMIENTO METROLÓGICO DE UNA
TECNOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL
GAS NATURAL**

FREDY ORIELSON HERRERA PALENCIA

**Trabajo de Grado Presentado Como Requisito Para Optar al Título de
Ingeniero Químico**

Director

ARLEX CHÁVES GUERRERO

Ph.D. Ingeniero Químico

Codirector

LUIS EDUARDO GARCÍA SÁNCHEZ

Ingeniero Mecánico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

A Dios, por su inmensa sabiduría y permitirme disfrutar cada momento de mi vida.

A mi madre: Nancy Herrera, por su inmenso amor, dedicación y esfuerzo que me han convertido en la persona que soy.

A mi hermano: Stevens Herrera, por alegrarme la vida con su simpatía.

A mi tío: Pablo Herrera, por su absoluta confianza y brindarme la oportunidad de realizarme como profesional.

A Ángela Lizcano, por su paciencia, cariños y cuidados durante todos estos años de formación.

A toda mi familia, por creer en mí y apoyarme en cada decisión tomada.

A mis amigos de universidad, por sus enseñanzas y acompañarme incondicionalmente en esta etapa de mi vida.

FREDY ORIELSON HERRERA PALENCIA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco inmensamente a la *Corporación CDT de GAS* y en especial a su director: *Henry Abril Blanco*, por su voto de confianza y darme la oportunidad de realizar este proyecto.

Muchísimas gracias al Profesor *Arlex Chaves Guerrero* por su dedicación y consejos que me dejaron valiosas enseñanzas. Muchas gracias por ser partícipe de mi formación y creer siempre en mis capacidades.

Muchísimas gracias al Ing. *Luis Eduardo García Sánchez*, por sus enseñanzas, paciencia, consejos y en especial por su confianza depositada para culminar una de las etapas más importantes de mi vida.

Muchas gracias a todos mis compañeros de la *Corporación CDT de GAS*, por compartir sus conocimientos y estar siempre dispuestos a colaborar en los momentos difíciles.

Muchas gracias a mi tío Pablo Herrera, a su esposa Ángela Lizcano y a sus hijos John Herrera y Jenny Herrera por apoyarme incondicionalmente y abrirme las puertas de su casa.

Gracias a todos mis amigos por acompañarme en este proceso importante en mi vida.

Y por último, le doy muchísimas gracias a mi Madre por ser esa mujer luchadora y especial que entrega todo por ver a sus hijos convertidos en unos hombres de bien.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	21
1.1. Gas natural	21
1.2. Parámetros de calidad del gas natural en Colombia	22
1.2.1. Poder calorífico del gas natural.....	22
1.3. Tecnologías para la determinación del poder calorífico.....	23
1.3.1. Análisis por calorimetría	23
1.3.2. Cromatografía de gases.....	23
1.3.3. Métodos correlativos	24
1.4. Aseguramiento metrológico	24
2. METODOLOGÍA.....	26
2.1. Estado del arte de las tecnologías para la medición del PC	26
2.2. Selección de la tecnología a implementar	27
2.3. Selección del equipo analítico	27
2.4. Proceso de instalación.....	28
2.5. Aseguramiento Metrológico	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	34
3.1. Test de Ruido	34
3.2. Diseño del proceso de medición y análisis de repetibilidad	35
3.3. Calibración del cromatógrafo Agilent 7890A.....	40

3.4. Análisis de una muestra ciega: Gas Cusiana	40
3.5. Determinación del poder calorífico: Gas Cusiana.....	42
3.6. Programa de control de la calidad y mejora del Proceso de Medición.	44
3.6.1. Programa de calibración	44
3.6.2. Programa de verificación.....	44
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del gas natural en diferentes yacimientos del país.	21
Tabla 2. Límites del PC en las líneas de transporte de GN.	22
Tabla 3. Parámetros de desempeño y funcionalidad evaluados a los sistemas cromatográficos	28
Tabla 4. Alcance de medición del cromatógrafo Agilent 7890A.....	31
Tabla 5. Comparación de los cromatógrafos Agilent 7890A y SRI 8610C.....	42
Tabla 6. Comparación del poder calorífico obtenido de los cromatógrafos Agilent 7890A y SRI 8610C.	43

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ciclo de Aseguramiento metrológico.	25
Figura 2. Esquema general de la metodología.	26
Figura 3. PFD del sistema cromatográfico de la Corporación CDT de GAS.....	29
Figura 4. Instalación realizada al cromatógrafo Agilent 7890A.	30
Figura 5. Comparación del ruido y deriva para cada detector.	35
Figura 6. Comparación de los cromatogramas..	37
Figura 7. Desviación estándar relativa de cada uno de los componentes de los MRGC de acuerdo a la metodología implementada.	38
Figura 8. Comparación del %RSD del área de cada uno de los componentes de la muestra Cusiana, utilizando los cromatógrafo SRI 8610C y Agilent 7890A.....	40

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Especificaciones de calidad del GN en Colombia.....	51
ANEXO B. Métodos correlativos para la determinación del poder calorífico	52
ANEXO C. Configuración del cromatógrafo Agilent 7890A de la corporación CDT de GAS	53
ANEXO D. Composición de los materiales de referencia gaseosos certificados utilizados para la calibración del cromatógrafo	54
ANEXO E. Estimación de incertidumbre en cromatografía de gases	55
ANEXO F. Determinación del ruido ASTM y deriva por medio del software OpenLAB CDS Chemstation.....	58
ANEXO G. Configuración del método cromatográfico para el análisis de GN.	60
ANEXO H. Metodologías de inyección de los MRGC al cromatógrafo Agilent 7890A	61
ANEXO I. resultados de calibración del cromatógrafo Agilent 7890A con el software OpenLAB CDS Chemstation	63

ANEXO J. Resultados de calibración del cromatógrafo Agilent 7890A con la plantilla de cálculo de la corporación CDT de GAS	66
ANEXO K. Resultados de composición y propiedades del gas naturalCusianaobtenidos con el cromatógrafo Agilent 7890A	71
ANEXO L. Resultados de composición y propiedades del gas natural cusiana obtenidos con el cromatógrafo SRI 8610C	72

NOMENCLATURA

CG	Cromatografía de Gases
GN	Gas Natural
MPCED	Millones de pies cúbicos estándar diarios
MRGC	Material de Referencia Gaseoso Certificado
PC	Poder Calorífico
RSD	Relative Standard deviation, Desviación estándar relativa

GLOSARIO

AJUSTE. Operación destinada a llevar un aparato de medición a un funcionamiento y a una exactitud conveniente para su implementación.

CALIBRACIÓN. Comparación entre un instrumento de medida y un equipo con mayores características metrológicas o patrón de medida.

CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS. Característica identificable que puede inferir en los resultados de medición. Las características metrológicas pueden ser el objeto de la medición. Entre estas características se tiene el intervalo de medición, repetibilidad, estabilidad, deriva, resolución, etc.

DERIVA. Variación continua o incremental de una indicación a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las características metrológicas de un instrumento de medida.

ERROR DE MEDIDA. Diferencia entre un valor medido de una magnitud y un valor de referencia

EXACTITUD DE MEDIDA. Proximidad entre un valor medido y un valor verdadero de un mensurando. El concepto “exactitud de medida” no es una magnitud y no se expresa numéricamente. Se dice que una medición es más exacta cuanto más pequeño es el error de medida.

INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN. Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los resultados que pueden ser atribuidos razonablemente al mensurando.

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO. Es un material de referencia donde una o más de sus propiedades están certificadas por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización de la unidad en la que se exprese los valores de la propiedad. Cada valor certificado viene acompañado de su incertidumbre para un nivel declarado de confianza.

MENSURANDO. Es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente.

PATRÓN DE MEDIDA. Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición, destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad de una magnitud.

PATRÓN PRIMARIO DE MEDIDA. Patrón establecido mediante un procedimiento de medida primario o creado como un objeto elegido por convenio. Por ejemplo: el prototipo internacional del kilogramo, como objeto elegido por convenio.

PRECISIÓN DE MEDIDA. Proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. Es habitual que la precisión de una medida se exprese numéricamente mediante medidas de dispersión tales como la desviación típica y la varianza.

REPETIBILIDAD. Es la diferencia entre resultados sucesivos, obtenidos por un mismo operador, con el mismo equipo, en condiciones de funcionamiento constante, y aplicado sobre una matriz de prueba idéntica

REPRODUCIBILIDAD. Es la diferencia entre resultados sucesivos obtenidos por distintos operadores, en diferentes laboratorios o a diferentes condiciones de trabajo, sobre una matriz de prueba idéntica.

REQUISITOS METROLÓGICOS. Son aquellos requisitos de medición que dependen de las especificaciones para las variables por medir o del mismo equipo de medición. Los requisitos pueden estar expresados como un error máximo permitido, incertidumbre permitida, límites de medición, etc.

TIEMPO DE RETENCIÓN. En cromatografía, es el tiempo que tarda un mensurando en pasar a través del sistema (desde el inyector hasta el detector), bajo condiciones especificadas.

TRAZABILIDAD METROLOGICA. Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida

VERIFICACIÓN. Conjunto de operaciones efectuadas por una entidad metrológica, legalmente autorizada, con el fin de comprobar y afirmar que un instrumento de medición satisface enteramente las exigencias o las reglamentaciones.

RESUMEN

TÍTULO: SELECCIÓN, MONTAJE Y ASEGURAMIENTO METROLÓGICO DE UNA TECNOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL GAS NATURAL *

AUTOR: Fredy Orielson Herrera Palencia. **

PALABRAS CLAVES: Gas Natural, Poder calorífico, Aseguramiento metrológico, Cromatografía, Repetibilidad, Error normalizado.

DESCRIPCIÓN:

En la industria del gas natural la compra y venta de este combustible se realiza en términos de energía, la cual depende de la cantidad de gas (masa o volumen) y del poder calorífico que posea el mismo. Cualquier error en la determinación de esta última propiedad causado por mediciones incorrectas, conlleva a pérdidas económicas y procesos judiciales entre las partes interesadas. Para evitar estos inconvenientes, es necesario contar con un programa de aseguramiento metrológico que garantice que los equipos e instrumentos de medición, calibración y ensayo tengan las características metrológicas adecuadas para su implementación y que los errores en las mediciones sean conocidos y controlados.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo es seleccionar, instalar y asegurar metrológicamente una tecnología que permita determinar el poder calorífico del gas natural en Colombia, con el fin de fortalecer las capacidades de medición de la *Corporación CDT de GAS*. Para cumplir con este objetivo, se realizó un estado del arte de las tecnologías disponibles para determinar el poder calorífico del gas natural, donde la cromatografía de gases fue seleccionada debido a su principio de operación sencillo y por poseer repetibilidades entre $\pm 0,01\%$ a $\pm 1\%$. El cromatógrafo seleccionado para la aplicación fue un Agilent 7890A, el cual se aseguró metrológicamente siguiendo el procedimiento descrito en la norma NTC/ISO 10012. El equipo fue calibrado y comparado con el cromatógrafo que se encuentra actualmente en la corporación CDT de GAS (SRI 8610C) acreditado por la ONAC, dando un error normalizado de 0,59% en poder calorífico, lo cual indica que el equipo es comparable metrológicamente con el cromatógrafo del CDT de GAS.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Co-director: Ing. Luis Eduardo García Sánchez.

ABSTRACT

TITLE: SELECTION, ASSEMBLY AND METROLOGICAL ASSURANCE OF ONE TECHNOLOGY TO DETERMINATE THE HEATING VALUE OF NATURAL GAS *

AUTHOR: Fredy Orielson Herrera Palencia. **

KEY WORDS: Natural gas, Heating Value, Metrological assurance, Chromatography, Repeatability, Normalized error.

DESCRIPCIÓN:

Natural gas market depends of energy content which varies with the amount of mass or volume and more importantly heating value. Any mistake in the latter property determination caused by wrong measurements, leads economic losses and prosecutions between the traders. To avoid these issues, it is necessary to have a metrological assurance program, guaranteeing the appropriate metrological requirements in the measurement, calibration and testing equipment. And allowing to know and control the errors in the measurement.

The aim of this work is to choose, install and assure metrologically one technology that allows determining the heating value of natural gas in Colombia, in order to strengthen the measurement capabilities of the *Corporación CDT de GAS*. To achieve this goal, was made a state of the art about to the available technologies, and finally was chosen the gas chromatography because of its simple operation principle and has repeatability of $\pm 0,01\%$ to $\pm 1\%$. The chromatograph used was an Agilent 7890A, which was metrologically assured and following the procedure described in NTC/ISO 10012 standard. The equipment was calibrated and compared with other that is currently installed in *Corporación CDT de GAS* (SRI 8610C) that is accredited by ONAC, obtaining a normalized error of 0,59% on heating value, what means that the installed equipment is metrologically comparable with *Corporación CDT de GAS* chromatograph.

* Work Degree.

** Faculty of Physicochemical Engineering's. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Codirector: Ing. Luis Eduardo García Sánchez.

INTRODUCCIÓN

El gas natural (GN) es considerado como la fuente de energía fósil más limpia por su bajo contenido de contaminantes y por tener una mayor eficiencia de combustión, en comparación con el petróleo y el carbón [1]. Estas ventajas, han aumentado su uso de manera tal, que para el año 2010 el GN ocupó el tercer puesto de la canasta energética mundial. En el caso de los países de sur y centro América, el GN obtuvo un incremento del 3% en participación en la canasta energética entre los años 2000 y 2010, sustentado en un mayor consumo del combustible en países como Brasil, Argentina y Trinidad & Tobago [2].

En Colombia, el comportamiento de la actividad exploratoria en ésta última década ha presentado un importante crecimiento en la perforación de pozos, pasando de 18 en el 2000 a cerca de 112 en el 2010 [2]. Durante este último año, el suministro de GN para consumo interno se incrementó, pasando de 573 MPCED¹ en el 2000 a 870 MPCED en el año de referencia. De igual manera, las redes de transporte y distribución de GN tuvieron un crecimiento significativo en extensión, aumentando el número de poblaciones beneficiarias con este energético [2].

Los precios del GN se rigen básicamente por su *Poder Calorífico* (PC) y por el cumplimiento de parámetros de calidad (composición de contaminantes), los cuales en Colombia, son establecidos por la Comisión de Regulación de Energía y Gas – CREG. La medición de estos parámetros de calidad y el seguimiento estricto de los procesos de medición, son necesarios para demostrar la conformidad frente a los límites especificados de la calidad del GN, y permiten garantizar el suministro de un «energético limpio y de un coste justo» a los usuarios finales. Si no se presta atención a estas mediciones, se pueden obtener problemas en la líneas de transporte causados por la aceleración de la corrosión, formación de hidratos debido a la presencia de vapor de agua, disminución del PC

¹ MPCED: Millones de Pies Cúbicos Estándar Diarios. En la industria del gas natural, las unidades inglesas son más utilizadas.

por presencia de grandes cantidades de inertes, además de pérdidas económicas causadas por las mediciones inexactas del PC. Como un ejemplo de la repercusión financiera de estas imprecisiones, considere una corriente de GN que fluye a 100 MPCED con un PC de 1000 BTU/PCE; si el precio del GN es de \$4 USD/ millón BTU el valor de dicha corriente sería \$400.000 USD al día; un error en el valor del PC de tan solo 0,5% causado por un análisis incorrecto, resultaría en una pérdida económica de \$2000 USD por día o \$730000 USD al año [3].

La *Corporación CDT de GAS*, reconociendo la importancia de brindar a los clientes resultados metrológicamente confiables; se ha propuesto fortalecer sus capacidades de medición de los parámetros de calidad del GN, incorporando tecnología de punta y un programa de aseguramiento metrológico que permitan determinar las propiedades del GN con una alta exactitud y una mínima incertidumbre. Además, busca brindar trazabilidad a un laboratorio móvil de metrología, a través de la recertificación de sus Materiales de Referencia Gaseosos Certificados (MRGC), por medio de la aplicación de la norma ISO 6143:2001 [4]. *Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este proyecto consiste en seleccionar, instalar y asegurar metrológicamente una tecnología que permita determinar el PC del GN colombiano, para fortalecer las capacidades de medición de la Corporación CDT de GAS.*

Para cumplir con este objetivo, se realizó una revisión del estado del arte de las tecnologías disponibles para la determinación del PC del GN, con el fin de seleccionar la tecnología que tuviera las mejores características de desempeño, funcionalidad y seguridad. Una vez seleccionada, se realizó la ingeniería básica para reunir los componentes necesarios utilizados en el montaje del equipo y su puesta en marcha en el laboratorio. Por último, se llevó a cabo un conjunto de pruebas para evaluar las características metrológicas del equipo, con el fin de validar el método de análisis y generar un programa de aseguramiento metrológico.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. Gas natural

El GN es una mezcla de gases combustibles formados en el subsuelo como resultado de la descomposición de la materia orgánica atrapada bajo la superficie terrestre por centenares de miles de años. El principal componente del GN es el metano (CH_4), pero también está compuesto por otros hidrocarburos como el etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), pentano (C_5H_{12}) e hidrocarburos pesados (C_6+) pero en concentraciones más pequeñas. El GN por lo general, también puede contener impurezas como nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O) [5].

La composición del GN depende principalmente del yacimiento del cual es obtenido, por lo que sus propiedades pueden variar de un pozo a otro [5]. En la Tabla 1, se presenta las composiciones típicas del GN en diferentes yacimientos del país. De esta se puede observar, que la concentración de metano puede variar aproximadamente entre el 80% y 100% molar. El contenido de impurezas que presenta el gas son muy pequeñas, representadas en N_2 (0,7% molar a 1,2% molar) y CO_2 (0% molar a 4% molar).

Tabla 1. Composición del gas natural en diferentes yacimientos del país.

COMPONENTE	FORMULA	CUSIANA	APIAY	BALLENA
		% MOL		
Metano	CH_4	79,817	82,394	98,575
Etano	C_2H_6	9,218	10,332	0,200
Propano	C_3H_8	4,220	1,923	0,038
Iso-Butano	C_4H_{10}	0,967	0,237	0,013
N-Butano	C_4H_{10}	0,977	0,239	0,005
Iso-Pentano	C_5H_{12}	0,283	0,050	0,006
N-Pentano	C_5H_{12}	0,122	0,021	0,004
N-Hexano	C_6H_{14}	0,031	0,004	0,013
Nitrógeno	N_2	0,852	1,075	1,121
Dióxido de Carbono	CO_2	3,514	3,725	0,030

Fuente: Corporación CDT de GAS.

1.2. Parámetros de calidad del gas natural en Colombia

La calidad del GN es el conjunto de especificaciones tales como composición y características fisicoquímicas que debe cumplir el gas cuando éste es transportado y almacenado, para preservar la seguridad de las personas, medio ambiente e instalaciones de los transportadores y usuarios finales. Estos parámetros se encuentran definidos en la resolución CREG 071 de 1999 (Reglamento Único de Transporte de gas natural – RUT), la cual enuncia los límites máximos y mínimos permisibles del PC en las líneas de transporte de GN. Estos límites son presentados en la Tabla 2 (para más detalle de los parámetros de calidad de gas natural diríjase al ANEXO A) [6].

Tabla 2. Límites del PC en las líneas de transporte de GN.

ESPECIFICACIONES	SISTEMA INTERNACIONAL	SISTEMA INGLÉS
Máximo poder calorífico bruto ¹	42,8 MJ/m ³	1150 BTU/ft ³
Mínimo poder calorífico bruto ¹	35,4 MJ/m ³	950 BTU/ft ³

¹ Todos los datos referidos a metro cúbico o pie cúbico de gas a condiciones estándar (14.65 psia y 60°F, en Colombia).

Fuente: Resolución CREG 071 de 1999.

1.2.1. Poder calorífico del gas natural

El PC de un combustible representa la cantidad de energía transferida como calor, generada por la combustión completa de una unidad de masa del combustible a una temperatura y presión de referencia [7].

Dependiendo del estado termodinámico del agua formada en la reacción: líquido o gas, se diferencia un PC superior o grueso (“Gross”) y un PC inferior o neto (“Net”) respectivamente. Sin embargo en la industria del GN, los procesos de compra y venta del combustible se realizan por medio del PC superior según lo establecido por las regulaciones gubernamentales tanto en Colombia como en el exterior [8].

1.3. Tecnologías para la determinación del poder calorífico

A continuación se realiza una breve descripción de los métodos actualmente utilizados para la medición del PC en el GN.

1.3.1. Análisis por calorimetría

Sus objetivos principales son la medición de capacidades caloríficas de sistemas de diversa composición, la evaluación de los efectos térmicos de las reacciones químicas y el establecimiento de las dependencias entre los efectos térmicos y los parámetros de estado [9]. De acuerdo al principio de medición de las diferentes técnicas calorimétricas, las tecnologías disponibles pueden ser divididas en dos grupos [10]:

☞ *Calorímetros de combustión de gas de llama abierta:* Su principio básico consiste en quemar de manera controlada una cantidad constante de gas. El calor de combustión generado por la reacción es transferido a un fluido de absorción de calor (agua o aire). Como consecuencia, se aumenta la temperatura del fluido de absorción que es directamente proporcional al valor del PC del gas.

☞ *Calorímetros de oxidación catalítica sin llama:* en este tipo de calorímetros, el gas y el aire se conducen hasta un lecho empacado de pellets catalíticos. Durante este proceso el gas se oxida y el calor de combustión liberado incrementa la temperatura del lecho, la cual es registrada y se toma como referencia para el cálculo del PC del gas.

1.3.2. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (CG) es un método de separación utilizado para identificar los componentes de mezclas simples y complejas, donde los compuestos a separar, se distribuyen en dos fases inmiscibles conocidas como fase estacionaria y fase móvil.

La determinación del PC por medio de este método, se basa en el principio de que cada constituyente del gas hace una contribución al valor de esta propiedad según su participación molar en la mezcla [10]. Por lo tanto, si se conoce la composición de cada componente es posible calcular con certeza propiedades del GN como: poder calorífico, gravedad específica e índice de Wobbe utilizando normas internacionales estandarizadas como la ISO 6976:1995 [11] y ASTM D3588-98(03) [7].

1.3.3. Métodos correlativos

Estos métodos se basan en la medición de propiedades físicas como velocidad del sonido, conductividad térmica, absorción infrarroja y permisividad dieléctrica. Para determinar el PC, se cuantifica por lo menos tres de dichas propiedades que permitan inferir la composición aproximada de los componentes, para luego aplicar normativas internacionales como ISO y ASTM y, determinar las propiedades de calidad del GN entre ellas el PC [10]. En el ANEXO B se presentan algunos métodos correlativos ya desarrollados.

1.4. Aseguramiento metrológico

Asegurar un nivel de calidad apropiado de las mediciones, es una manera de mitigar las pérdidas económicas y mejorar continuamente los procesos de medición. Actualmente la norma ISO 10012:2003 [12], presentan un modelo de *gestión de las mediciones*, el cual busca asegurar que los equipos y los procesos de medición sean adecuados para su uso previsto, con el fin de obtener mediciones de alta calidad metrológica.

El *aseguramiento metrológico* es la parte de la gestión de la mediciones, que incluye un conjunto de actividades programadas mediante las cuales se garantizan que: 1) los equipos e instrumentos de medición, calibración y ensayo, tengan características adecuadas para su uso, 2) que se poseen los procedimientos necesarios para garantizar la repetibilidad y reproducibilidad de las actividades

dentro de la organización, 3) que el operador de un instrumento tenga la habilidad necesaria para realizar la medición y que los errores en dichas mediciones sean conocidos y controlados [14, 15]. A continuación en la Figura 1 se presenta el ciclo de aseguramiento metrológico descrito en la norma ISO 10012:2003 [12].

Como se puede apreciar en la Figura 1, el ciclo de aseguramiento metrológico cuenta con diferentes etapas que permiten obtener un control más detallado del proceso de medición; esto con el objetivo de identificar y controlar los posibles errores durante la realización de una medición y así obtener resultados metrológicamente confiables.

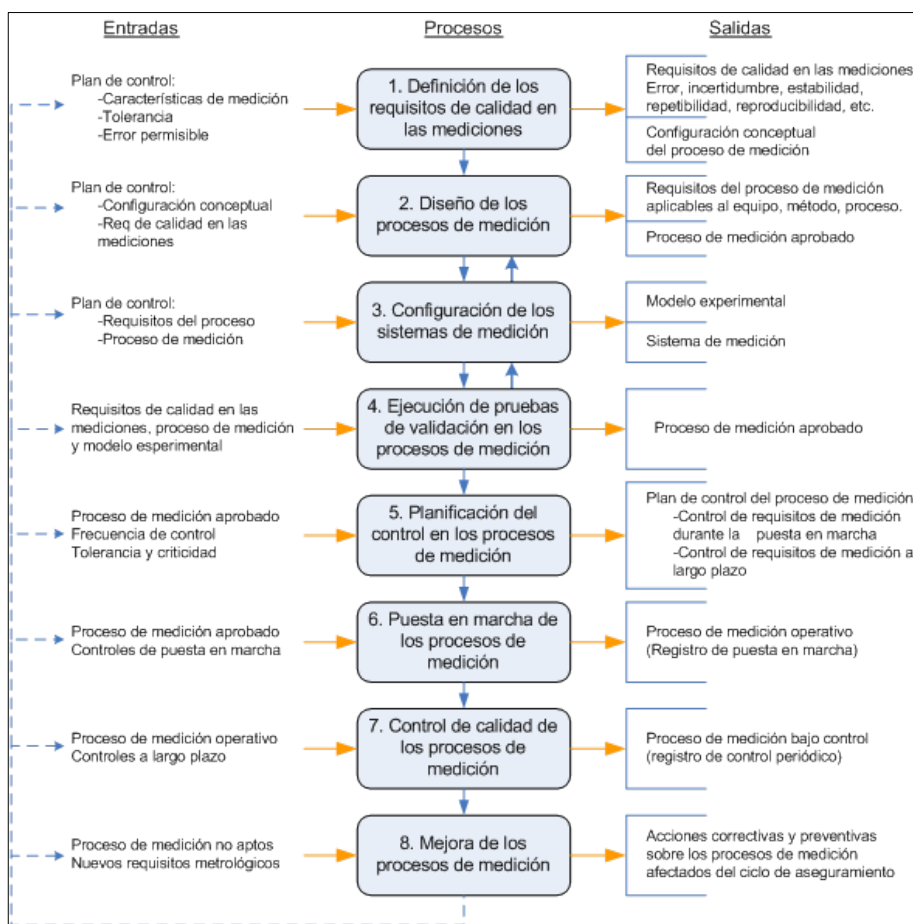


Figura 1. Ciclo de Aseguramiento metrológico.

Fuente: ISO 10012:2003 [12].

2. METODOLOGÍA

La metodología usada para el desarrollo del proyecto se llevó a cabo en 4 etapas principales, que se muestran en forma resumida en la Figura 2

2.1. Estado del arte de las tecnologías para la medición del PC

Se realizó una búsqueda sistemática de la información, para investigar las tecnologías que existen actualmente en la medición del PC. Con base en esta información, se identificaron dos tecnologías convencionales (calorimetría y CG) y una no convencional (métodos correlativos) cuyas características, ventajas y desventajas se encuentran en el informe de ingeniería: “*Estado del arte de tecnologías convencionales y no convencionales para la determinación del poder calorífico del gas natural*”. Este estado del arte se encuentra en el sistema de calidad de la corporación CDT de GAS identificado bajo el código *INFG-11-VAR-059-1703* [15].

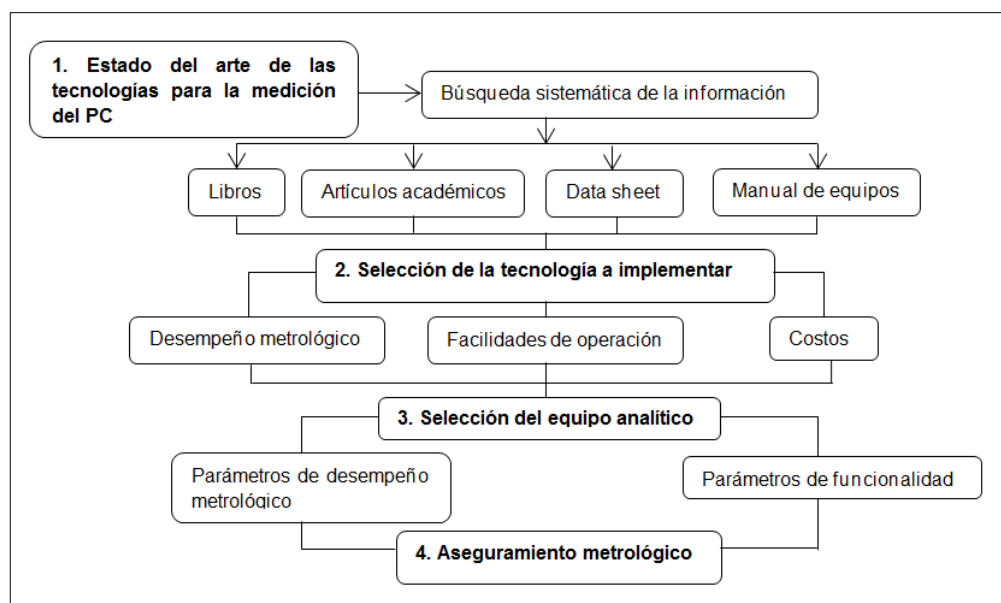


Figura 2. Esquema general de la metodología.

Fuente: Autor.

2.2. Selección de la tecnología a implementar

Una vez identificadas las diferentes tecnologías para la medición del PC, se evaluó por medio de diferentes fuentes bibliográficas, las características de desempeño metrológico, facilidades de operación y costos de las tres tecnologías, para seleccionar la más adecuada para el laboratorio de calidad de gas de la corporación CDT de GAS.

Dentro de este estudio se identificó la CG como la tecnología a usar, puesto que se basa en un principio de operación sencillo, que provee adecuadas características metrológicas. Con ella se obtienen repetibilidades en PC entre $\pm 0,01\%$ a 1% , a diferencia de la calorimetría que tiene repetibilidades entre $\pm 0,3\%$ y 7% y los métodos correlativos que está entre $\pm 0,2\%$ a $\pm 5\%$ [16,17]. Adicionalmente, es la más aplicada para la evaluación de la calidad del GN en los puntos de transferencia de custodia.

2.3. Selección del equipo analítico

El siguiente paso fue seleccionar el equipo analítico entre los disponibles en el mercado, a través de la comparación de parámetros de desempeño y funcionalidad. La Tabla 3, muestra las especificaciones de cada uno de los parámetros evaluados para el cromatógrafo Agilent 7890A, el cual cumple a cabalidad la mayoría de ellos. El cromatógrafo da repetibilidades menores a 1% RSD² para la respuesta del equipo, un límite de detección de $0,0005\%$ molar y tiempo de análisis hasta pentadecano de 30 min. Los parámetros evaluados fueron seleccionados de acuerdo al estudio ejecutado en el estado del arte: *“Tecnologías compactas y móviles para la medición de los parámetros de calidad del gas natural”*, realizado por la Corporación CDT de GAS y registrado bajo el código *INFG-11-VAR-131-1842* [17].

² RSD: Relative Standard Deviation, Desviación estándar relativa.

Tabla 3. Parámetros de desempeño y funcionalidad evaluados a los sistemas cromatográficos

Parámetros de Evaluación		Especificación	Agilent 7890A
Desempeño	Métodos Estandarizados	ASTM D1945, D1946, D2887, D2163	Cumple
	Tipo de Calibración	Multinivel	Cumple
	Repetibilidad	< 0,1 % molar para metano (ASTM D1945)	< 1 % RSD en la respuesta del equipo
	Límite de detección	0,001% molar para C ₆	0,0005% molar con detector FID
Funcionales	Tiempo de análisis	< 15 min hasta C ₆ , < 30 hasta C ₁₅	11 min hasta C ₆ , 30 min hasta C ₁₅
	Tiempo de estabilización	< 30 min (apagado)	30 min (apagado)
	Presión requerida de la muestra	Menor a la presión atmosférica	Cumple

Fuente: Tecnologías compactas y móviles para la medición de los parámetros de calidad del gas natural” [17].

Debido a las características del cromatógrafo Agilent 7890A, este fue seleccionado como el equipo analítico a implementar en el laboratorio de calidad de gas de la Corporación CDT de GAS. El equipo fue configurado con dos detectores (TCD³ y FID⁴), un inyector con división/sin división (S/SL⁵), cuatro columnas cromatográficas (tres empacadas y dos capilares) y tres válvulas multi-puertos, dos de ellas para muestreo de gas y una para aislamiento entre columnas. Todo esto con el objetivo de realizar análisis composicional de GN corto hasta C₆H₁₄ y extendido hasta tetradecano (C₁₄H₃₀). En el ANEXO C, se da un resumen detallado de la configuración del cromatógrafo

2.4. Proceso de instalación

Luego de seleccionado el cromatógrafo Agilent 7890A, se estudiaron las diferentes condiciones y requerimientos de instalación dadas por el proveedor, con el fin de

³ TCD: Thermal Conductivity Detector, detector de conductividad térmica.

⁴ FID: Flame Ionization Detector, detector de ionización de llama.

⁵ S/SL: Split/Splitless

adquirir los componentes necesarios para realizar el montaje del equipo. En esta etapa se realizó un PFD⁶ del sistema cromatográfico, para obtener la mejor configuración teniendo en cuenta un sistema de purga que permita eliminar las impurezas de las líneas antes de realizar cada inyección.

El PFD final del sistema cromatográfico es presentado en la Figura 3 y en él se puede apreciar que todas las líneas de gas fueron configuradas para trabajar con dos cromatógrafos: el SRI 8610C (cromatógrafo actual) y el Agilent 7890A (nuevo). El cilindro de Helio, el cual actúa como gas de arrastre en los dos equipos, también es utilizado como gas de purga para limpiar las líneas de los MRGC y la línea de inyección, realizando la apertura y cierre de las válvulas (Manifold) que se encuentran cerca a cada uno de los equipos.

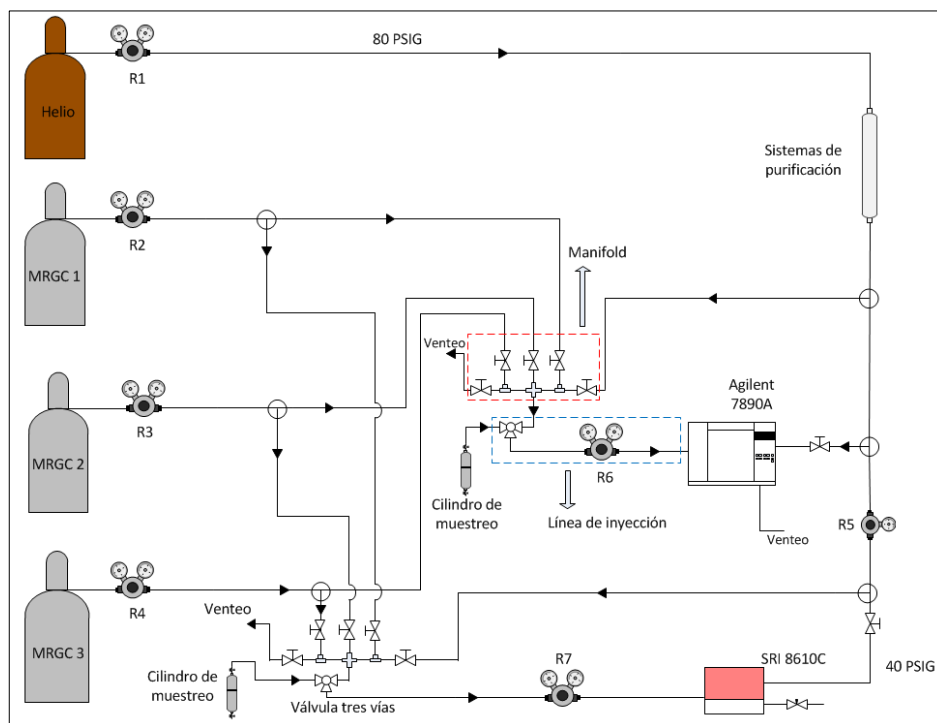


Figura 3. PFD del sistema cromatográfico de la Corporación CDT de GAS. En el gráfico R hace referencia a regulador de presión. *Fuente: Autor.*

⁶ PFD: Process Flow Diagram, diagrama de flujo del proceso.

Uno de los aspectos importantes en la instalación del equipo, son los sistemas de purificación de los gases consumibles en especial del gas de arrastre. Se instalaron filtros de *Agilent Technologies* capaces de dar un efluente de gas con una pureza grado 6 a partir de gases con pureza grado 5. Todo esto con el fin de reducir el ruido de los detectores causado por los contaminantes del gas. Estos contaminantes están representados en trazas de humedad (< 2 ppm), oxígeno (< 1 ppm) e hidrocarburos totales ($< 0,5$ ppm). En la Figura 4 se presenta una imagen de la instalación final realizada a los equipos.



Figura 4. Instalación realizada al cromatógrafo Agilent 7890A.

Fuente: Autor.

2.5. Aseguramiento Metrológico

En esta etapa se procedió a realizar el aseguramiento metrológico del equipo siguiendo una metodología similar a la presentada en la Figura 1. Los pasos de dicha metodología se presentan a continuación:

2.5.1. Definición de los requisitos metrológicos de las mediciones.

Los siguientes fueron los requisitos metrológicos planteados [18]:

- *Intervalo de composición a medir de cada uno de los componentes del GN.* Teniendo en cuenta la composición del GN en Colombia (ver Tabla 1) y el

contenido de compuestos pesados que este pueda contener (compuestos superiores al hexano), el cromatógrafo de gases seleccionado fue configurado para realizar análisis de hidrocarburos desde CH₄ hasta C₁₄H₃₀ y compuestos inertes como el CO₂ y N₂. La Tabla 4 presenta el intervalo de composición de cada uno de los componentes del GN.

Tabla 4. Alcance de medición del cromatógrafo Agilent 7890A

COMPONENTE	FORMULA	INTERVALO DE MEDICIÓN (%molar)
Metano	CH ₄	80 - 100
Etano	C ₂ H ₆	0,1 - 11
Propano	C ₃ H ₈	0 - 4,5
i-Butano	i-C ₄ H ₁₀	0 - 1,2
n-Butano	n-C ₄ H ₁₀	0 - 1,2
i-Pentano	i-C ₅ H ₁₂	0 - 0,3
n-Pentano	n-C ₅ H ₁₂	0 - 0,2
Hexano	C ₆ H ₁₄	0 - 0,15
Heptano	C ₇ H ₁₆	0 - 0,1
Octano	C ₈ H ₁₈	0 - 0,1
Nonano	C ₉ H ₂₀	0 - 0,1
Decano+	C ₁₀ +	0 - 0,1
Dióxido de carbono	CO ₂	0 - 5
Nitrógeno	N ₂	0,2 - 1,8

Fuente: Corporación CDT de GAS.

- *Número de MRGC a implementar para la calibración del cromatógrafo.* La calibración de un cromatógrafo de gases consiste en la obtención de los factores de respuesta de cada uno de los componentes presentes en el MRGC o gas patrón cuando este es analizado en el cromatógrafo.

El factor de respuesta es la razón entre la concentración del gas patrón y la respuesta del instrumento para cada componente analizado y durante este proceso se asume que la función del factor de respuesta es lineal y pasa por el origen; sin embargo, el comportamiento real del instrumento no es totalmente lineal, por lo que es necesario realizar la calibración con varios MRGC que permitan identificar el comportamiento del instrumento y configurar el factor de respuesta más adecuado. De acuerdo a lo anterior, la calibración del

cromatógrafo se realizó utilizando tres MRGC con el fin de identificar la linealidad de los detectores, estos son presentados en el ANEXO D.

- *Incertidumbre asociada a la determinación de las propiedades del gas natural.* A nivel internacional, las incertidumbres manejadas para la determinación de poder calorífico se encuentran del orden de $\pm 0,5\%$ [19]. En la Corporación CDT de GAS el análisis de incertidumbre para la determinación de las propiedades del GN se realiza a través de herramientas computacionales validadas (plantillas de cálculo en Excel), las cuales permiten calibrar el equipo, determinar la composición y propiedades del gas natural aplicando normas internacionales como ASTM D3588-98(03) [7] y AGA Report N°8-94 [20] y, conocer la incertidumbre asociada a cada una de estas mediciones. Dichas herramientas fueron utilizadas en este estudio para obtener las incertidumbres asociadas al cromatógrafo Agilent 7890A y comprobar que los resultados obtenidos por el equipo se ajustan a las necesidades de la industria del GN. El análisis de incertidumbre para el análisis cromatográfico [21] es presentado en el ANEXO E.

2.5.2. Diseño del proceso de medición

El diseño del proceso de medición consiste en el ajuste y puesta a punto de los análisis cromatográficos, teniendo en cuenta todas las variables que influyen en dichos análisis (presión de suministro del gas, pureza de los gases, adsorción de contaminantes en las líneas de gas, etc.). En esta etapa se comparan diferentes metodologías de inyección de la muestra para encontrar aquella que permita obtener resultados repetibles. Dentro de este diseño también se incluye el ajuste del método cromatográfico, el cual se basa en la determinación de las mejores condiciones del horno, inyector, columna, detectores y eventos de las válvulas.

2.5.3. Pruebas de validación del proceso de medición

La validación del proceso de medición consiste en un conjunto de pruebas operativas y de desempeño que permiten inferir acerca del estado del equipo y comprobar que el método cromatográfico utilizado para el análisis de GN posee las características metrológicas suficientes para su aplicación. La validación del método cromatográfico se realizó comparando los resultados del cromatógrafo Agilent 7890A y el cromatógrafo que se encuentra actualmente en la corporación (SRI 8610C) acreditado por la ONAC⁷. La Prueba operativa consistió básicamente en la evaluación del ruido ASTM y la deriva en cada detector, teniendo en cuenta el uso y no uso de sistemas de purificación para el gas de arrastre.

Las pruebas de desempeño consistieron en los siguientes puntos:

- ☞ Análisis de repetibilidad de la respuesta del equipo teniendo en cuenta diferentes metodologías de inyección de la muestra.
- ☞ Calibración del equipo una vez obtenida la metodología con la cual se obtenga la mejor repetibilidad para cada componente.
- ☞ Análisis cromatográfico de una muestra ciega en el cromatógrafo Agilent 7890A y SRI 8610C (previamente calibrado), para comparar los resultados de dichos cromatógrafos, tomando los valores del cromatógrafo SRI 8610C como valores de referencia.
- ☞ Determinación del PC de la muestra ciega con los datos de ambos cromatógrafos y comparar los resultados para verificar la exactitud del cromatógrafo Agilent 7890A.

2.5.4. Programa de control de la calidad y mejora del Proceso de Medición.

El programa de control y mejora busca garantizar que la calidad de las mediciones o la incertidumbre de la medición, se mantenga estable en el tiempo. Para ello, es necesario planificar un conjunto de actividades que permitan determinar y

⁷ONAC: Organismo Nacional de Acreditación de Colombia

mantener el desempeño metrológico del proceso de medición. En el caso del cromatógrafo Agilent 7890A, se estableció un programa de control de la calidad similar al del cromatógrafo SRI 8610C, el cual incluye programas de calibración y verificación periódica de los resultados.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. Test de Ruido

Para la evaluación del ruido del cromatógrafo se realizaron 6 análisis inyectando helio como muestra a analizar, cada una con una duración de 20 min; los análisis obtenidos fueron comparados con los límites de ruido y deriva⁸ especificados por *Agilent technologies* en su documento “*Equipment Qualification Plan*” [22]. En los tres primeros análisis no se utilizó el filtro especial de *Agilent Technologies* en la línea del gas de arrastre (Helio), con el fin de determinar la influencia que tiene la pureza del gas de arrastre en el ruido de los detectores. Para las siguientes tres inyecciones se instaló el filtro, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 5. En el ANEXO F se presenta la teoría básica para la determinación del ruido ASTM y deriva implementada en este análisis.

Las líneas verdes en la Figura 5, indican los límites máximos de ruido y deriva especificados para cada detector. Como se observa en dicha figura, el ruido ASTM del detector FID sin filtro y la deriva del detector TCD sin filtro, superan los límites especificados (Figura 5a y 5d). Sin embargo, cuando se instaló el filtro en la línea del gas de arrastre, además de cumplir con las especificaciones dadas por *Agilent technologies*, el ruido y la deriva del detector FID mejora en 48% y 98% respectivamente, y para el caso del detector TCD el ruido y deriva mejora en 18% y 115% respectivamente.

⁸ Deriva: Variación continua o incremental de la línea base o señal del detector a lo largo del tiempo, debida a variaciones de las características metrológicas del instrumento de medida.

Este resultado confirma que la pureza de los gases consumibles utilizados en la cromatografía de gases, es de gran importancia para el análisis cuantitativo de cualquier muestra. El costo en la adquisición de gases con un grado de pureza superior a 5 es muy elevado, por lo que alternativas como filtros o trampas utilizados en las líneas de gas es una opción económica a la disminución del ruido y deriva de los detectores.

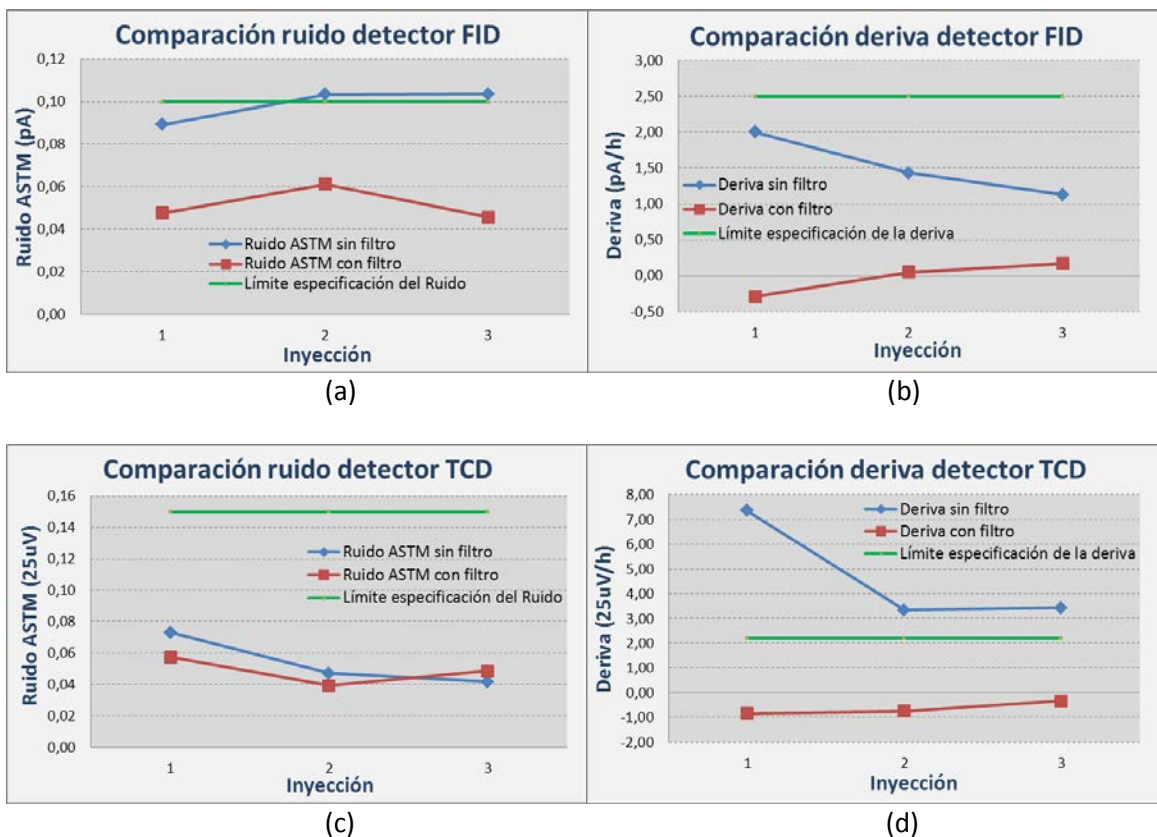


Figura 5. Comparación del ruido y deriva para cada detector. (a) y (b) Comparación de ruido y deriva del detector FID. (c) y (d) Comparación de ruido y deriva del detector TCD. Fuente: Cromatógrafo Agilent 7890A.

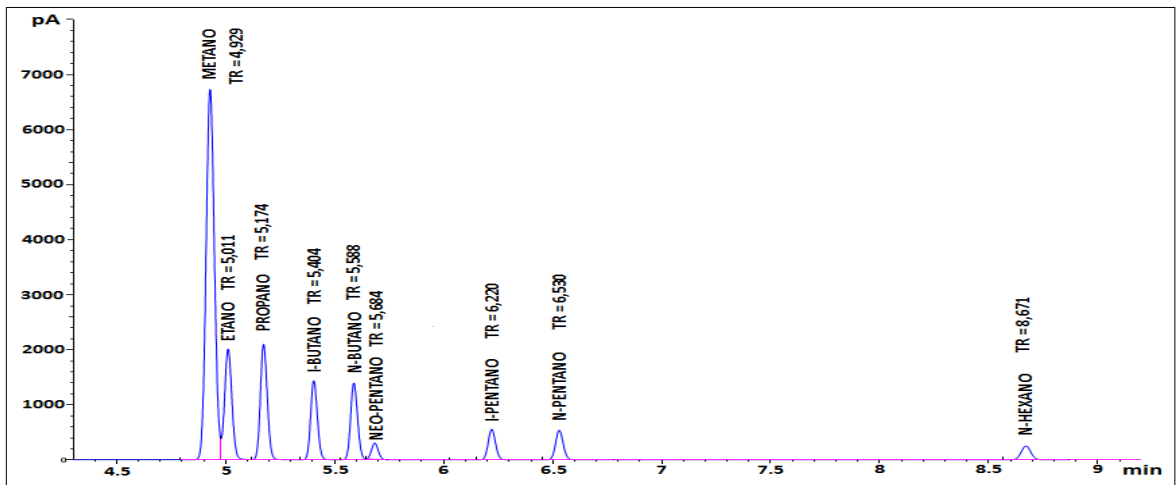
3.2. Diseño del proceso de medición y análisis de repetibilidad

Una primera etapa del diseño del proceso de medición es ajustar el método cromatográfico para realizar los análisis de calidad del GN. En esta etapa, la

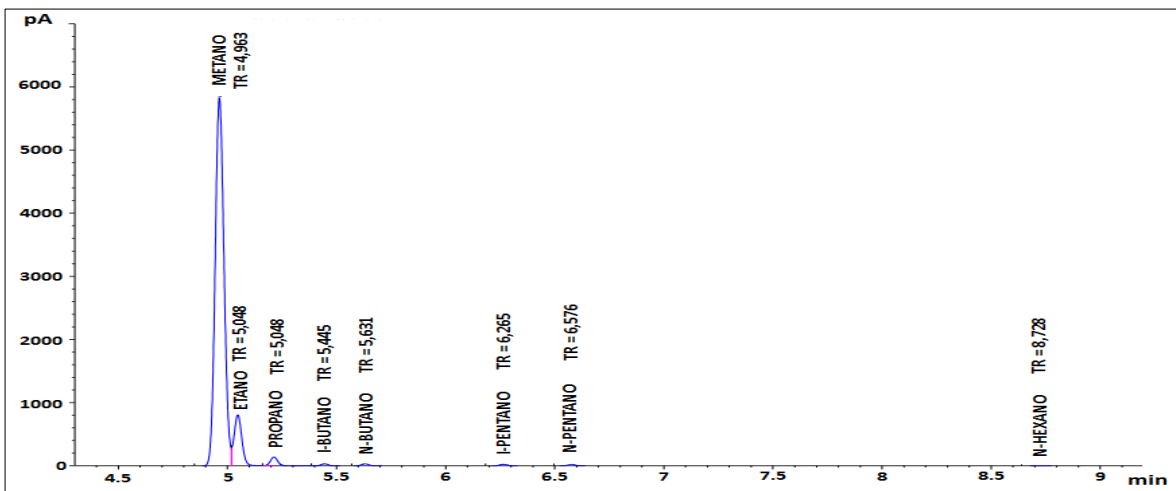
configuración inicial del método se realizó con los datos suministrados por el fabricante, los cuales incluían la temperatura del horno, temperaturas y flujos de los detectores, flujos de las columnas, etc. Los datos configurados son presentados en el ANEXO G.

Con esta configuración del método cromatográfico, se realizó la inyección del MRGC 2 (composición de 92% molar de CH₄), para observar los tiempos de retención de los picos e identificar a que compuesto pertenece cada uno de ellos. La presión ajustada del MRGC a la salida del cilindro fue de 344,74 kPa (50 psig) y, posteriormente con un segundo regulador ubicado aguas abajo del primero, se disminuyó la presión de suministro del gas al equipo a 68,95 kPa (10 psig). El cromatograma obtenido fue comparado con el suministrado por el fabricante y estos son mostrados en la Figura 6.

Es importante resaltar, que el cromatograma obtenido por la Corporación CDT de GAS contiene picos con menor intensidad y área que el suministrado por el fabricante, debido a que este último utilizó una muestra más concentrada, en especial para los componentes superiores al Etano. Por lo tanto, sin importar la concentración de la muestra utilizada en el análisis cromatográfico, los tiempos de retención de ambos cromatogramas deben ser similares para aprobar la configuración del método cromatográfico, lo cual se puede apreciar en la Figura 6. En dicha gráfica, el TR para el CH₄ en el cromatograma del fabricante es de 4,929 min y en el cromatograma del CDT de GAS es de 4,963 min. Con esto se concluye que los parámetros configurados del método si son los correctos y, se procede con las siguientes pruebas.



(a)



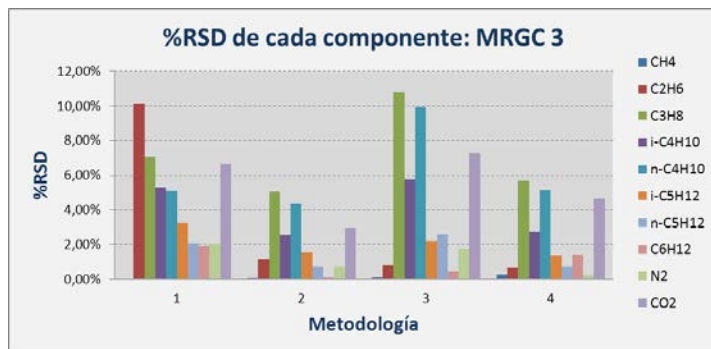
(b)

Figura 6. Comparación de los cromatogramas.(a) Cromatograma del fabricante, (b) Cromatograma obtenido en la Corporación CDT de GAS. En el gráfico TR hace referencia a tiempo de retención.

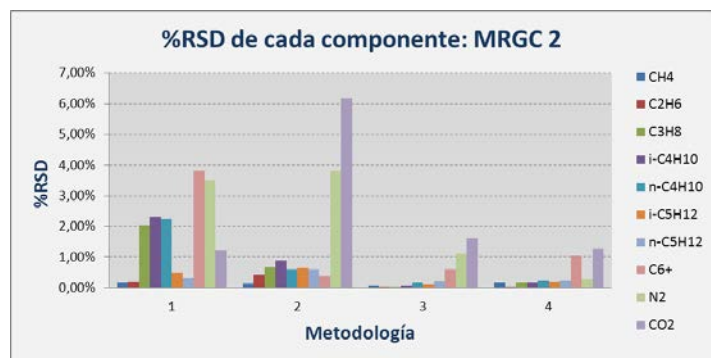
Fuente: Cromatógrafo Agilent 7890A.

Con los parámetros cromatográficos ajustados se inició el diseño de diferentes metodologías de inyección de los tres MRGC, para determinar que tan repetibles eran los resultados de las áreas en cada inyección y proceder a calibrar el equipo. Estas metodologías de inyección de los MRGC son presentadas en el ANEXO H.

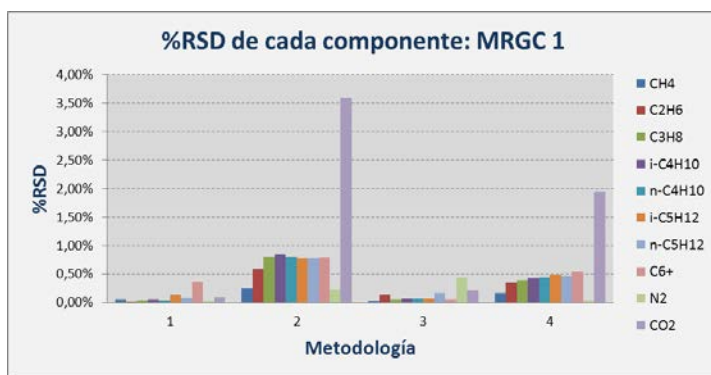
Para evaluar la repetibilidad de los resultados sólo se tomaron las tres últimas mediciones de cada MRGC, calculando con ellas la desviación estándar relativa (%RSD), cuyo valor es una indicación de la dispersión de los datos. Los resultados son presentados en la Figura 7.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Desviación estándar relativa de cada uno de los componentes de los MRGC de acuerdo a la metodología implementada. (a) %RSD para el MRGC 3, (b) %RSD para el MRGC 2, (c) %RSD para el MRGC 1. Fuente: Autor.

Al comparar los gráficos de la Figura 7 se puede apreciar que la metodología de inyección número 1 no es la adecuada para la calibración del equipo, puesto que al inyectar en primera instancia el MRGC con mayor contenido de compuestos pesados, se puede incurrir en errores de medición debido a la adsorción de estas sustancias en las paredes de la línea de inyección [23], lo cual conlleva a errores positivos o aumento progresivo de la respuesta dada por el equipo para cada uno de los componentes; esto se ve reflejado en el aumento de la RSD para cada MRGC.

A causa de lo anterior, las siguientes metodologías se realizaron inyectando primero el MRGC con menor contenido de pesados (MRGC 3 con 98% de CH₄) y luego los de mayor contenido de los mismos (92% de CH₄ y 83% de CH₄). La metodología 2 fue descartada del estudio puesto que el dióxido de carbono presentó un comportamiento anómalo en la respuesta del detector TCD. Las causas de este comportamiento no fueron identificadas.

Las metodologías 3 y 4 dieron mejores resultados de repetibilidad gracias a la purga realizada con helio en la línea de inyección, sin embargo, en la metodología 4 se realizó una purga más exhaustiva de las líneas en común de los MRGC, con lo cual se logró mejorar la repetibilidad en la inyección del MRGC 1. La repetibilidad en la inyección de los siguientes MRGC mejoró para la metodología 3, puesto que la diferencia de presión entre la presión de la fuente y la presión de suministro era mayor que para la metodología 4 ($\Delta P_{\text{metod } 3} = 275,79 \text{ KPa (40 psig)}$), $\Delta P_{\text{metod } 4} = 172,37 \text{ KPa (25 psig)}$), con esto se logró mejorar la estabilización u homogenización de la composición en la línea de inyección, producto de un mayor flujo másico.

A pesar que las desviaciones estándar en los MRGC 2 y 1 (92% y 83% de CH₄) de la metodología 3 fueron menores que las de la metodología 4, se seleccionaron los datos de esta última para la calibración del equipo, debido a que se presenta una mejor estabilidad en la repetibilidad (%RSD para todos los componentes

menor a 6% en todos los MRGC). En conclusión, la metodología 4 fue seleccionada para realizar la calibración del equipo y posterior análisis de una muestra ciega.

3.3. Calibración del cromatógrafo Agilent 7890A

El promedio de las áreas obtenidas para cada componente de la metodología 4, fueron utilizadas para calcular los factores de respuesta de todos los componentes presentes en los MRGC por medio del software *OpenLAB CDS Chemstation*. Una vez obtenidos estos factores, se realizaron las curvas de calibración para cada uno de los componentes por medio del software del equipo. Las curvas de calibración son presentadas en el ANEXO I.

3.4. Análisis de una muestra ciega: Gas Cusiana

Luego de ser calibrado el cromatógrafo se inyectó una muestra de GN obtenida del centro operacional de Villavicencio (gas Cusiana). La muestra fue inyecta siguiendo la metodología número 4, pero la presión de la fuente (presión del cilindro de muestreo) era igual a 1378,95 kPa(200 psig). Los resultados fueron comparados con los análisis obtenidos del cromatógrafo de la corporación (SRI 8610C) y resumidos en la Tabla 5 y Figura 8.

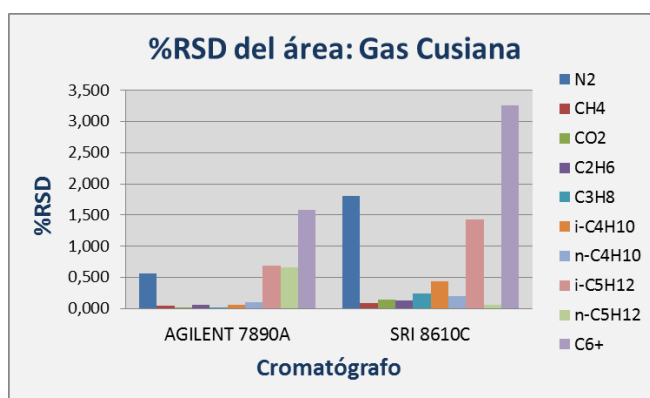


Figura 8. Comparación del %RSD del área de cada uno de los componentes de la muestra Cusiana, utilizando los cromatógrafo SRI 8610C y Agilent 7890A.

Fuente: Autor.

Comparando la RSD de las áreas obtenidas de cada uno de los componentes por medio de los cromatógrafos (Figura 8), se puede apreciar que el equipo Agilent 7890A obtuvo mejores resultados de repetibilidad en el área que el cromatógrafo SRI 8610C para todos los compuestos a excepción del n-C₅H₁₂. De acuerdo a estos resultados, la presión de la fuente o presión del cilindro de muestreo (1378,95 KPa (200 psig)), ayudó a la estabilización de la composición de la muestra antes de su inyección, con lo cual se logró mejorar la repetibilidad en la respuesta del equipo. Esto demuestra que la homogenización de la muestra antes de su inyección, es un factor que afecta fuertemente la repetibilidad.

Por otro lado, al comparar los datos de composición de ambos cromatógrafos, se puede observar que el equipo Agilent 7890A se encuentra desviado de los valores de composición tomados como convencionalmente verdaderos (valores del SRI 8610C), en especial para los compuestos C₆+, Iso-Pentano, dióxido de carbono y nitrógeno. La causa principal de estos resultados, es la poca estabilización que hubo de la composición de los MRGC antes de ser inyectados al cromatógrafo **durante la calibración**. Esto se vio reflejado en la poca repetibilidad del área obtenida para cada componente de los MRGC (Figura 7) y por tanto en los factores de respuesta conseguidos para cada componente.

Para mejorar estos resultados es necesario aumentar la presión de suministro de los MRGC, con el fin de obtener una mayor agitación de la mezcla gaseosa antes de ser inyectada al equipo. Esta mayor agitación permite disminuir el tiempo de estabilización de la composición, lo cual mejora la repetibilidad y por consiguiente, los valores de composición de cada componente.

Tabla 5. Comparación de los cromatógrafos Agilent 7890A y SRI 8610C.

Componente	Fórmula	Comp. Agilent (%molar)	Comp. SRI (%molar)	%Desv. en composición.
Dióxido de Carbono	CO ₂	2,026	2,291	11,57%
Nitrógeno	N ₂	0,551	0,523	5,37%
Metano	CH ₄	82,363	82,428	0,08%
Etano	C ₂ H ₆	10,117	9,894	2,26%
Propano	C ₃ H ₈	3,663	3,609	1,50%
Iso-Butano	i-C ₄ H ₁₀	0,539	0,527	2,24%
n-Butano	n-C ₄ H ₁₀	0,566	0,555	1,99%
Iso-Pentano	i-C ₅ H ₁₂	0,101	0,081	25,19%
n-Pentano	n-C ₅ H ₁₂	0,059	0,06	1,34%
Hexano+	C ₆ +	0,014	0,03	53,94%

Fuente: Agilent 7890A y SRI 8610C

3.5. Determinación del poder calorífico: gas Cusiana

Debido a que el software *OpenLAB CDS Chemstation* del cromatógrafo Agilent 7890A no permite determinar el PC de una muestra; se implementó la plantilla de cálculo realizada por la corporación CDT de GAS para llevar a cabo dicho análisis. Utilizando las áreas promedio de cada uno de los MRGC obtenidas de la metodología 4, se calibró el equipo haciendo uso de esta plantilla (las curvas de calibración obtenidas son presentadas en el ANEXO J). Posteriormente, con las áreas resultantes de la muestra ciega y por medio de la plantilla de cálculo, se obtuvo la composición y el PC de la muestra de GN Cusiana (ver ANEXO K).

El PC obtenido con los datos del Agilent 7890A, fue comparado con el PC obtenido por el SRI 8610C, por medio de un criterio de aceptación conocido como error normalizado (E_n). Para que el PC del 7890A sea comparable con el PC del SRI 8610C, el error normalizado debe ser menor que uno ($E_n < 1$) [24]. Este parámetro es obtenido a partir de la ecuación (1)

$$E_n = \frac{|PC_{SRI} - PC_{7890A}|}{\sqrt{(U_{PC\ SRI})^2 + (U_{PC\ 7890A})^2}} \quad (1)$$

Donde: PC_{SRI} es el PC obtenido por el SRI 8610C; PC_{7890A} es el PC obtenido por el Agilent 7890A; $U_{PC\ SRI}$ es la incertidumbre absoluta expandida del PC obtenida con el SRI y $U_{PC\ 7890A}$ es la incertidumbre absoluta expandida del PC obtenida con el Agilent 7890A. Los resultados de esta comparación son presentados en la Tabla 6.

De acuerdo al error normalizado obtenido ($E_n = 0,59$), el PC determinado por medio del cromatógrafo Agilent 7890A es comparable con el PC obtenido con el cromatógrafo SRI 8610C. Sin embargo, la incertidumbre asociada con el PC obtenido por los datos del Agilent 7890A (0,62%) no dio los resultados esperados, debido a que la repetibilidad obtenida **durante la calibración** afectó directamente el factor de respuesta de cada uno de los componentes de los MRGC, y por tanto contribuyó fuertemente a la incertidumbre asociada a la composición, la cual en definitiva, repercute en el valor de incertidumbre del PC.

Tabla 6. Comparación del poder calorífico obtenido de los cromatógrafos Agilent 7890A y SRI 8610C.

Propiedad	Unidades	Valor calculado Agilent 7890A	Incertidumbre		Factor de cobertura k	Valor calculado SRI 8610C	Incertidumbre		Factor de cobertura k	E_n
			Absoluta	Relativa (%)			Absoluta	Relativa (%)		
Poder calorífico	BTU/ft ³	1145,51	7,05	0,62	1,98	1140,58	4,48	0,39	2,01	0,59

Fuente: Corporación CDT de GAS

Esta poca repetibilidad en la respuesta del equipo durante la calibración, se debe a la poca estabilización de la composición de los MRGC antes de ser inyectados al cromatógrafo. Esto se puede apreciar al comparar la repetibilidad obtenida en la calibración (Figura 7) y la repetibilidad conseguida con la muestra del gas Cusiana (Figura 8). En esta última, la máxima RSD conseguida fue de 1,5% a diferencia de la máxima RSD de la calibración que fue de 6%. Por lo tanto, el cromatógrafo Agilent 7890A posee excelentes características de desempeño a pesar de que existen problemas de estabilización de la composición de los MRGC, causada por

la gran distancia que existe entre estos y el cromatógrafo y, la baja agitación de la mezcla gaseosa antes de su inyección.

3.6. Programa de control de la calidad y mejora del Proceso de Medición.

Consiste en un conjunto de verificaciones y calibraciones periódicas las cuales permiten mantener las características metrológicas del equipo en el tiempo. Para el cromatógrafo Agilent 7890A, se diseñó un programa de aseguramiento similar al del cromatógrafo SRI 8610C, con el objetivo de mantener la incertidumbre de la medición, por lo menos hasta que se realicen las correcciones necesarias al proceso de medición.

3.6.1. Programa de calibración

De acuerdo a los resultados arrojados por el cromatógrafo, se programó realizar calibraciones del equipo cada vez que se requiera realizar un análisis cromatográfico. El objetivo de esto, es disminuir la deriva de los detectores debido a la baja reproducibilidad del equipo, causado por la inestabilidad de la composición de los MRGC antes de su inyección. Cuando se realicen las respectivas correcciones se modificará este intervalo de ser necesario.

3.6.2. Programa de verificación

El programa de verificación permite identificar posibles desempeños anómalos del equipo entre calibraciones. Esta verificación consiste en analizar cuantitativamente un MRGC por el cromatógrafo, y comparar la composición dada por el equipo con la composición del certificado del MRGC. De acuerdo a los resultados dados, inicialmente se realizará verificaciones cada 3 días, puesto que semanalmente llegan muestras de clientes para ser analizadas.

CONCLUSIONES

- La CG fue el método de análisis seleccionado para la determinación del PC del GN, por su principio de operación sencillo y excelentes características metrológicas como repetibilidades de $\pm 0,01\%$ a $\pm 1\%$ y límite de detección de $0,0005\%$ molar.
- El cromatógrafo Agilent 7890A fue el equipo seleccionado para realizar análisis composicional de GN en la Corporación CDT de GAS, el cual permite realizar análisis de hidrocarburos desde el CH_4 hasta $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ y gases inertes como el N_2 y CO_2 .
- El ruido de los detectores depende fuertemente de la pureza de los gases consumibles utilizados en los análisis. Es por esto que es imperativo contar con gases de alta pureza o tener un sistema de purificación capaz de remover la mayor cantidad de impurezas representadas en humedad, oxígeno e hidrocarburos totales, en los gases utilizados.
- La repetibilidad en la respuesta del cromatógrafo Agilent 7890A depende de la estabilización de la composición de la muestra a analizar, antes de ser inyectada al equipo. Esta estabilización u homogenización de la muestra depende de la presión de suministro utilizada y de la longitud de las líneas de inyección.
- De acuerdo con el criterio de aceptación del error normalizado, el equipo Agilent 7890A es comparable en PC con el cromatógrafo SRI 8610C, el cual se encuentra acreditado por el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia.
- La alta incertidumbre obtenida en el valor del PC para el Agilent 7890A, se debe a que la repetibilidad conseguida durante la calibración, afectó directamente

el factor de respuesta de cada uno de los componentes de los MRGC, y por tanto contribuyó fuertemente a la incertidumbre asociada a la composición, la cual al final, repercute en el valor de incertidumbre del PC.

- La implementación del procedimiento de aseguramiento metrológico asociada a la evaluación de la calidad de gas permite a la Corporación CDT de GAS mejorar la calidad de las mediciones y el cálculo de las propiedades del gas natural.

RECOMENDACIONES

- Implementar un sistema de control de presión a la entrada del cromatógrafo, que permita inyectar la muestra a una presión superior a la atmosférica, con el objetivo de mejorar la repetibilidad y por consiguiente la incertidumbre en la determinación del poder calorífico.
- Implementar una bomba de vacío a la salida de la muestra con el fin de purgar completamente la línea de inyección del cromatógrafo y homogenizar la muestra de gas con el objeto de estabilizar la composición de cada componente antes de realizar la inyección.
- Mejorar la instalación realizada al cromatógrafo Agilent 7890A mediante el acoplamiento de una válvula multi-puertos, que permita minimizar el volumen perdido durante el cambio de un MRGC por otro y automatizar el proceso de inyección.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] TUSHAR K. GHOSH Y MARK A. PRELAS, «*Energy Resources and Systems Volume 1: Fundamentals and Non-Renewable Resources.*»EE.UU: Springer Science + Business Media B.V.
- [2] PROMIGAS, «*Informe del sector gas natural 2010. Un balance de la década.*», PROMIGAS, Colombia.
- [3] D. L. GEORGE,«*Preparation of natural gas blends used as calibration standards: Sources of uncertainty and best preparation practices*», USA, abr. 2003.
- [4] «ISO 6143:2001 - Gas Analysis - *Comparison Methods for Determining and Checking the Composition of Calibration Gas Mixtures*», vol. Second Edition, p. 35, may 2001.
- [5] TRANSPORTADORA DE GAS INTERNACIONAL - TGI S.A. E.S.P., «*El Gas Natural*». [Online]. Available: <http://www.tgi.com.co/Paginas/GasNatural.htm>. [Accessed: 23-nov-2011].
- [6] COMISION DE REGULACIÓN DE ENERGIA Y GAS (CREG), «*Resolución N° 071. Reglamento único de transporte de gas natural*». 03-dic-1999.
- [7] «ASTM Standard D3588, 1998 (2003) “*Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels*”», ASTM International, p. 9, may 2003.
- [8] EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS - ECOPETROL,«*Manual de Procedimientos de Muestreo, Análisis y Cálculos de Propiedades del Gas Natural*».

- [9] RIGOBERTO L. QUINTANA GONZÁLES, GUTIÉRREZ G. LILIANA, MORENO P. JUAN, Y NIETO V. JOSE, «*Termodinámica*», primera ed. Bogotá D.C., Colombia: Ediciones Uniandes, 2005.
- [10] P. ULBIG Y D. HOBURG, «*Determination of the calorific value of natural gas by different methods*», *Thermochimica Acta*, vol. 382, n^o. 1–2, pp. 27–35, ene. 2002.
- [11] «ISO 6976:1995 - *Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition*», vol. Second edition, p. 56, dic. 1995.
- [12] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC), «*Norma Técnica Colombiana NTC-ISO 10012, Sistemas de gestión de la medición. Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición.*», p. 30, jun. 2003.
- [13] CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA DE MEXICO (CENAM) Y ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN (EMA), «*Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de Cromatografía de Gases (CG) y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR)*», Mexico, abr. 2008.
- [14] EURACHEM WORKING GROUP, «*The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*», Firts Edition. LGC (Teddington) Ltd, 1998.
- [15] TIBADUIZA A., «*Estado del Arte de Tecnologías Convencionales y no Convencionales para la Determinación del Poder Calorífico del Gas Natural*», Corporación CDT de GAS, Bucaramanga, Colombia, Informe de Ingeniería INFG-11-VAR-059-1703, jul. 2011.

- [16] CRAIG J. LOUTTIT, «*Comparison of Data From Direct and Indirect BTU Measurement in Natural Gas*» Energy Measurement, London: Spon Press, 1987.
- [17] HERNÁNDEZ S. SANDRA Y HERRERA P. FREDY, «*Tecnologías Compactas y Móviles para la Medición de los Parámetros de Calidad del Gas Natural*», Corporación CDT de GAS, Bucaramanga, Colombia, Informe de Ingeniería INFG-11-VAR-131-1842, nov. 2011.
- [18] VIVAS D., «*Implementación de Herramientas que Permitan el Aseguramiento Metrológico asociado a Técnicas de Muestreo, Análisis y Cálculo de Propiedades del Gas Natural en la Corporación CDT de GAS*», Investigación, Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia, 2009.
- [19] «OIML R 140:2007(E) - *International Recommendation - Measuring systems for gaseous fuel*», p. 111, 2007.
- [20] AGA - American Gas Association, «*AGA Report N°8 - Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases*», p. 203, 94/07.
- [21] DARIN L. GEORGE, PH.D., «*Uncertainties in Natural Gas Properties Determined by Gas Chromatography*», Southwest Research Institute, pp. 89–96, 2010.
- [22] AGILENT TECHNOLOGIES, INC., «*Equipment Qualification Plan (EQP), The Measure of Confidence - Qualification of GC Systems*». Agilent Technologies, 24-sep-2012.
- [23] K. A. BEHRING, «*Accuracy of Natural Gas Sampling Techniques, and the Impact of Composition Measurement Errors on Flow Rate and Heating Value Determination*», FLOMEKO'98, pp. 441–446, 1998.
- [24] «ISO/IEC 17043:2010 - *Conformity assessment - General requirements for proficiency testing*», p. 39, feb. 2010.

ANEXO A. ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL GN EN COLOMBIA

ESPECIFICACIONES	SISTEMA INTERNACIONAL	SISTEMA INGLÉS
Máximo poder calorífico bruto ¹	42,8 MJ/m ³	1150 BTU/ft ³
Mínimo poder calorífico bruto ¹	35,4 MJ/m ³	950 BTU/ft ³
Contenido de líquido ²	Libre de líquidos	Libre de líquidos
Contenido total de H ₂ S máximo	6 mg/m ³	0,25 grano/100 PCS
Contenido total de azufre máximo	23 mg/m ³	1 grano/100 PCS
Contenido CO ₂ máximo, en %volumen	2%	2%
Contenido N ₂ máximo, en %volumen	3%	3%
Contenido de inertes máximo, en %volumen ³	5%	5%
Contenido O ₂ máximo, en %volumen	0,10%	0,10%
Contenido de agua máximo	97 mg/m ³	6 Lb/MPCS
Temperatura de entrega máximo	49°C	120°F
Temperatura de entrega mínimo	4,5°C	40°F
Contenido máximo de polvos y material en suspensión ⁴	1,6 mg/m ³	0,7 grano/1000 PC
Presión máxima	8273,7KPa	1200 psia

1 Todos los datos referidos a metro cúbico o pie cúbico de gas a condiciones estándar (14.65 psia y 60°F, en Colombia).

2 El gas natural deberá entregarse con una calidad tal que no forme líquido, a las condiciones críticas de operación del sistema de transporte.

3 Se considera como contenido de inertes la suma de los contenidos de CO₂, N₂ y O₂.

4 El máximo tamaño de las partículas debe ser 15 micrones.

Fuente: Resolución CREG 071 de 1999.

ANEXO B. MÉTODOS CORRELATIVOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO

La Tabla B1 presenta los diferentes métodos correlativos desarrollados o disponibles actualmente en el mercado. Para cada método se especifica sus propiedades de entrada y salida y la incertidumbre asociada a cada método.

Tabla B1. Métodos correlativos para la determinación del poder calorífico.

Método (Desarrollado por)	Propiedades de entrada	Propiedades de salida	Incertidumbre ΔH_v en %	Disponibilidad
ϵ - Method (Ruhrgas AG/Gasunie)	ϵ, w, X_{CO_2}	$H_v, W_s, \rho_n, X_{CO_2}$	0,2	Prototipo de laboratorio
IR Spectrometer (FlowComp)	A(CH), A(CO ₂)	$H_v, W_s, \rho_n, X_{CO_2}$	0,2	Prototipo de laboratorio
2VOS - meter (Gasunie/Instromet)	$w(p_L), w(p_H), X_{CO_2}$	$H_v, W_s, \rho_n, X_{CO_2}$	0,3	Prototipo de campo
EMC 500 (RMG)	$C_p, \lambda, \eta, X_{CO_2}$	$H_v, W_s, \rho_n, X_{CO_2}$	0,2 a 0,5	Disponible
GasPT (Advantica)	$w, \lambda(T_1), \lambda(T_2)$	H_v, W_s, ρ_n, MN	0,5	Disponible
gas-lab Q1 (Ruhrgas AG/FlowComp)	$\lambda, A(CH), A(CO_2)$	$H_v, W_s, \rho_n, X_{CO_2}, MN$	0,4	Disponible

Fuente: P. Ulbig y D. Hoburg, «Determination of the calorific value of natural gas by different methods».

Símbolos:

H_v : Poder Calorífico Superior
 $A(CH)$: Absorción infrarroja de hidrocarburos
 $A(CO_2)$: Absorción infrarroja del dióxido de carbono
 C_p : Capacidad calorífica a presión constante
 p_L, p_H : Baja presión, Alta presión
 T_1, T_2 : Temperatura 1, Temperatura 2
 w : Velocidad del sonido
 W_s : Índice de Wobbe
 X_{CO_2} : Fracción molar del dióxido de carbono
 ϵ : Permitividad dieléctrica
 η : Viscosidad dinámica
 λ : Conductividad térmica
 ρ_n : Densidad a condiciones normales

ANEXO C.CONFIGURACIÓN DEL CROMATÓGRAFO AGILENT 7890A DE LA CORPORACIÓN CDT DE GAS

Marca del cromatógrafo	Agilent	Modelo	7890A
Nombre	Cantidad	Descripción	Observaciones
Inyector	1	Con división/Sin división (S/SL)	Relación de división de flujo máxima 7500/1
Detectores	align="center">2	TCD	Detector universal
		FID	Solo hidrocarburos
Columnas	align="center">4	Empacada	Hayesep Q, Long: 3 pies, Diam: 1/8 pulg, malla: 80/100. (columna 1)
		Empacada	Hayesep Q, Long: 6 pies, Diam: 1/8 pulg, malla: 80/100. (columna 2)
		Empacada	Molecular Sieve 13X, Long: 10 pies, Diam: 1/8 pulg, malla: 45/60. (columna 3)
		Capilar	PONA, 50 m x 200 µm x 0,5 µm (columna 4)
Válvulas para muestreo de gas	align="center">2	Válvulas neumáticas	Válvula de 6 puertos con loop de muestreo de 1 ml para columna capilar. Opera neumáticamente, controlada a través del sistema de adquisición de datos. (Válvula I)
			Válvula de 10 puertos con loop de muestreo de 1 ml para columnas empacadas. Opera neumáticamente, controlada a través del sistema de adquisición de datos. (Válvula II)
Válvula para aislamiento de columnas	1	Válvula neumática	Válvula de 6 puertos para aislamiento de columnas empacadas. Opera neumáticamente, controlada a través del sistema de adquisición de datos. (Válvula III)
Horno	1	Para columnas	Permite ser ajustado, desde la temperatura ambiente +4°C hasta 450°C.

Fuente: Corporación CDT de GAS

**ANEXO D. COMPOSICIÓN DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA
GASEOSOS CERTIFICADOS UTILIZADOS PARA LA CALIBRACIÓN DEL
CROMATÓGRAFO**

Componente	MRGC 1	MRGC 2	MRGC 3
	Concentración (%molar)		
Nitrógeno	7,004 ± 0,000856	0,602 ± 0,000690	1,579 ± 0,000690
Dióxido de carbono	4,006 ± 0,000545	0,800 ± 0,000439	0,060 ± 0,000441
Metano	83,041 ± 0,149382	92,171 ± 0,120544	98,018 ± 0,120
Etano	1,197 ± 0,000801	5,494 ± 0,000643	0,203 ± 0,000643
Propano	3,309 ± 0,000542	0,603 ± 0,000438	0,050 ± 0,000437
Iso-Butano	0,601 ± 0,000414	0,100 ± 0,000334	0,020 ± 0,0000338
N-Butano	0,602 ± 0,000412	0,100 ± 0,000333	0,010 ± 0,0000329
Iso-Pentano	0,100 ± 0,000332	0,060 ± 0,000267	0,010 ± 0,0000266
N-Pentano	0,100 ± 0,000331	0,060 ± 0,000268	0,010 ± 0,0000265
Hexano	0,022 ± 0,000139	0,005 ± 0,000010	0,040 ± 0,000214
Heptano	0,012 ± 0,000076	0,003 ± 0,000006	--
Octano	0,004 ± 0,000025	0,002 ± 0,000004	--
Nonano	0,001 ± 0,000006	--	--
Decano	0,001 ± 0,000006	--	--

Todas las incertidumbres son reportadas en porcentaje molar y tienen un intervalo de confianza de 99,5% (k=3).

ANEXO E. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN CROMATOGRAFÍA DE GASES

1. Modelo de medición

Para el cálculo de la composición del gas natural, primero se realiza un análisis cromatográfico de los MRGC, con el fin de determinar el área asociada de cada uno de los componentes presentes. Con los datos obtenidos anteriormente, se procede a realizar el cálculo de los factores de respuesta con el objeto de realizar las curvas de calibración del cromatógrafo y la estimación de incertidumbre asociada a la medición. En la ecuación E1 se describe el modelo matemático a seguir.

$$K = \frac{M}{P}E1$$

Donde:

K = Factor de respuesta, M = Porcentaje molar del MRGC, P = Área de pico asociada al MRGC obtenida a partir del cromatograma.

2. Estimación de incertidumbre asociada a la calibración del cromatógrafo (U_C)

Es la combinación de las incertidumbres asociadas a la mezcla patrón o MRGC, repetibilidad, reproducibilidad y linealidad del detector. La ecuación D2, presenta el modelo matemático de la incertidumbre referente a la calibración.

$$U_C = \sqrt{(U_r)^2 + (U_{rep})^2 + (U_{repro})^2} \quad E2$$

La incertidumbre combinada relacionada a la calibración es una incertidumbre estándar al igual que las incertidumbres asociadas a ella; por lo tanto, todas poseen un factor de cobertura igual a uno con una probabilidad de 68%.

A continuación se expresa cada una de las incertidumbres asociadas a la incertidumbre por calibración.

- Incertidumbre asociada al MRGC. Todo los MRGC vienen con un certificado de concentración, el cual contiene el valor de concentración de cada uno de los componentes presentes en la mezcla con sus respectivas incertidumbres. Las incertidumbres expandidas ($U_{\text{certificado}}$) reportadas en los certificados de los MRGC de la Corporación CDT de GAS vienen con una factor de cobertura $k=3$. Por tanto la incertidumbre estándar relacionada a los MRGC es la siguiente:

$$U_r = \frac{U_{\text{certificado}}}{3} C_r E3$$

Donde: C_r es la concentración de cada uno de los componentes del MRGC.

- Incertidumbre asociada a la repetibilidad. Para la estimación de incertidumbre asociada a repetibilidad, se deben realizar como mínimo 4 análisis cromatográficos bajos las mismas condiciones (mismo método) para obtener una dispersión de datos y evaluar la incertidumbre de la siguiente manera.

$$U_{rep} = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{L=1}^3 n_L}} E4$$

Donde: S = desviación estándar para cada componente respecto al valor del MRGC, n_L = Número de réplicas para cada análisis.

- Incertidumbre asociada a la reproducibilidad. Para la estimación de la incertidumbre asociada a reproducibilidad, se deben realizar como mínimo 4 análisis cromatográficos bajo las mismas condiciones (mismo método) pero en intervalos de tiempo diferentes con el objeto de tener una dispersión de datos y evaluar la incertidumbre de la siguiente manera.

$$U_{repro} = \sqrt{\frac{s^2}{\sum_{L=1}^3 n_L}} \quad \text{E5}$$

Donde: S = desviación estándar para cada componente respecto al valor del MRGC, n_L = Número de réplicas para cada análisis.

3. Estimación de incertidumbre asociada al análisis de composición

Es la combinación de las incertidumbres asociadas a la calibración del equipo, repetibilidad y reproducibilidad, tal como se presenta en la ecuación D6.

$$U_M = \sqrt{(U_C)^2 + (U_{rep})^2 + (U_{repro})^2} \quad \text{E6}$$

Para la estimación de incertidumbre asociada a la repetibilidad y reproducibilidad, se trabaja de la misma manera que en la calibración, sólo que con los datos de área para la muestra desconocida.

La incertidumbre combinada relacionada a la composición es una incertidumbre estándar al igual que las incertidumbres asociadas a ella; por lo tanto, todas poseen un factor de cobertura igual a uno con una probabilidad de 68%.

El análisis de incertidumbre asociado al valor del poder calorífico del gas natural es más tedioso, por lo que dicho proceso no se presenta en este anexo. Para mayor información consultar la referencia [21].

ANEXO F.DETERMINACIÓN DEL RUIDO ASTM Y DERIVA POR MEDIO DEL SOFTWARE OPENLAB CDS CHEMSTATION

El método ASTM para la determinación del ruido (ASTM E685-93) está basado en la práctica convencional para probar los detectores fotométricos de longitud de onda variable que se emplean en cromatografía, según lo definido por la ASTM. En función del tamaño del intervalo de tiempo, se pueden distinguir tres tipos de ruido diferentes. La determinación del ruido se basa en mediciones pico a pico dentro de intervalos de tiempo definidos.

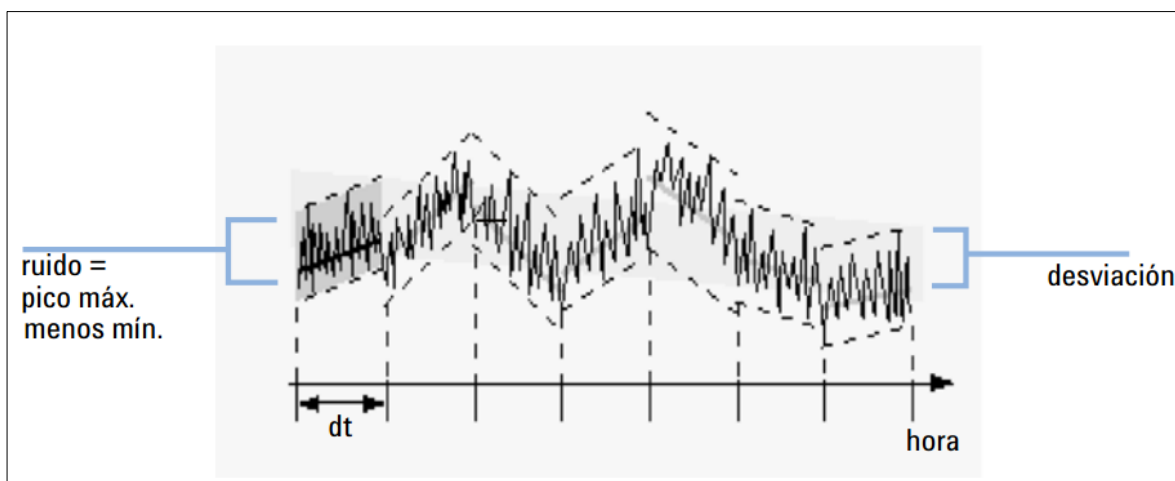


Figura F1. Ruido determinado con el método ASTM.

Tiempo de ciclo, t

- Ruido a largo plazo, la amplitud máxima correspondiente a todas las variaciones aleatorias de la señal del detector con frecuencias de entre 6 y 60 ciclos por hora. El ruido a largo plazo se determina cuando el intervalo de tiempo seleccionado es superior a una hora. El intervalo de tiempo correspondiente a cada ciclo (dt) se fija en 10 min, lo que da como mínimo seis ciclos dentro del intervalo de tiempo seleccionado.

- Ruido a corto plazo, la amplitud máxima correspondiente a todas las variaciones aleatorias de la señal del detector con una frecuencia superior a un ciclo por minuto. El ruido a corto plazo se determina para un intervalo de tiempo seleccionado de entre 10 y 60 min. El intervalo de tiempo correspondiente a cada ciclo (dt) se fija en 1 min, lo que da como mínimo 10 ciclos dentro del intervalo de tiempo seleccionado.

Determinación del número de ciclos, n

$$n = \frac{t_{tot}}{t} F1$$

Donde t es el tiempo de ciclo y t_{tot} es el tiempo total a lo largo del cual se calcula el ruido.

Cálculo del ruido pico a pico en cada ciclo

En primer lugar se calcula la deriva utilizando todos los puntos de datos englobados en el intervalo de tiempo para determinar la regresión lineal. Esa regresión se resta de todos los puntos de datos englobados en el intervalo de tiempo, obteniéndose así la señal corregida por la deriva. Se calcula entonces el ruido pico a pico utilizando la siguiente fórmula:

$$N = I_{max} - I_{min} \quad F2$$

Donde N es el ruido pico a pico, I_{max} es el pico de intensidad más alta y I_{min} es el pico de intensidad más baja de los englobados en el intervalo de tiempo.

Cálculo del ruido ASTM

$$N_{ASTM} = \frac{\sum_{i=1}^n N}{n} \quad F3$$

Donde N_{ASTM} es el ruido basado en el método ASTM.

ANEXO G.CONFIGURACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA EL ANÁLISIS DE GN.

Componente	Parámetros configurados	Setpoint
Inyector	Temperatura (°C)	150
	Presión (psig)	21,338
	Flujo Total (mL/min)	53,5
	Razón de división	100:1
Columna 1	Presión (psig)	25,5
Columna 2	Presión (psig)	39
	Flujo (mL/min)	28
Columna 3	Presión (psig)	39
	Flujo (mL/min)	28
Columna 4	Presión (psig)	21,338
	Flujo (mL/min)	0,5
Horno	Temperatura (°C)	60
Detector FID	Temperatura (°C)	250
	Flujo de H ₂ (mL/min)	35
	Flujo de aire (mL/min)	350
	Flujo de Make up (He) (mL/min)	30
Detector TCD	Temperatura (°C)	150
	Flujo de referencia (He) (mL/min)	45
	Flujo de Make up (He) (mL/min)	2

Fuente: Cromatógrafo Agilent 7890A.

ANEXO H.METODOLOGÍAS DE INYECCIÓN DE LOS MRGC AL CROMATÓGRAFO AGILENT 7890A

Para comprender las diferentes metodologías de inyección de los MRGC, la figura G1 presenta un esquema de los componentes que hacen parte del sistema cromatográfico.

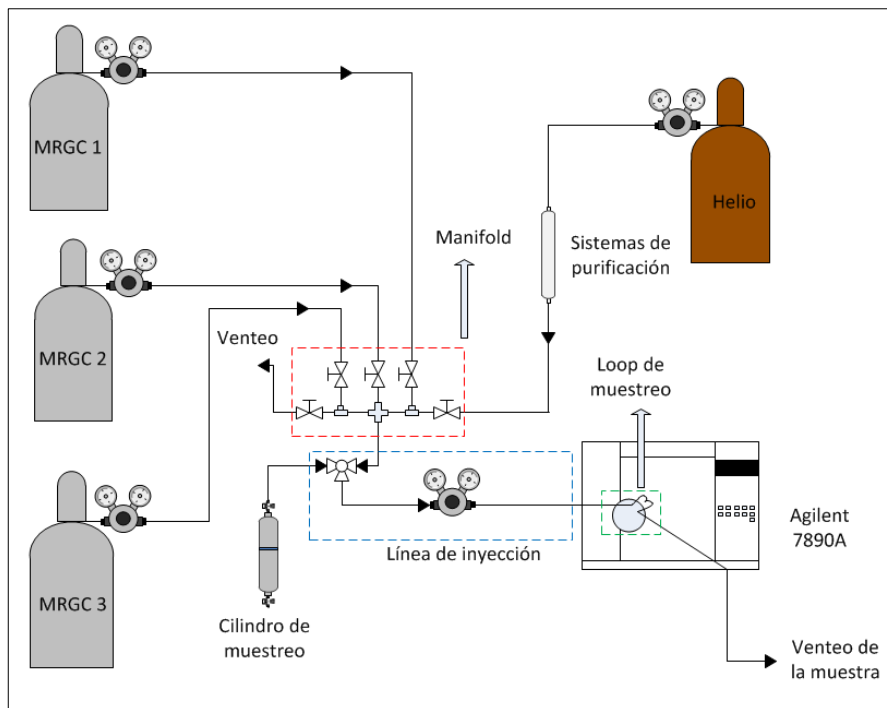


Figura H1. Esquema general para la inyección de MRGC al cromatógrafo Agilent 7890A.

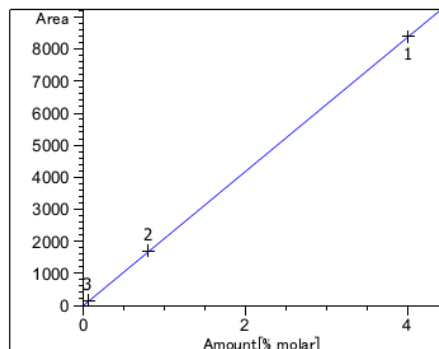
METODOLOGÍA 1. Presión regulada de los tres MRGC a la salida de los cilindros: 50 psig, presión de suministro al cromatógrafo: 10 psig, número de inyecciones por cada MRGC: 4, secuencia de inyección de los MRGC: MRGC 1, MRGC 2, MRGC 3. La línea de inyección y el loop de muestreo se purgaron durante 1 min con cada uno de los MRGC antes de realizar la inyección hacia las columnas a la presión atmosférica. Entre el cambio de un MRGC a otro no se realizó purga con Helio.

METODOLOGÍA 2. Presión regulada de los tres MRGC a la salida de los cilindros: 50 psig, presión de suministro al cromatógrafo: 10 psig, número de inyecciones por cada MRGC: 4, secuencia de inyección de los MRGC: MRGC 3, MRGC 2, MRGC 1. Antes de suministrar los MRGC al cromatógrafo se purgó la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 3 min. Luego se purgaron dichas líneas con cada uno de los MRGC durante 1 min antes de realizar la inyección hacia las columnas a la presión atmosférica. Entre el cambio de un MRGC a otro se purgó la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 3 min.

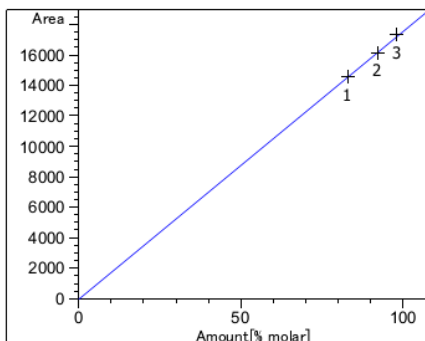
METODOLOGÍA 3. Presión regulada de los tres MRGC a la salida de los cilindros: 50 psig, presión de suministro al cromatógrafo: 10 psig, número de inyecciones por cada MRGC: 4, secuencia de inyección de los MRGC: MRGC 3, MRGC 2, MRGC 1. Antes de suministrar los MRGC al cromatógrafo se purgó la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 3 min. Luego se purgaron dichas líneas con cada uno de los MRGC durante 2 min antes de realizar la inyección hacia las columnas a la presión atmosférica. Entre el cambio de un MRGC a otro se purgó la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 3 min.

METODOLOGÍA 4. Presión regulada de los tres MRGC a la salida de los cilindros: 30 psig, presión de suministro al cromatógrafo: 5 psig, número de inyecciones por cada MRGC: 4. Antes de suministrar los MRGC al cromatógrafo se purgó el manifold durante 30 s, la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 2 min. Luego se purgaron dichas líneas con cada uno de los MRGC durante 2 min antes de realizar la inyección hacia las columnas a la presión atmosférica. Entre el cambio de un MRGC a otro se purgó la línea de inyección y el loop de muestreo con Helio durante 2 min.

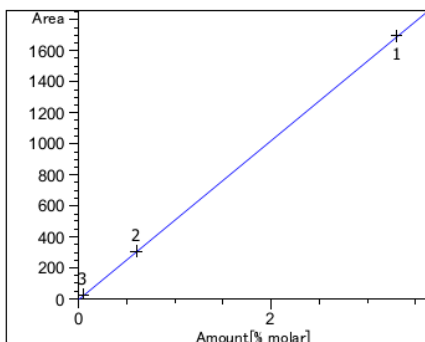
ANEXO I.RESULTADOS DE CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO AGILENT 7890A CON EL SOFTWARE OPENLAB CDS CHEMSTATION



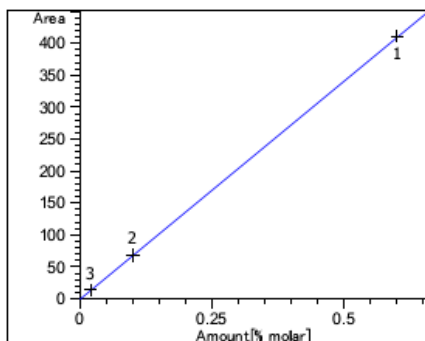
Dióxido de Carbono at exp. RT: 2.598
TCD2 B, Back Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 11.81320
Formula: $y = mx + b$
m: 2095.25647
b: 8.66527
x: Amount
y: Area



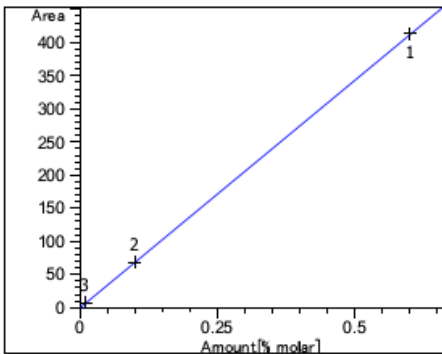
Metano at exp. RT: 4.956
FID1 A, Front Signal
Correlation: 0.99994
Residual Std. Dev.: 104.44970
Formula: $y = mx + b$
m: 176.03807
b: -10.75766
x: Amount
y: Area



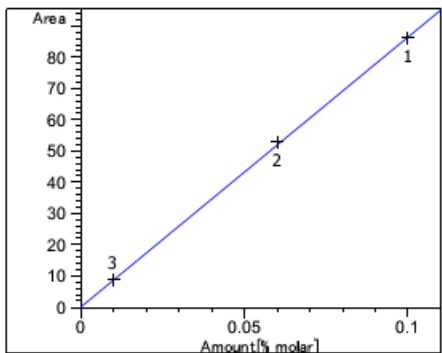
Propano at exp. RT: 5.206
FID1 A, Front Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 1.75536
Formula: $y = mx + b$
m: 512.07110
b: -5.73532e-1
x: Amount
y: Area



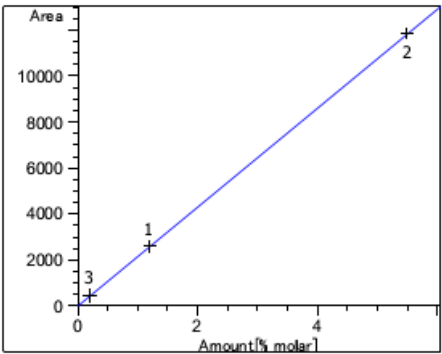
i-Butano at exp. RT: 5.438
FID1 A, Front Signal
Correlation: 1.00000
Residual Std. Dev.: 0.18201
Formula: $y = mx + b$
m: 683.34587
b: -1.88862e-4
x: Amount
y: Area



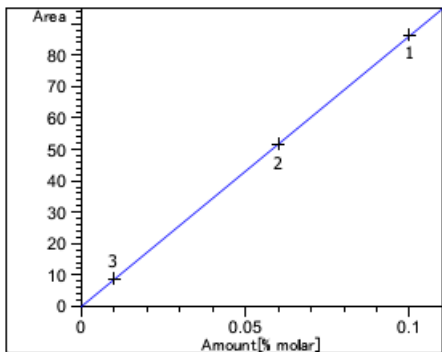
n-Butano at exp. RT: 5.623
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 0.32163
 Formula: $y = mx + b$
 m: 685.96926
 b: 1.93508e-1
 x: Amount
 y: Area



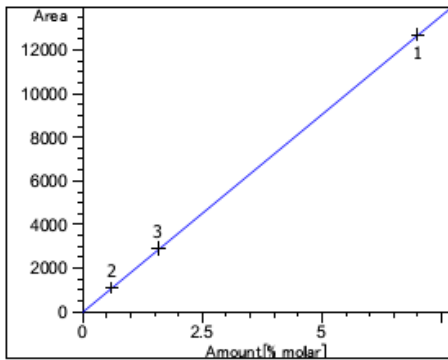
i-Pentano at exp. RT: 6.256
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 0.99988
 Residual Std. Dev.: 0.77072
 Formula: $y = mx + b$
 m: 864.48468
 b: 2.69354e-1
 x: Amount
 y: Area



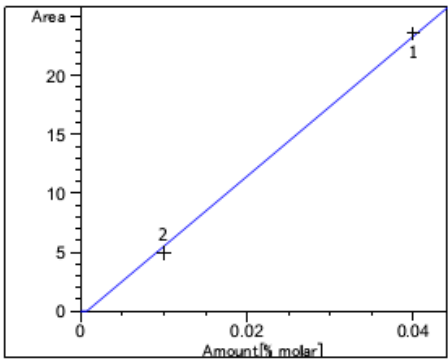
Etano at exp. RT: 6.641
 TCD2 B, Back Signal
 Correlation: 1.00000
 Residual Std. Dev.: 1.42025
 Formula: $y = mx + b$
 m: 2158.42064
 b: 1.55317
 x: Amount
 y: Area



n-Pentano at exp. RT: 6.567
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 0.99999
 Residual Std. Dev.: 0.21388
 Formula: $y = mx + b$
 m: 864.09065
 b: 4.83367e-2
 x: Amount
 y: Area



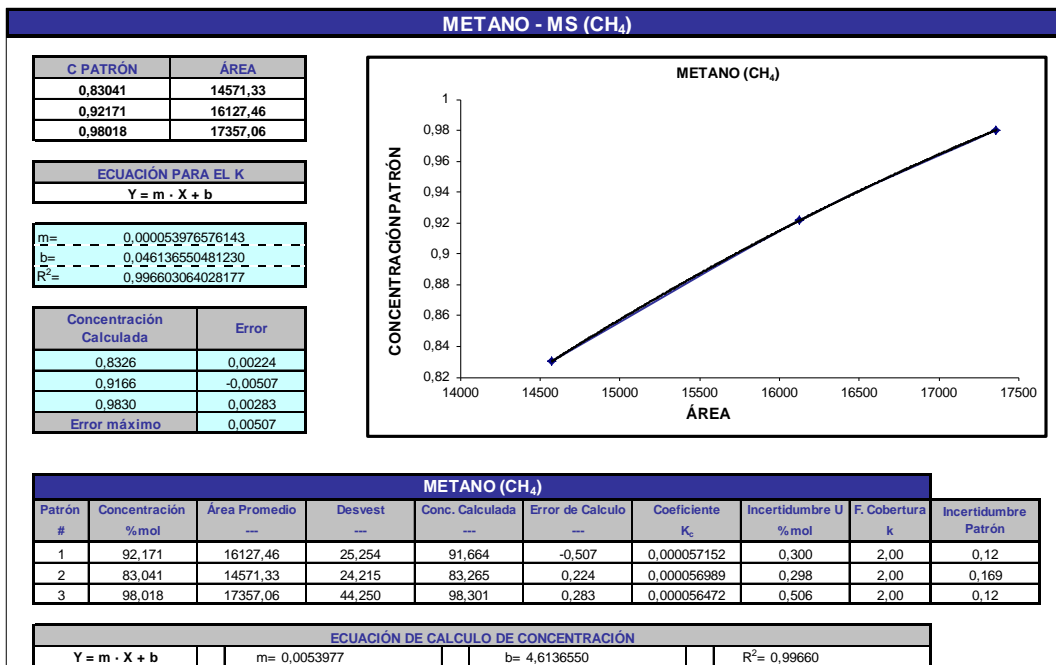
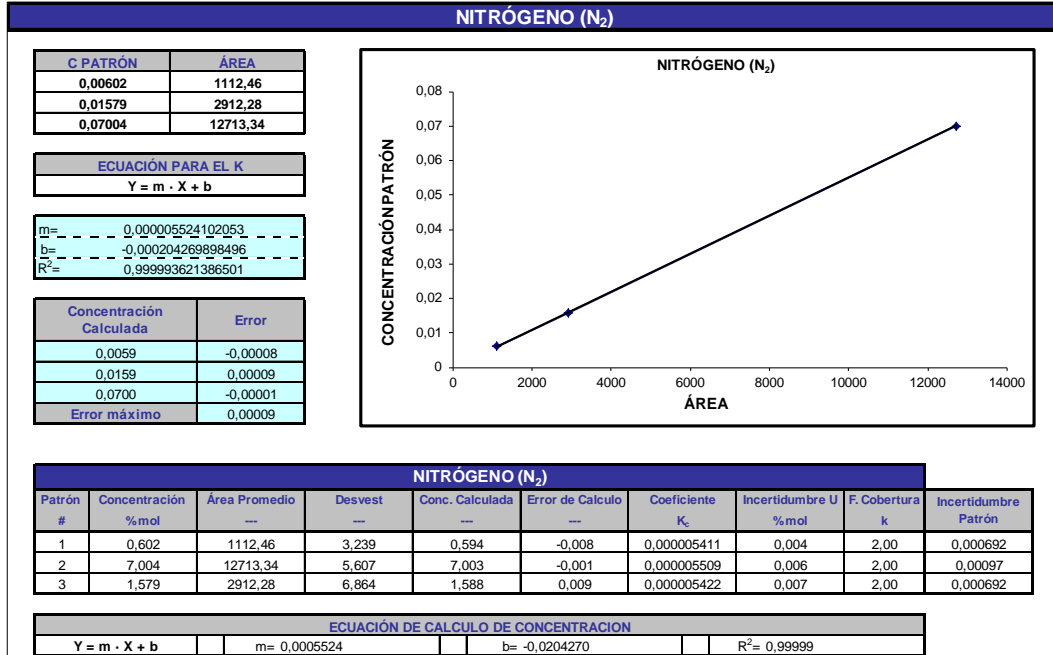
Nitrógeno at exp. RT: 8.487
 TCD2 B, Back Signal
 Correlation: 0.99999
 Residual Std. Dev.: 25.40069
 Formula: $y = mx + b$
 m: 1812.99504
 b: 21.42776
 x: Amount
 y: Area

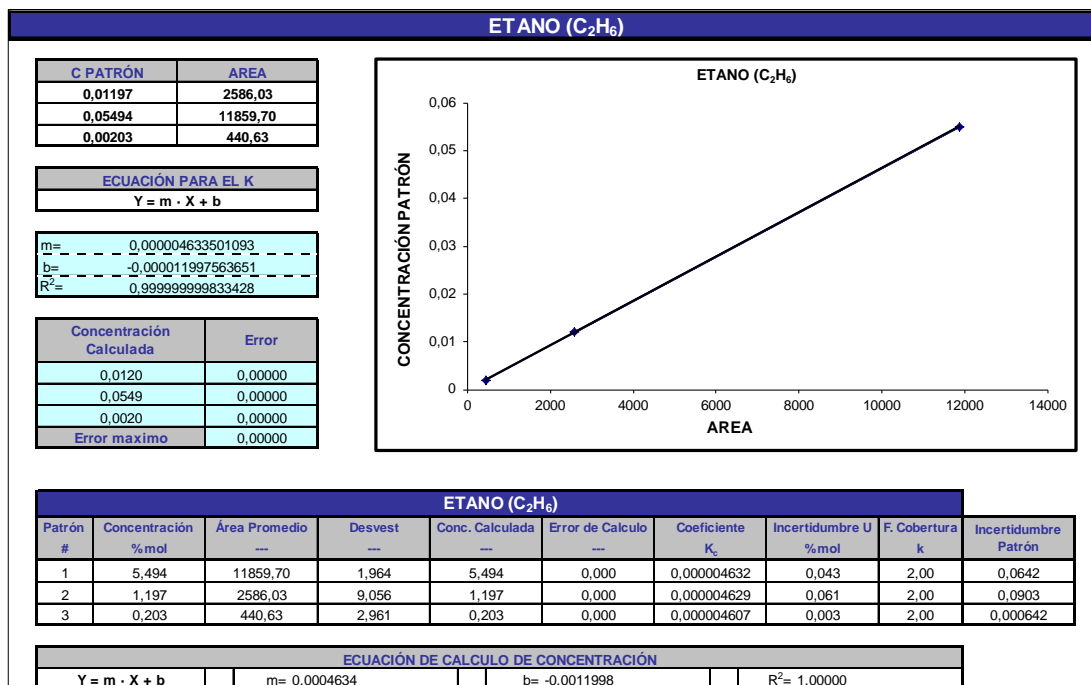
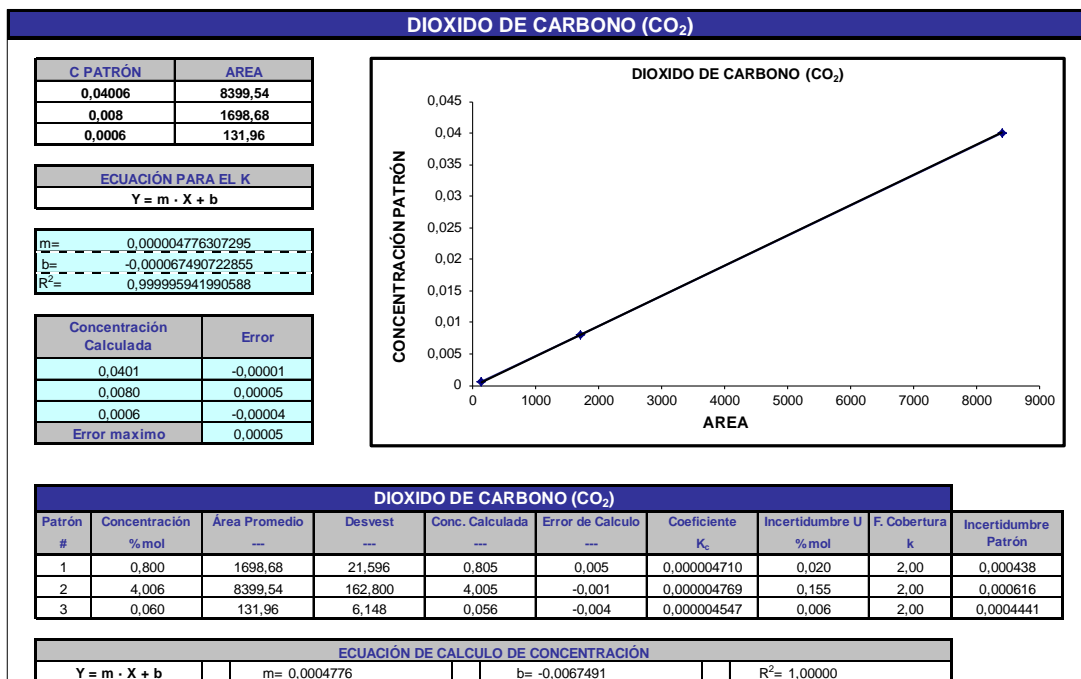


C6+ at exp. RT: 8.713
 FID1 A, Front Signal
 Correlation: 0.99912
 Residual Std. Dev.: 0.73558
 Formula: $y = mx + b$
 m: 596.82887
 b: -4.32775e-1
 x: Amount
 y: Area

Fuente: Cromatógrafo Agilent 7890A.

ANEXO J. RESULTADOS DE CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO AGILENT 7890A CON LA PLANTILLA DE CÁLCULO DE LA CORPORACIÓN CDT DE GAS





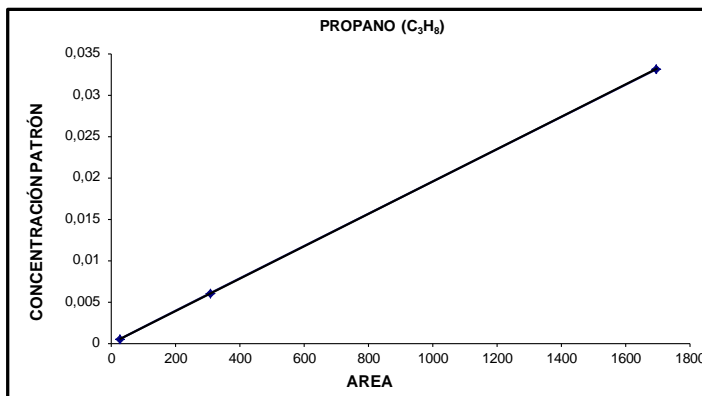
PROPANO (C₃H₈)

C PATRÓN	AREA
0,03309	1694,23
0,00603	306,11
0,0005	26,18

ECUACIÓN PARA EL K
Y = m · X + b

m=	0,000019523720805
b=	0,000018189452072
R ² =	0,999996471818897

Concentración Calculada	Error
0,0331	0,00001
0,0060	-0,00004
0,0005	0,00003
Error máximo	0,00004



PROPANO (C ₃ H ₈)									
Patrón #	Concentración %mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Calculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U %mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,603	306,11	0,527	0,599	-0,004	0,000019699	0,002	2,00	0,000436
2	3,309	1694,23	6,704	3,310	0,001	0,000019531	0,026	2,00	0,000614
3	0,050	26,18	1,490	0,053	0,003	0,000019096	0,006	2,00	0,000437

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN
Y = m · X + b m= 0,0019524 b= 0,0018189 R²= 1,00000

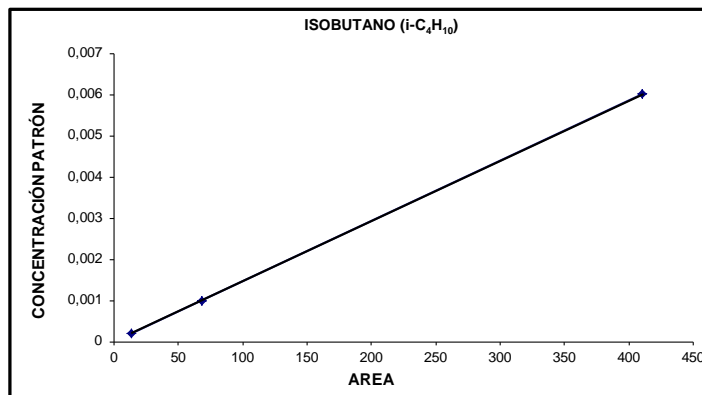
ISOBUTANO (i-C₄H₁₀)

C PATRÓN	AREA
0,00601	410,72
0,001	68,14
0,0002	13,83

ECUACIÓN PARA EL K
Y = m · X + b

m=	0,000014633862440
b=	0,00000006209322
R ² =	0,99999284542287

Concentración Calculada	Error
0,0060	0,00000
0,0010	0,00000
0,0002	0,00000
Error máximo	0,00000



ISOBUTANO (i-C ₄ H ₁₀)									
Patrón #	Concentración %mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Calculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U %mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,100	68,14	0,119	0,100	0,000	0,000014676	0,000	2,00	0,000333
2	0,601	410,72	1,778	0,601	0,000	0,000014633	0,005	2,00	0,000469
3	0,020	13,83	0,376	0,020	0,000	0,000014457	0,001	2,00	0,000338

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN
Y = m · X + b m= 0,0014634 b= 0,0000006 R²= 1,00000

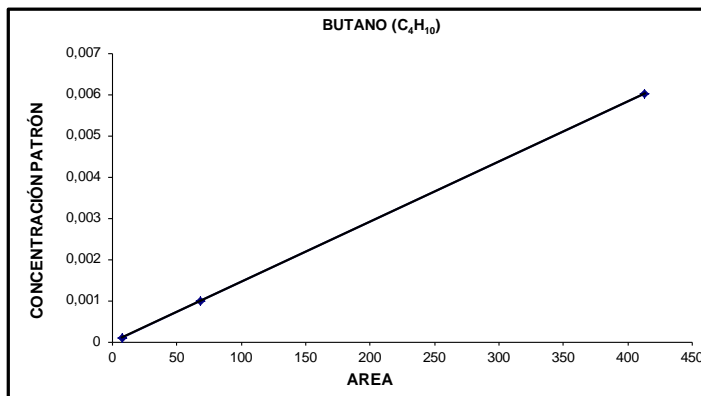
BUTANO (C₄H₁₀)

C PATRÓN	AREA
0,00602	413,17
0,001	68,60
0,0001	7,41

ECUACIÓN PARA EL K
Y = m · X + b

m=	0,000014582687424
b=	-0,000004539839478
R ² =	0,99998468147995

Concentración Calculada	Error
0,0060	0,00000
0,0010	0,00000
0,0001	0,00000
Error maximo	0,00000



BUTANO (C₄H₁₀)

Patrón #	Concentración %mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Cálculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U %mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,100	68,60	0,164	0,100	0,000	0,000014578	0,001	2,00	0,000332
2	0,602	413,17	1,792	0,602	0,000	0,000014570	0,005	2,00	0,000467
3	0,010	7,41	0,381	0,010	0,000	0,000013486	0,001	2,00	0,000329

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN

Y = m · X + b	m= 0,0014583	b= -0,0004540	R ² = 1,00000
---------------	--------------	---------------	--------------------------

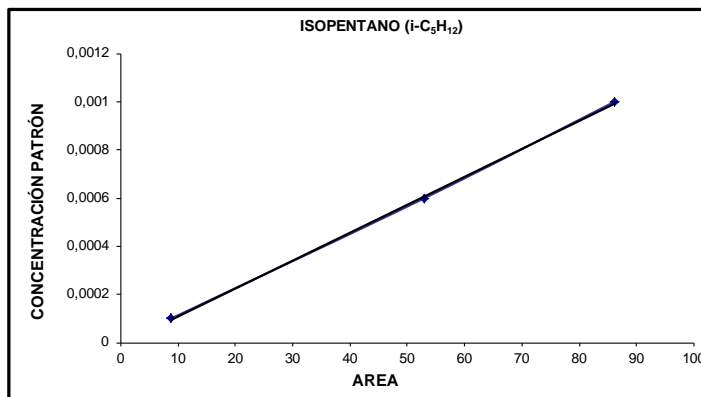
ISOPENTANO (i-C₅H₁₂)

C PATRÓN	AREA
0,001	86,18
0,0006	53,04
0,0001	8,81

ECUACIÓN PARA EL K
Y = m · X + b

m=	0,000011614041012
b=	-0,000006446696976
R ² =	0,999656938723979

Concentración Calculada	Error
0,0010	-0,00001
0,0006	0,00001
0,0001	0,00000
Error maximo	0,00001



ISOPENTANO (i-C₅H₁₂)

Patrón #	Concentración %mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Cálculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U %mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,060	53,04	0,096	0,061	0,001	0,000011311	0,000	2,00	0,000267
2	0,100	86,18	0,418	0,099	-0,001	0,000011603	0,001	2,00	0,000376
3	0,010	8,81	0,121	0,010	0,000	0,000011350	0,000	2,00	0,000266

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN

Y = m · X + b	m= 0,0011614	b= -0,0006447	R ² = 0,99966
---------------	--------------	---------------	--------------------------

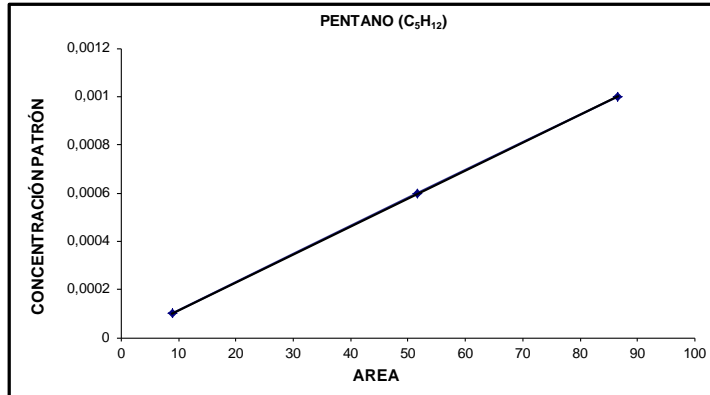
PENTANO (C₅H₁₂)

C PATRÓN	AREA
0,001	86,58
0,0006	51,67
0,0001	8,84

ECUACIÓN PARA EL K
$Y = m \cdot X + b$

m=	0,000011581557146
b=	-0,000001172286012
R ² =	0,999971460047521

Concentración Calculada	Error
0,0010	0,00000
0,0006	0,00000
0,0001	0,00000
Error maximo	0,00000



PENTANO (C ₅ H ₁₂)									
Patrón #	Concentración % mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Cálculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U % mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,060	51,67	0,119	0,060	0,000	0,000011613	0,000	2,00	0,000266
2	0,100	86,58	0,403	0,100	0,000	0,000011550	0,001	2,00	0,000375
3	0,010	8,84	0,064	0,010	0,000	0,000011308	0,001	2,00	0,000265

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN			
$Y = m \cdot X + b$	m= 0,0011582	b= -0,0001172	R ² = 0,99997

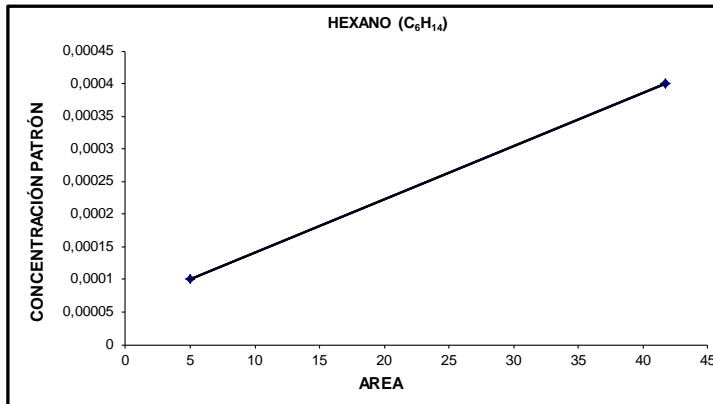
HEXANO (C₆H₁₄)

C PATRÓN	AREA
0,0004	41,70
0,0001	4,96
0,0004	41,70

ECUACIÓN PARA EL K
$Y = m \cdot X + b$

m=	0,000008164644015
b=	0,000059515776113
R ² =	0,999999997507487

Concentración Calculada	Error
0,0004	0,00000
0,0001	0,00000
0,0004	0,00000
Error maximo	0,00000



HEXANO (C ₆ H ₁₄)									
Patrón #	Concentración % mol	Área Promedio	Desvest	Conc. Calculada	Error de Cálculo	Coefficiente K _c	Incertidumbre U % mol	F. Cobertura k	Incertidumbre Patrón
1	0,010	4,96	0,052	0,010	0,000	0,000020167	0,000	2,00	1,23288E-05
2	0,040	41,70	0,588	0,040	0,000	0,000009592	0,001	2,00	0,000160605
3	0,040	41,70	0,585	0,040	0,000	0,000009592	0,001	2,00	0,000214

ECUACIÓN DE CALCULO DE CONCENTRACIÓN			
$Y = m \cdot X + b$	m= 0,0008165	b= 0,0059516	R ² = 1,00000

**ANEXO K. RESULTADOS DE COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL GAS
NATURAL CUSIANA OBTENIDOS CON EL CROMATÓGRAFO AGILENT
7890A**

RESULTADOS DEL ANALISIS					
COMPONENTE	CONCENTRACIÓN	DESVEST	INCERTIDUMBRE		F. COBERTURA
	% mol	% mol	% mol	relativa (%)	k
Nitrogeno	0,5405	0,0031	0,012	2,23	1,98
Metano	82,4556	0,0323	0,666	0,81	1,99
Dioxido de carbono	2,0148	0,0005	0,115	5,73	2,57
Etano	10,0677	0,0062	0,060	0,59	1,96
Propano	3,6448	0,0007	0,020	0,55	2,57
Isobutano	0,5361	0,0003	0,004	0,73	2,57
n-Butano	0,5633	0,0005	0,004	0,71	2,57
Isopentano	0,1010	0,0007	0,002	1,51	2,03
n-Pentano	0,0589	0,0004	0,001	1,49	2,16
n-Hexano	0,0172	0,0001	0,011	65,27	1,97

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS						
COMPONENTE	UNIDADES	VALOR CALCULADO	INCERTIDUMBRE		F. COBERTURA	METODO
			absoluta	relativa (%)	k	---
Poder Calorifico Superior (real)	BTU/ft3	1145,51	7,05	0,62	1,98	ASTM D 3588 98(2003)
Densidad (real)	Lb/ft3	0,05183	0,00032	0,61	1,98	ASTM D 3588 98(2003)
Gravedad Especifica (real)	--	0,68088	0,00415	0,61	1,98	ASTM D 1944
Factor de compresibilidad	--	0,99704	0,00141	0,14	1,97	AGA 8 - 94 DETALLADO
Peso Molecular	---	19,67	0,14	0,70	1,99	AGA 8 - 94 DETALLADO
Indice de Wobbe	BTU/ft3	1388,24	11,96	0,86	1,97	ASTM D 3588 98(2003)

Nota: Las propiedades físicas reportadas fueron calculadas a las condiciones base, establecidas en el Reglamento Único de Transporte –RUT– (P: 14,65 psia y T: 60°F).

ANEXO L. RESULTADOS DE COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL GAS NATURAL CUSIANA OBTENIDOS CON EL CROMATÓGRAFO SRI 8610C

RESULTADOS DEL ANÁLISIS				
COMPONENTE	CONCENTRACIÓN	DESVEST	INCERTIDUMBRE	F. COBERTURA
	% mol	% mol	% mol	k
Nitrógeno	0,523	0,007	0,048	2,01
Metano	82,428	0,137	0,379	2,06
Dióxido de carbono	2,291	0,073	0,832	2,57
Etano	9,894	0,040	0,072	2,23
Propano	3,609	0,022	0,035	2,31
Isobutano	0,527	0,002	0,017	2,36
n-Butano	0,555	0,003	0,009	1,98
Isopentano	0,081	0,003	0,012	2,36
n-Pentano	0,060	0,003	0,005	2,26
n-Hexano	0,030	0,003	0,004	2,31

PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS						
COMPONENTE	UNIDADES	VALOR CALCULADO	INCERTIDUMBRE		F. COBERTURA	METODO
			absoluta	relativa (%)	k	---
Poder Calorífico Superior (real)	BTU/ft ³	1140,581	4,480	0,393	2,01	ASTM D 3588 98(2003)
Densidad (real)	Lb/ft ³	0,052	0,001	1,930	2,57	ASTM D 3588 98(2003)
Gravedad Específica (real)	--	0,682	0,013	1,930	2,57	ASTM D 1944
Factor de compresibilidad	--	0,997	0,002	0,156	2,00	AGA 8 - 94 DETALLADO
Peso Molecular	---	19,703	0,329	1,668	1,96	AGA 8 - 94 DETALLADO
Índice de Wobbe	BTU/ft ³	1381,125	27,538	1,994	2,57	ASTM D 3588 98(2003)

Nota: Las propiedades físicas reportadas fueron calculadas a las condiciones base, establecidas en el Reglamento Único de Transporte –RUT– (P: 14,65 psia y T: 60°F).