

Diseño del servicio de cuantificación del hidrógeno presente en muestras de gas natural por medio de cromatografía de gases

Kelly Juliana Pedraza Bohórquez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Química

Director

Carlos Eduardo García Sánchez

Ingeniero Químico, Ph. D.

Tutora

Ing. Diana Marcela Castillo Blanco

Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Al comenzar a recorrer el mundo, solo se tiene en mente una cosa: cumplir nuestros sueños. Ahora yo tengo dos: la anterior y a mi familia.

A mi madre, por su perseverancia e ímpetu en brindarnos un mejor futuro.

A mis hermanos, por el cariño y enseñanzas para no equivocarme, tanto.

A mi hijo, por darme la fuerza de terminar lo iniciado y la capacidad de sobreponerme ante las adversidades.

Y a mí, por ver el pasado y saber que poco a poco he logrado escalar un peldaño más y así, *hacer que valga la pena*.

Agradecimientos

Principalmente, doy gracias a Dios y a la vida por permitirme llegar a estas instancias tan anheladas a lo largo de mi ciclo académico.

A mi madre y hermano que han sido mis peldaños para lograr los objetivos de mi vida, sin su apoyo seguramente la historia sería diferente.

Siempre estaré agradecida con mi alma mater, la UIS. Aquella que me brindó la posibilidad de estudiar y ejercer una profesión, donde me siento plena y motivada día a día.

A todas aquellas personas que han sido una mano amiga, en los momentos de dificultad. Así como también al profesor Carlos García, por permitirme ingresar a la Corporación de Desarrollo Tecnológico (CDT) en la convocatoria a la cual me presenté, espero al final del proceso cumplir con las expectativas que ha visto en mi perfil como aplicante.

El CDT es mi tercer hogar y aspiro lograr grandes metas en mi entorno profesional, para así, ser metróloga y aportar significativamente a la Corporación.

Contenido

Introducción	10
1. Marco conceptual.....	12
2. Objetivos	20
2.1 Objetivo General.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. Metodología	21
4. Resultados	24
4.1 Fase I.....	24
4.2. Fase II.....	31
4.3. Fase III	33
5. Conclusiones.....	35
6. Recomendaciones	36
Bibliografía	37
Apéndices.....	39

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Partes principales del sistema cromatográfico.</i>	14
Figura 2 <i>Esquema para el cálculo de incertidumbre en la herramienta.</i>	18
Figura 3 <i>Esquema de las bases de datos encontradas.</i>	24
Figura 4 <i>Criterios de exclusión de las referencias seleccionadas.</i>	25
Figura 5 <i>Selección del método más adecuado.</i>	26
Figura 6 <i>Vista frontal del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.</i>	32
Figura 7 <i>Configuración Micro GC Agilent 490.</i>	49
Figura 8 <i>Vista posterior del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.</i>	50
Figura 9 <i>Vista Interior del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.</i>	50
Figura 10 <i>Fuente de alimentación eléctrica.</i>	51
Figura 11 <i>Conexión de la muestra al cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490.</i>	55
Figura 12 <i>Vista general de la pestaña "Datos del Servicio".</i>	58
Figura 13 <i>Datos de los materiales de referencia certificados (MRC).</i>	59
Figura 14 <i>Resultados del análisis cromatográfico a los MRC.</i>	60
Figura 15 <i>Hoja "Entrada Muestra" de la plantilla de cromatografía.</i>	60
Figura 16 <i>Vista parcial de la pestaña "INCERTIDUMBRE".</i>	61
Figura 17 <i>Resultados de análisis.</i>	62
Figura 18 <i>Curvas de calibración.</i>	62

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Actividades realizadas en la Fase I.</i>	21
Tabla 2 <i>Actividades realizadas para la Fase 2.</i>	22
Tabla 3 <i>Actividades realizadas para la Fase 3.</i>	23
Tabla 4 <i>Características de la norma seleccionada: ASTM D7833-20.</i>	26
Tabla 5 <i>Características de la norma GPA-2286-14.</i>	27
Tabla 6 <i>Características de la norma ASTM D1945-14 (2019).</i>	28
Tabla 7 <i>Características de la norma ISO-6975.</i>	28
Tabla 8 <i>Características de la norma ISO 6974-3 (2000).</i>	29
Tabla 9 <i>Características de la norma ISO 6974-6.</i>	30
Tabla 10 <i>Requerimientos del método establecidos en la normatividad.</i>	31
Tabla 11 <i>Ejemplo de certificado de un material de referencia certificado.</i>	33
Tabla 12 <i>Ejemplo de las áreas del cromatograma al ensayar una muestra.</i>	34
Tabla 13 <i>Ejemplo de los resultados del análisis.</i>	34
Tabla 14 <i>Especificaciones de la fuente de alimentación.</i>	51
Tabla 15 <i>Configuración del cromatógrafo de gases Micro GC Agilent 490.</i>	54

Lista de Apéndices

Apéndice A. Informe de Resultados Fase 1: requerimientos del método seleccionado.

Apéndice B. Procedimiento Técnico de operación del cromatógrafo: características y especificaciones del cromatógrafo de gases micro GC Agilent 490

Apéndice C. Análisis composicional de mezclas de gas natural e hidrógeno por cromatografía de gases: Manual operativo del cromatógrafo de gases Micro GC 490.

Apéndice D. Herramienta de cálculo.

Resumen

Título: Diseño del servicio de cuantificación del hidrógeno presente en muestras de gas natural por medio de cromatografía de gases.¹

Autor: Kelly Juliana Pedraza Bohórquez²

Palabras Clave: Cromatografía de gases, gas natural, hidrógeno, metrología.

Descripción:

La Corporación Centro de desarrollo Tecnológico del Gas, con el fin de iniciar con el proceso de implementación de un nuevo servicio, ha realizado el diseño de la ampliación del alcance acreditable para la cuantificación de hidrógeno en mezclas de gas natural, para poder determinar la composición de mezclas de gas natural con hidrógeno, en caso de que se decida inyectar hidrógeno al gas natural como una manera de impulsar la producción de hidrógeno dentro del proceso de transición energética.

Como primera etapa se realizó la identificación y selección de la norma aplicable, lo cual comprende la búsqueda bibliográfica de artículos científicos, normas técnicas y procedimientos de medición para sintetizar el marco conceptual y normativo que se tuvo en el proyecto.

Posteriormente, se generó la documentación necesaria para cumplir con los lineamientos del Sistema de Gestión de Calidad. Iniciando con el procedimiento técnico de operación del cromatógrafo de gases, luego un manual para el análisis composicional de mezclas de gas natural bajo la misma técnica de cuantificación y, por último, un informe de resultados donde se corroboró el cumplimiento de la normatividad vigente bajo el método seleccionado.

En la última fase, se determinaron los requerimientos para generar el instructivo de la plantilla de cálculo composicional del gas natural en Excel, para estimar la incertidumbre de medición.

¹ Trabajo de Grado

²Facultad de Ingeniería Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Química. Director: Carlos García, Doctor en Ingeniería Química. Tutora: Diana Castillo. Ingeniera Química - Metrologa Experta.

Abstract

Title: Design of the quantification service for hydrogen present in natural gas samples by means of gas chromatography³.

Author(s): Kelly Juliana Pedraza Bohórquez⁴

Key Words: Gas chromatographic, natural gas, hydrogen, metrology.

Description: The Gas Technology Development Center Corporation, in order to begin the process of implementing a new service, has designed the expansion of the creditable scope for the quantification of hydrogen in natural gas mixtures. This in order to meet the needs of technological advancement in the industry, ensuring the composition analyzed by means of gas chromatography technique. As the first part of this design, the identification and selection of the applicable normative method was carried out, which includes the bibliographic search of scientific articles, technical standards and measurement procedures to synthesize the conceptual and normative framework that was used in the project.

At first, the identification and selection of the normative applicable was made, it consist in the bibliographic research for to establish the theoretical and normative framework. Afterwards, the required documentation for to accomplish the guidelines of the Quality Management System was generated. Beginning with the technical procedure for to operate the gas chromatograph, after that, a manual for the Compositional Analysis of natural gas mixtures under the same quantification technique, and finally, a report when the compliance of current regulation under the selected method was confirmed.

In the last phase, the requirements to generate the instructions for the natural gas compositional calculation template in Excel were determined, for to estimate the measure incertitude.

³ Degree Work

⁴ Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Carlos García, Doctor in Chemical Engineering. Tutor: Diana Castillo. Chemical Enginner – Expert Metrologist.

Introducción

El hidrógeno es el elemento más ligero y abundante que existe y constituye alrededor del 90% de la materia en el universo (Hordeski, 2013), lo cual hace que se encuentre en gran proporción en forma de moléculas orgánicas como el agua y se considere como el combustible alternativo más prometedor (Samtali, 2020). Debido al avance tecnológico, los procesos de obtención de hidrógeno han hecho posible el aprovechamiento de este vector energético (Samtali, 2020).

Dadas las circunstancias, en Colombia se ha trazado la Hoja de Ruta del Hidrógeno (HRH) por iniciativa del Ministerio de Energía y el Banco Interamericano de Desarrollo (BID), para contribuir en los próximos veinte años, con la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera (BID, 2020). Dentro de las propuestas planteadas en la HRH, se presenta el mezclado del hidrógeno con el gas natural como una de las acciones a realizar en el corto plazo para apoyar los planes de transición energética (Messaoudani, 2016). La adición de hidrógeno al gas natural, permitiría aprovechar la infraestructura existente en cuanto al almacenamiento y transporte (García, 2022).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se evidencia la importancia de identificar adecuadamente y de forma particular, los cambios en los parámetros y propiedades que caracterizan una mezcla de gas natural a la cual se le ha adicionado hidrógeno en alguna proporción (Moradi R, 2019). Una de las técnicas más utilizadas y conocidas para la determinación de estas propiedades es la cuantificación de la composición de la mezcla a partir de cromatografía de gases (Guandalini, 2017).

A la fecha, la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (CDT de Gas) en su Centro de Metrología de Fluidos cuenta con un laboratorio de calidad de gas en Piedecuesta -

Santander, realiza el análisis composicional a mezclas de gas natural por cromatografía de gases, proceso que se encuentra acreditado por el Organismo Nacional de Acreditación de Colombia - ONAC bajo el código 10-LAB-013. Este proceso cubre la cuantificación de hidrocarburos desde C₁ (metano) hasta C₁₀ (decano) y de los compuestos inertes CO₂ y N₂.

Con la experiencia adquirida por el CDT de Gas a lo largo de los años, se plantea generar el diseño para la implementación del servicio de cuantificación de H₂ donde se podrá satisfacer las necesidades del avance tecnológico a futuro en la industria, garantizando la confiabilidad de los resultados obtenidos dada la trazabilidad metrológica de la Corporación.

El presente documento muestra los aspectos normativos y documentales a tener en cuenta para cumplir con los parámetros de calidad, y así, poner en marcha próximamente el funcionamiento de este servicio a la industria.

1. Marco conceptual

En la actualidad, se ha promovido usar gasoductos de gas natural para transportar hidrógeno con ligeras modificaciones al actual programa de gestión de integridad que se implemente. Sin embargo, una mezcla de hidrógeno y metano tiene propiedades diferentes en comparación con el metano puro o el hidrógeno; por lo tanto, la adición de hidrógeno podría plantear problemas de seguridad menores o mayores según el porcentaje volumétrico de hidrógeno agregado (Messaoudani, 2016).

Se han desarrollado diversos estudios con el fin de analizar las cualidades de la mezcla de gas natural con hidrógeno al ser inyectado en un tramo de tubería (Guandalini et al., 2016). Al realizar esto, se producen cambios en las propiedades físicas y químicas entre el hidrógeno y el gas natural, que generalmente está compuesto principalmente de metano (CH_4) lo cual hace disminuir el índice de Wobbe y la densidad relativa (Moradi y Groth, 2019). Lo anterior ha permitido identificar la necesidad de efectuar estudios más profundos, que permitan identificar cuáles son los valores de composición seguros para mezclar hidrógeno con gas natural.

Actualmente, se llevan a cabo 37 proyectos demostrativos a nivel internacional que investigan el efecto de adicionar hidrógeno al gas natural (Pellegrino et al., 2017). En Alemania, se adiciona hidrógeno con una concentración de 2 % mol, desde 2013. Se inyecta entre un 6% mol y 20% mol de hidrógeno al sistema de transporte en Francia, así como también en las redes de suministro a los hogares. En modo piloto se encuentra en Italia una línea de transporte similar al de Francia, pero con una composición menor de hidrógeno en los gasoductos. Estos estudios permiten la mejora continua para reducir los problemas a causa del efecto invernadero, así como también promueve el uso eficiente de este vector energético.

En un esfuerzo por brindar una opción para la cuantificación de hidrógeno mediante cromatografía de gases, el CDT de Gas aplica esta técnica en su proceso para identificar y determinar la composición de la muestra. (GPA 2286, 2014). Dentro de sus instalaciones, se tiene un equipo como el cromatógrafo *MICRO GC 490*. El cromatógrafo posee cuatro microinyectores con control electrónico del gas (EGC), este componente se encuentra fabricado de silicio sin partes móviles, que puede inyectar volúmenes desde 1 μL hasta 10 μL y puede tener un rango de temperatura hasta 110 $^{\circ}\text{C}$. El cromatógrafo cuenta con dos columnas empacadas y dos columnas capilares, un Detector de Conductividad Térmica (TCD) y el horno permite ser ajustado desde 30 $^{\circ}\text{C}$ hasta 180 $^{\circ}\text{C}$ que es la máxima temperatura que soportan las columnas.

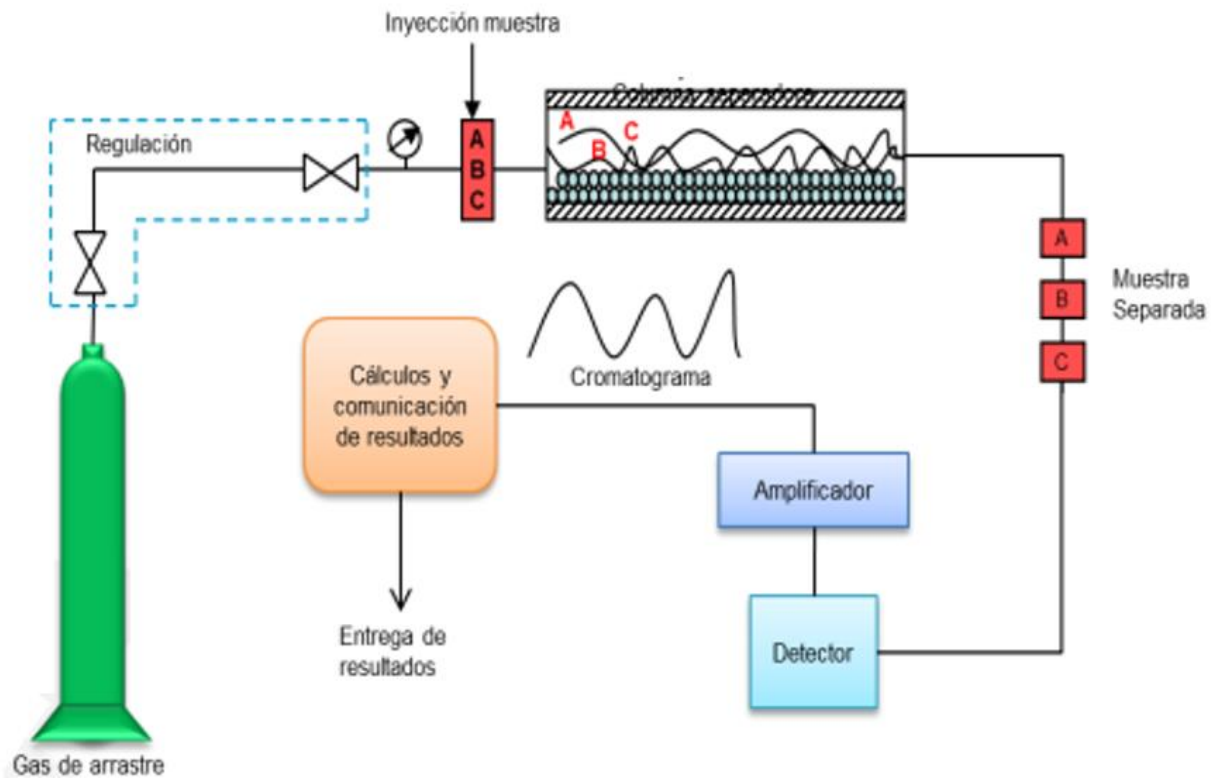
Adicionalmente, para la cuantificación de hidrógeno se tiene tres cilindros con los materiales de referencia en las instalaciones del CDT de Gas que permite analizar la composición desde 0,1 al 99% mol. Éstos son producidos por el laboratorio estadounidense DCG Partnership I, LTD., el cual se encuentra acreditado y por esta razón brinda la trazabilidad necesaria para poder obtener resultados confiables.

El desarrollo de la infraestructura descrita anteriormente, así como el conocimiento de los métodos utilizados en cromatografía de gases, permite al CDT de Gas plantear una ampliación de su alcance de acreditación en el cual se incluya la cuantificación de hidrógeno, esto permitiría ofrecer a la industria un servicio que satisfaga las necesidades potenciales de cuantificación de la composición de H_2 en el gas natural.

En la *Figura 1* se muestran las partes principales del sistema cromatográfico, donde alberga el procedimiento general para la obtención de resultados al analizar una muestra.

Figura 1

Partes principales del sistema cromatográfico.



Fuente: Procedimiento técnico del CDT de Gas.

El gas de arrastre cumple con la función de transportar la muestra a través de la columna, debe ser químicamente inerte respecto al tipo de muestra a analizar, presentar una baja viscosidad y su pureza debe ser alta. En el sistema de regulación se controla la presión para el suministro de los gases permitiendo el ingreso de la muestra al horno donde se sitúan las columnas.

Al ser separado el analito, llega al detector donde el TCD se basa en los cambios de conductividad térmica de la corriente de gas ocasionados por la presencia del analito. En cambio, el FID descompone químicamente con la llama de hidrógeno y aire, para producir iones y electrones. Aplicando un diferencial de potencial y un colector sobre la llama, se detecta el

número de iones que son directamente proporcionales al número de carbonos reducidos en la llama, por unidad de tiempo (GPA 2286, 2014).

Con el amplificador de la señal, se genera el cromatograma con todos los componentes que han interactuado en la fase estacionaria dada su naturaleza química. Esto se debe al tiempo de retención, que en cromatografía de gases es un parámetro importante que se refiere al tiempo que una sustancia (analito) tarda en pasar desde el punto de inyección, hasta el punto de detección en una columna cromatográfica de gases. De este modo, los tiempos de retención permiten identificar cada una de esas sustancias.

Primeramente, se debe generar el cálculo de la curva de calibración a partir de los materiales de referencia donde se usa el método basado en la respuesta lineal del detector cromatográfico, el cual está relacionado con la composición: a mayor composición, mayor área de respuesta de los componentes. De igual forma, si la presión de inyección de la muestra varía, las áreas de los componentes tendrán una variación directamente proporcional a esta variación, por ese motivo es de suma importancia que todo el proceso se lleve a cabo a una misma presión de entrada.

Cada componente tiene un factor de respuesta único que será determinado experimentalmente y será usado para calcular la composición de cada componente presente en la mezcla. Los factores de respuesta se determinan al registrar el área de cada pico de cada componente como se muestra en la *Ecuación 1*, esta relación se utiliza especialmente cuando solo se cuenta con un material de referencia. En el caso que se cuente con mínimo tres materiales de referencia, se realizan curvas de calibración.

$$K = \frac{M}{A} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

K: factor de respuesta

M: % molar del componente en el gas de referencia.

A: área de pico dada por el cromatógrafo

Las curvas de calibración son generadas a partir del método de mínimos cuadrados, el cual permite obtener una ecuación de línea recta como la que se muestra a continuación.

$$y = mx + b \text{ (Ec. 2)}$$

Donde:

x: composición del componente en cmol/mol (% mol)

y: área de pico dada por el cromatógrafo.

m: pendiente de la curva de calibración.

b: punto de corte con el eje de la ordenada

El número de análisis cromatográficos para cada gas será determinado hasta cumplir con los límites de desviación por repetibilidad requeridos (Procedimiento técnico de operación del CDT de Gas, 2023). Con estas repeticiones se procederá a realizar el análisis estadístico de los resultados.

Posteriormente se aplica el modelo matemático general mostrado en la Ecuación 2, donde se halla la composición del componente detectado a partir del área bajo la curva del mismo y los parámetros cálculos en las curvas de calibración siendo la pendiente (m) e intercepto (b).

$$x = \frac{y - b}{m} \text{ (Ec. 3)}$$

Los parámetros m y b son determinados por medio de una regresión lineal, a partir de las siguientes relaciones.

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^M X_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^M X_i)^2}{M} \quad (Ec. 4)$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^M X_i Y_i - \frac{(\sum_{i=1}^M X_i)(\sum_{i=1}^M Y_i)}{M} \quad (Ec. 5)$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = \frac{M(\sum_{i=1}^M X_i Y_i) - (\sum_{i=1}^M X_i)(\sum_{i=1}^M Y_i)}{M(\sum_{i=1}^M X_i^2) - (\sum_{i=1}^M X_i)^2} \quad (Ec. 6)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^M Y_i}{M} - \left(\frac{S_{xy}}{S_{xx}} * \frac{\sum_{i=1}^M X_i}{M} \right) = \frac{(\sum_{i=1}^M Y_i)(\sum_{i=1}^M X_i^2) - (\sum_{i=1}^M X_i Y_i)(\sum_{i=1}^M X_i)}{n(\sum_{i=1}^M X_i^2) - (\sum_{i=1}^M X_i)^2} \quad (Ec. 7)$$

Donde:

Xi: Composición del componente en el material de referencia, en cmol/mol (%mol).

Yi: Área del pico cromatográfico, para el componente en el material de referencia.

M: Número de materiales de referencia empleados.

Para la estimación de la incertidumbre es importante tener en cuenta los procesos de operación y generación de curvas de calibración del cromatógrafo de gases, que para el desarrollo del proyecto se tuvieron tres cilindros con los materiales de referencia. A causa de otros siete cilindros que se tienen en la corporación, se le asignó la numeración 8, 9 10 a los requeridos para la cuantificación de hidrógeno con gas natural.

En la **Figura 2**, se tabulan las fuentes de incertidumbre que se tienen en cuenta en el proceso.

Figura 2

Esquema para el cálculo de incertidumbre en la herramienta.

Fuentes de incertidumbre		Fórmula para estimar la incertidumbre
Muestra ensayada	Se obtiene a partir del reporte de análisis cromatográfico realizado en el CDT de Gas.	$\frac{U_{repMuestra}}{\sqrt{n}}$
Composición de los materiales de referencia	Se encuentra en los certificados del material de referencia por parte del proveedor.	$\frac{U_{certMR8;MR9;MR10}}{k}$
Áreas de los materiales de referencia	Se obtiene a partir del reporte de análisis cromatográfico realizado en el CDT de Gas.	$\frac{U_{repMR8;MR9;MR10}}{\sqrt{n}}$

Nota: n representa el número de cilindros de materiales de referencia (n=3). La incertidumbre ($U_{repMuestra}$) se encuentra en el certificado emitido por el proveedor de los materiales de referencia, así como también k.

Con el paso anterior, se calcula los coeficientes de sensibilidad. Estos representan la tasa de cambio del mensurando respecto a un cambio unitario en la magnitud de entrada, por lo tanto se hayan mediante derivadas parciales. Para este caso puntual, los coeficientes de sensibilidad se obtienen de la siguiente manera:

$$\frac{\partial X_m}{\partial X_{MR8}} \cong \frac{1}{M} + \frac{\left(X_{MR8} - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right) * \left(X_o - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right)}{S_{xx}} \text{ Ec. (9)}$$

$$\frac{\partial X_m}{\partial X_{MR9}} \cong \frac{1}{M} + \frac{\left(X_{MR9} - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right) * \left(X_o - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right)}{S_{xx}} \text{ Ec. (10)}$$

$$\frac{\partial X_m}{\partial X_{MR10}} \cong \frac{1}{M} + \frac{\left(X_{MR10} - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right) * \left(X_o - \frac{X_{MR8} + X_{MR9} + X_{MR10}}{M}\right)}{S_{xx}} \text{ Ec. (11)}$$

La incertidumbre combinada se obtiene por medio de la raíz de suma de cuadrados de la incertidumbre estándar de cada una de las fuentes, multiplicadas por su coeficiente de sensibilidad.

$$u_c = \sqrt{\sum_i (u_i * C_i)^2} \quad Ec. (12)$$

Donde:

C_i : Coeficiente de sensibilidad de cada fuente de incertidumbre

u_i : Incertidumbre estándar de cada fuente

El factor de cobertura se calcula, para un nivel de confianza de aproximadamente el 95%, utilizando la función t-student, con los grados de libertad para la incertidumbre combinada. Estos grados de libertad se obtienen con la ecuación de Welch-Satterthwaite así:

$$\vartheta_{eff} = \frac{u_c^4}{\left(\sum_i \frac{C_i^4 * u_i^4}{\vartheta_i}\right)} \quad Ec. (13)$$

Donde:

N: número de fuentes de incertidumbre.

u_c : incertidumbre combinada.

C_i : coeficiente de sensibilidad.

u_i : incertidumbre estándar de cada magnitud de entrada

ϑ_i : grados de libertad asignados a cada magnitud de entrada.

Nota: el subíndice i identifica cada una de las variables de modelo matemático y a partir de los grados de libertad se calcula el factor de cobertura k.

La incertidumbre expandida se expresa con el factor de cobertura k, para un nivel de confianza de aproximadamente el 95%.

$$U = u_c . k \quad Ec. (14)$$

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Diseñar la ampliación del alcance de análisis cromatográfico ofrecido por el CDT de Gas, incluyendo la cuantificación del hidrógeno en mezclas de gas natural, en un intervalo de 1 % mol a 99 % mol usando cromatografía de gases.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Hacer un barrido de los estándares y documentos normativos que aplican para la cuantificación de hidrógeno por cromatografía de gases, y seleccionar el más adecuado (de acuerdo con las necesidades y la infraestructura disponible) para su implementación como método de análisis composicional de H₂.
- ✓ Generar la documentación requerida para cumplir con los requerimientos de la puesta en marcha del servicio de análisis composicional de H₂ en mezclas de gas natural por cromatografía de gases.
- ✓ Determinar e implementar las modificaciones requeridas en las herramientas de cálculo implementadas actualmente para la cuantificación de la composición de una muestra de gas por cromatografía, incluyendo la determinación de la composición del hidrógeno en la mezcla junto con la estimación de su respectiva incertidumbre.

3. Metodología

La finalidad del proyecto se basó en la creación de la herramienta de cálculo (ver Anexo 1), pero en su desarrollo se establecieron fases para cumplir con los requisitos del método de cuantificación de hidrógeno. Por esta razón, en las *Tablas 1, 2 y 3* se muestran cada una de las fases, especificando las actividades realizadas.

Para la Fase I se identificó y seleccionó el método normativo aplicable, donde se debió realizar una búsqueda web de las normas técnicas y los procedimientos de medición que han sido desarrollados y validados, y que brindan métodos para el análisis composicional de hidrógeno en gas natural por cromatografía de gases.

Tabla 1

Actividades realizadas en la Fase I.

FASE	ACTIVIDADES
I	Búsqueda web de los documentos normativos aplicables.
Identificación y selección del método normativo aplicable	Análisis comparativo de los métodos identificados en la búsqueda.
	Selección del método más adecuado para ser utilizado en el análisis cromatográfico y cuantificación de hidrógeno.

En esta sección también se realizó un análisis comparativo de los métodos identificados en la búsqueda, de forma que se identifiquen las principales diferencias, ventajas y desventajas de cada uno de estos y su potencial implementación en la ampliación del alcance del laboratorio para definir, de acuerdo a las necesidades y la disponibilidad de recursos del CDT de Gas, el método más adecuado para ser utilizado en el análisis cromatográfico y cuantificación de hidrógeno.

En la Fase II, se realizó la elaboración de la documentación correspondiente a las necesidades del método. En esta fase se creó el documento “Procedimiento técnico de operación del cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490”, el cual describe el protocolo a emplear con este equipo para realizar el análisis cromatográfico. Así como también el documento “Análisis composicional de mezclas de gas natural e hidrógeno, por cromatografía de gases” y adicionalmente, un informe de resultados de la Fase I para corroborar los requerimientos del método seleccionado, con el fin de cumplir con los requisitos exigidos por la norma para su posterior acreditación.

Tabla 2

Actividades realizadas para la Fase 2.

FASE	ACTIVIDADES
II	Creación del documento “Procedimiento técnico de operación del cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490”.
Actualización de la documentación correspondiente	Creación del documento “Análisis composicional de mezclas de gas natural e hidrógeno, por cromatografía de gases”

Informe de resultados de la Fase I para corroborar los requerimientos del método seleccionado, con el fin de cumplir con los estándares para su posterior acreditación.

Finalmente, en la Fase III del proyecto se determinaron los requerimientos de la herramienta de cálculo utilizada por parte de la Corporación para la cuantificación de la composición y la estimación de su incertidumbre, y así generar el instructivo de operación de la plantilla que incluye el modelo matemático y las fuentes de incertidumbre.

Tabla 3

Actividades realizadas para la Fase 3.

FASE	ACTIVIDADES
III Reestructuración de las herramientas de cálculo	<p>Determinación de los requerimientos de la herramienta de cálculo utilizada para la cuantificación para generar el Instructivo de operación de la plantilla que incluye el modelo matemático y las fuentes de incertidumbre.</p> <hr/> <p>Generar la plantilla de cálculo que incluya la determinación de la composición de H₂ y la estimación de su respectiva incertidumbre.</p>

Con la ayuda de la herramienta de cálculo de cromatografía de gases del CDT de Gas, se tuvieron los parámetros necesarios para generar la plantilla, que incluyó la determinación de la composición de H₂ y la estimación de su respectiva incertidumbre.

4. Resultados

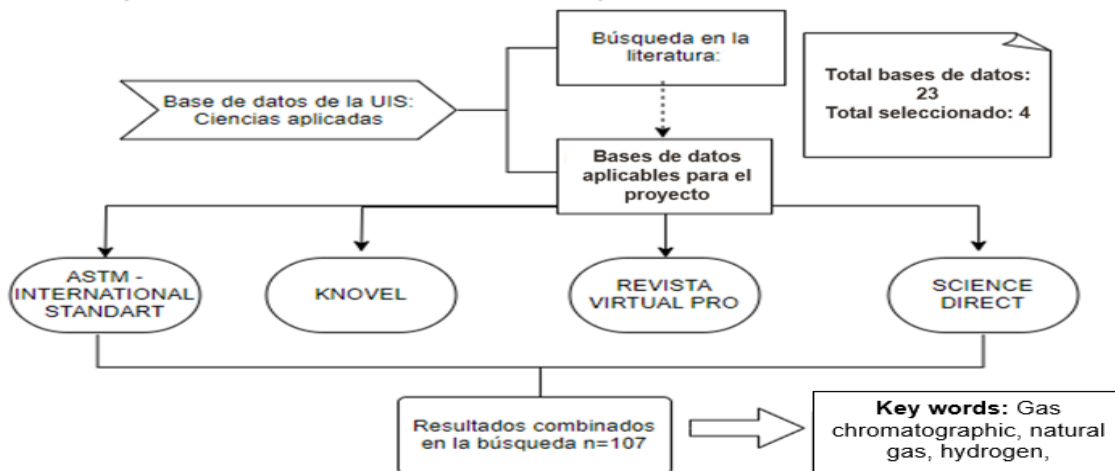
4.1 Fase I

En la búsqueda de las referencias para el desarrollo del proyecto, se utilizó la base de datos de la Universidad Industrial de Santander (UIS), específicamente en la sección de Ciencias aplicadas. En este apartado, se encontraron 23 bases de datos de múltiples disciplinas, por esta razón, se filtró la búsqueda solamente relacionada al área de la Ingeniería Química teniendo como resultado solo cuatro de ellas.

Dentro de las bases de datos con relación directa al proyecto, se encontraron: “ASTM-International Standard” siendo una organización para el desarrollo y publicación de normas a nivel internacional, “KNOVEL” diseñada para encontrar procedimientos, normatividades, casos de ingeniería, entre otros., la revista “Virtual PRO” que facilita la gestión del conocimiento especializada en procesos industriales y también, “Science Direct” siendo una de las plataformas digitales y de bases de datos más amplia para consultar publicaciones en el ámbito científico. En la **Figura 3** se muestra un total de 107 resultados encontrados al utilizar las palabras clave.

Figura 3

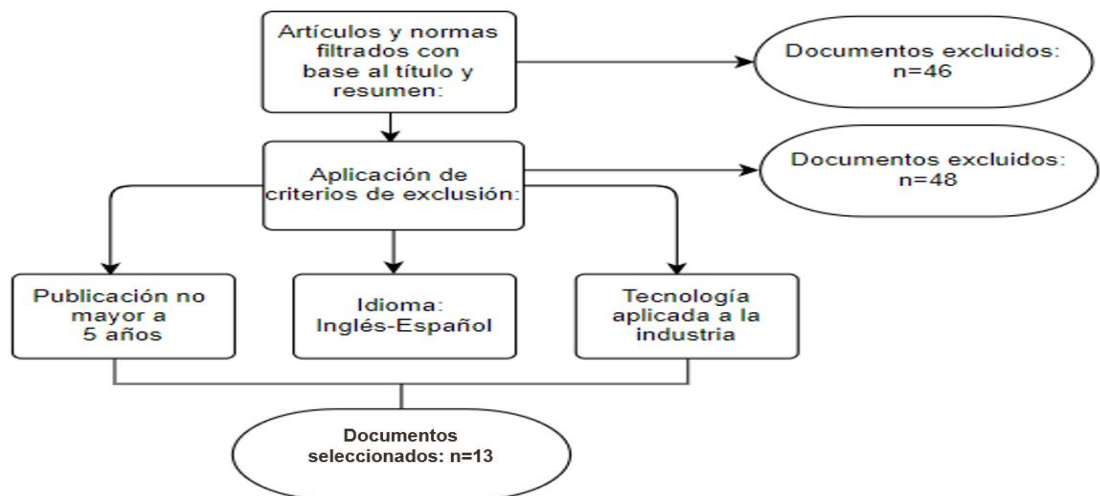
Esquema de las bases de datos encontradas.



Seguidamente con base al tipo de documento, se descartaron 46 documentos para filtrar por medio de criterios de exclusión como un tiempo no mayor a 10 años de publicación, el idioma y aplicabilidad como tecnología en la industria. En total, en la **Figura 4** se muestra un total de 13 documentos como referentes para el desarrollo de las actividades planteadas del proyecto.

Figura 4

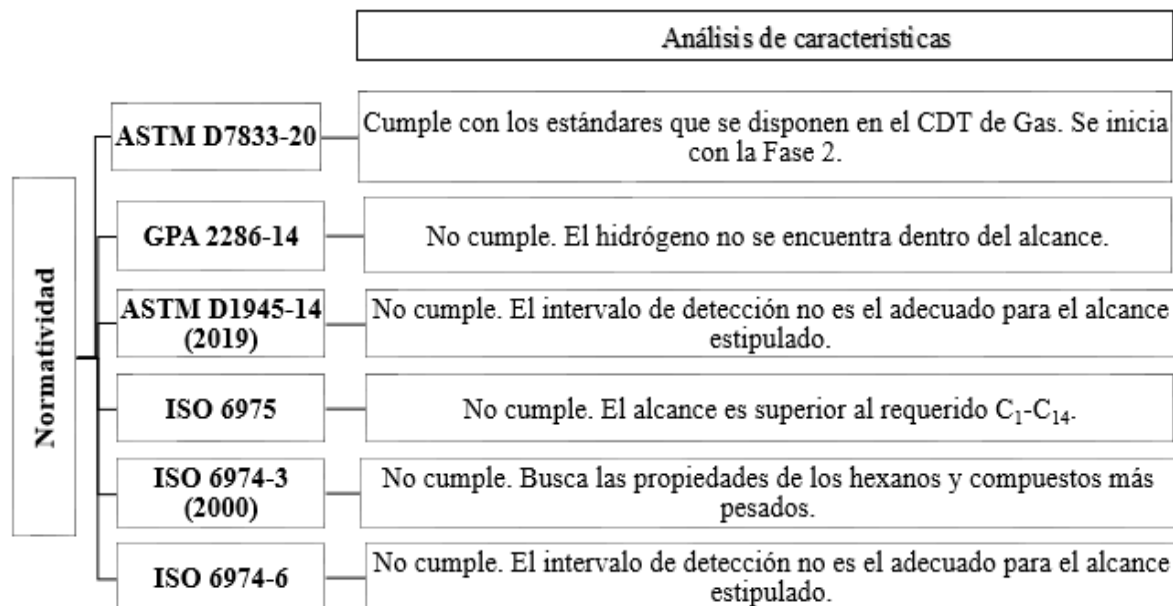
Criterios de exclusión de las referencias seleccionadas.



En la selección del método, se debió clasificar de forma sistemática cada uno de los parámetros comprendidos en las normas seleccionadas que abarcan la metodología para el análisis de este tipo mezclas como es GN con H₂. Este criterio de selección se encuentra descrito en la **Figura 5**, siendo la ASTM D7833-20 [8] la que presentó mejores características acorde a las necesidades e infraestructura del CDT de Gas.

Figura 5

Selección del método más adecuado.



De forma más detallada, en la **Tabla 4** se encuentran los parámetros estipulados en la norma seleccionada ASTM D7833-20 con el fin, de sintetizar los factores que determinaron la selección de este método.

Tabla 4

Características de la norma seleccionada: ASTM D7833-20.

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₅+) Límite de detección inferior: (0,03-100)% mol	-1 detector FID (C ₃ -C ₅ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , O ₂) -Rango de detección del hidrógeno: (0,03-100) % mol	Gases hidrocarburos -Dimensiones de la columna: 50 m x 0,53 de AL ₂ O ₃ -T(inyector)=225 °C -T(detector)=250°C -Volumen de la muestra: 200 µL	Cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa, la presión de vapor y el poder calorífico.	Cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas

	-Retrolavado: sí
Gases no hidrocarburos (H₂, CO₂, CO) Límite de detección inferior: (0,005-100)% mol	Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=75°C -Detector típico: TCD -T(detector)=250°C -Retrolavado: sí Gas de arrastre: N ₂ o Ar

En la **Tabla 5** se muestran las características requeridas de la norma GPA-2286-14.

Tabla 5

Características de la norma GPA-2286-14.

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₅+) Límite de detección inferior: (0,03-100)% mol	-1 detector FID (C ₃ -C ₅ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , CO ₂)	Gases hidrocarburos -Dimensiones de la columna: 50 m x 0,53 de AL ₂ O ₃ -T(inyector)=225 °C -T(detector)=250°C -Volumen de la muestra: 200 µL -Retrolavado: sí	No estipula el cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa, la presión de vapor y el poder calorífico.	No cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas
Gases no hidrocarburos (CO₂, CO) Límite de detección inferior: (0,008-100)% mol		Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=75°C -Detector típico: TCD -T(detector)=250°C -Retrolavado: sí Gas de arrastre: N ₂ o Ar		

En la **Tabla 6** se muestran las características requeridas de la norma ASTM D1945-14 (2019).

Tabla 6

Características de la norma ASTM D1945-14 (2019).

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₁₀+)	-1 detector FID (C ₃ -C ₁₀ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , CO ₂ ,)	Gases hidrocarburos -Dimensiones de la columna: 50 m x 0,53 de AL ₂ O ₃ -T(inyector)=225 °C -T(detector)=250°C -Volumen de la muestra: 200 µL -Retrolavado: sí	Cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa, la presión de vapor y el poder calorífico.	No cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas.
Gases no hidrocarburos (CO₂, CO) Límite de detección inferior: (0,015-100)% mol		Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=85°C -Detector típico: TCD -T(detector)=210°C -Retrolavado: sí Gas de arrastre: N ₂ o Ar		

En la **Tabla 7** se muestran las características requeridas de la norma ISO-6975.

Tabla 7

Características de la norma ISO-6975.

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₁₄+) Límite de detección inferior: (0,03-100)% mol	-1 detector FID (C ₃ -C ₅ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , CO, H ₂) -Rango de detección del hidrógeno: (0,08-100) % mol	Gases hidrocarburos -Dimensiones de la columna: 45 m x 0,58 de AL ₂ O ₃ -T(inyector)=315 °C -T(detector)=150°C -Volumen de la muestra: 100 µL	Cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa, la presión de vapor y el poder calorífico.	No cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas

	-Retrolavado: sí
Gases no hidrocarburos (H₂, CO) Límite de detección inferior: (0,005-100)% mol	Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=55°C -Detector típico: TCD -T(detector)=150°C

En la **Tabla 8** se muestran las características requeridas de la norma ISO 6974-3 (2000).

Tabla 8

Características de la norma ISO 6974-3 (2000).

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₅+) Límite de detección inferior: (0,1-100)% mol	-1 detector FID (C ₃ -C ₅ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , O ₂) -Rango de detección del hidrógeno: (0,05-98) % mol	Gases hidrocarburos -Dimensiones de la columna: 50 m x 0,53 de AL ₂ O ₃ -T(inyector)=225 °C -T(detector)=250°C -Volumen de la muestra: 150 µL -Retrolavado: sí	Cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa de hexanos y compuestos pesados.	No cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas
Gases no hidrocarburos (H₂, CO₂, CO) Límite de detección inferior: (0,01-100)% mol		Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=75°C -Detector típico: TCD -T(detector)=250°C -Retrolavado: sí		

En la **Tabla 9** se muestran las características requeridas de la norma ISO 6974-6.

Tabla 9

Características de la norma ISO 6974-6.

Alcance	Características del cromatógrafo	Condiciones operativas	Importancia	Conclusión
Gases hidrocarburos (C₁-C₁₄+) Límite de detección inferior: (0,02-100)% mol	-1 detector FID (C ₃ -C ₁₄ +) -2 detectores TCD (CH ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , O ₂) -Rango de detección del hidrógeno: (0,1-100) % mol	Gases hidrocarburos -T(inyector)=125 °C -T(detector)=150°C -Volumen de la muestra: 100 µL	Cálculo de las propiedades físicas como la densidad relativa, la presión de vapor y el poder calorífico.	No cumple con los estándares que se disponen en el CDT de Gas
Gases no hidrocarburos (H₂, CO₂, CO) Límite de detección inferior: (0,05-100)% mol		Gases no hidrocarburos -T(isotérmica)=75°C -Detector típico: TCD -T(detector)=170°C		

Por último, como informe de resultados de la fase se agregó la verificación de los diferentes requisitos establecidos en las normas aplicables. De acuerdo con la revisión realizada anteriormente, se encontró que se cumple con todos los requerimientos mínimos establecidos para la selección del método normativo.

En la **Tabla 10** se muestra el esquema de los requerimientos del método y se consolidó esta información en el Informe de resultados (*ver Apéndice A*), con la finalidad de revisar cada ítem de la norma y verificar el cumplimiento basado en la gestión documental del CDT de Gas.

Tabla 10

Requerimientos del método establecidos en la normatividad.

Numeral	Requerimiento	Cumple	Evidencia
6. Aparatos	Estructura interna del cromatógrafo	Si /No	
7. Reactivos y materiales	Manipulación de reactivos y materiales durante el proceso.	Si /No	
8. Preparación de aparatos	Estabilización de la válvula de conmutación	Si /No	
9. Calibración y estandarización	Verificación de la linealidad, sistema de purga, Calibración y estandarización primaria y monitoreo de calidad.	Si /No	Procedimiento técnico del CDT de Gas que respalda el cumplimiento del requerimiento.
10. Muestreo	Procedimiento normativo para la toma de muestras.	Si /No	
11. Procedimiento	Manipulación de los cilindros de muestreo.	Si /No	
14. Control de calidad	Procedimiento normativo para el control de calidad de los resultados.	Si /No	

4.2. Fase II

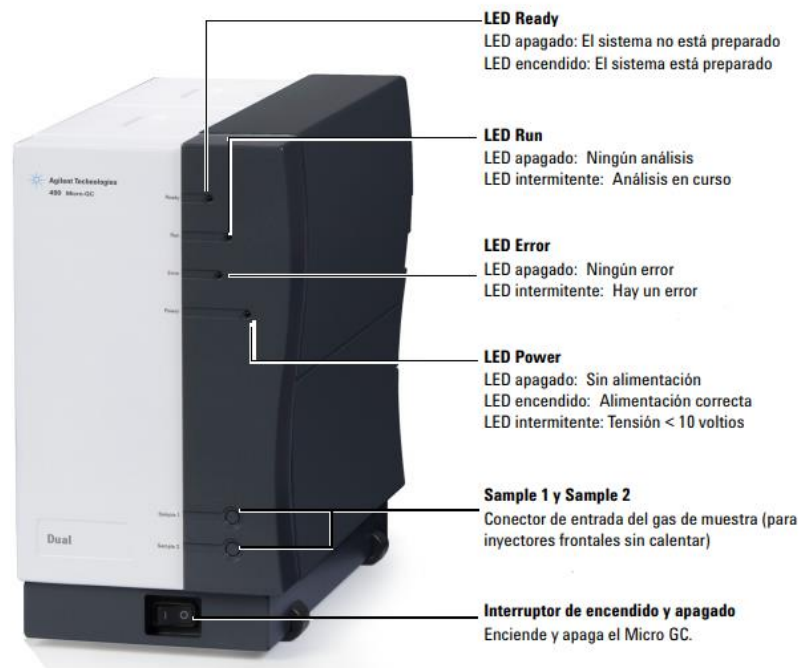
En la fase II, se agregó al “*Procedimiento técnico de operación del cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490*” (**ver Apéndice B**) los parámetros requeridos para la implementación del método seleccionado. En este documento se muestran las instrucciones básicas de operación del cromatógrafo, con el propósito de brindar al metrólogo una herramienta fácil de implementar y asegurar las buenas prácticas operacionales del analizador.

La vista frontal del cromatógrafo Micro GC 490 de la **Figura 6**, muestra el sistema de encendido y alertas por medio del Led, adicionalmente, este equipo permite realizar el análisis composicional de gases combustibles según las indicaciones y requisitos de las normas ASTM

D1945-14 (2019) “*Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography*”, GPA2286-14 “*Method for Extend Analysis of Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Temperature Program Gas Chromatography*” y ASTM D7833-20 (2020) “*Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography*”. Estas normas cumplen la función de estandarizar los métodos de ensayos bajo parámetros y condiciones operativos reproducibles para asegurar la calidad de los procesos (ONAC, 2023).

Figura 6

Vista frontal del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.



Adicionalmente, se elaboró un manual de procedimientos técnicos donde se especifica lo que se debe realizar para el “Análisis de gas natural e hidrógeno por medio del cromatógrafo Agilent Micro GC 490” (*ver Apéndice C*), estableciendo los lineamientos para el adecuado tratamiento e inyección de las muestras de gas, los pasos a seguir para una correcta evaluación de

los resultados como la composición bajo condiciones operativas controladas y también, en este documento se determina el procedimiento a seguir para la cuantificación de los hidrocarburos (C₁-C₇) y no hidrocarburos (CO₂ y N₂).

4.3. Fase III

Las herramientas de cálculo o plantillas, permiten la automatización al ingresar los resultados del cromatógrafo para su posterior análisis. Allí se procede a realizar el cálculo de la composición, propiedades fisicoquímicas y la estimación de la incertidumbre.

Como fuente de información primaria se tienen los datos reportados en el certificado de los materiales de referencia, como se muestra en la *Tabla 11*. Este certificado es emitido por parte del proveedor, quien se encuentra acreditado para proveer materiales de referencia certificados.

Tabla 11

Ejemplo de certificado de un material de referencia certificado.

Material de referencia		Serial: CC2021751223	
Componente	Composición		Incertidumbre
	cmol/mol (% mol)	cmol/mol (% mol)	%relativo
Metano	1.008%	0.0107%	1.062%
Hidrógeno	98.992%	0.0998%	0.101%
Total	100.000%		

En la *Tabla 12* se muestran tres resultados de una muestra de hidrógeno con metano.

Tabla 12

Ejemplo de las áreas del cromatograma al ensayar una muestra.

RESULTADOS DE LA MUESTRA					
Componente	Área # 1	Área # 2	Área # 3	Promedio	Desviación estándar
Metano	123344.59	122345.15	122341.63	12343.21	0.051
Hidrógeno	1245.89	1232.14	1248.25	1238.51	0.512

En la **Tabla 13** se muestra los resultados de un análisis cromatográfico del CDT de Gas para la composición de la mezcla de gas (*ver Apéndice D*), junto con su respectiva desviación estándar e incertidumbre.

Tabla 13

Ejemplo de los resultados del análisis.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS			
Método: H₂, C₁ - C₇ (ASTM D7833-20)			
Componente	Área Promedio	Composición cmol/mol	± U cmol/mol
Metano	122104.13	0.82775	0.69
Hidrógeno	1239.66	0.18225	0.083

Los resultados del análisis cromatográfico nos permite determinar la composición de la muestra de H₂ y GN, y adicionalmente, permite obtener la incertidumbre durante el proceso realizado en el laboratorio del CDT de Gas.

5. Conclusiones

Se logró diseñar la herramienta de cálculo para una ampliación del servicio de cuantificación cromatográfica de gas natural, de manera que pueda determinarse también la composición de hidrógeno. Esta ampliación de servicio se ajusta a los requerimientos de la norma técnica ISO 17025:2017 la cual establece los procedimientos en laboratorios de ensayos como el que se encuentra en las instalaciones del CDT de Gas.

Se realizó una búsqueda de los estándares y normas técnicas aplicadas al proceso de cuantificación de hidrógeno en mezcla con gas natural, identificando que la norma ASTM-D7833-20 cumple con los parámetros. Esto se debe a que las principales características tanto estructurales del cromatógrafo como operativas, además de la capacidad de identificación de los componentes (alcance) y sus aplicaciones, se encuentran a disposición en el CDT de Gas.

Se generó la documentación pertinente para el cumplimiento de los requerimientos con base en lo definido en la norma seleccionada, con esta documentación es posible iniciar la puesta en marcha para cuantificar H_2 con GN a futuro en el CDT de Gas.

Se adecuó la herramienta de cálculo de composición de gas, incluyendo los datos correspondientes a los materiales de referencia de H_2 y la cuantificación de este nuevo componente junto con la evaluación de incertidumbre de acuerdo a las fuentes de variabilidad identificadas.

6. Recomendaciones

La verificación de cumplimiento de los requisitos permitió constatar que con la infraestructura actual, es posible incorporar este servicio a la Corporación a mediano o largo plazo, optimizando la mejora continua de su funcionamiento y así, incorporar cada uno de los aspectos normativos que se tiene en la norma ASTM D7833-20 para estandarizar el proceso.

Este nuevo servicio permitiría al CDT de Gas, suplir las necesidades del sector energético a nivel nacional y a su vez, avanzar en la ruta para el aseguramiento de resultados en la transición energética del país.

Bibliografía

- [1] Hordeski, F. (2013). *Alternative Fuels - The Future of Hydrogen* (3rd Edition) - 7. The Hydrogen Economy. River Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U8W0J1/alternative-fuels-future/the-hydrogen-economy>
- International Organization for Standardization. 2019. ISO 14687:2019 - Hydrogen fuel quality - Product specification.
- [2] Quarton C., Samtali S. (2020). Should we inject hydrogen into gas grids? Practicalities and whole-system value chain optimization. *Applied Energy* 275: 115172.
- [3] BID, B. I. (2020). *Hoja de ruta del hidrógeno en Colombia*.
- [4] Messaoudani, Z. Labidine F., Binti Hamid D., & Che R. (2016). Hazards, safety, and knowledge gaps on hydrogen transmission via natural gas grid: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17511–17525. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.171
- [5] García, C. (2022). Revisión de la producción, transporte y uso del hidrógeno, y del impacto de las mezclas de gas natural con hidrógeno sobre la infraestructura de gas natural. Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, Parque Tecnológico UIS Guatiguará, km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Colombia.
- [6] Moradi R., Groth M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 44: 12254-12269. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.041
- [7] Guandalini, G., Colbertaldo, P., & Campanari, S. (2017). Dynamic modeling of natural gas quality within transport pipelines in presence of hydrogen injections. *Applied Energy*, 185, 1712–1723. Doi: 10.1016/j.apenergy.2016.03.006
- [8] D7833-20. Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography
- [9] ASTM D1945 – 14 (Version 2019). Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography.
- [10] GPA 2286-14 “Method for the Extended Analysis of Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Temperature Program Gas Chromatography”

- [11] ASTM D3588-98(2017) - Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels.
- [12] AGA 8-17 DETALLADO. American Gas Association. Compressibility Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gasses.
- [13] API 14.1 Manual of Petroleum Measurement Standards, Chapter 14-Natural Gas Fluids Measurements, Section 1-Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer, Sixth Edition 2006.

Apéndices

Apéndice A

Informe de Resultados Fase 1: requerimientos del método seleccionado.

En la siguiente tabla se muestra la verificación de los diferentes requisitos establecidos en las normas aplicables. De acuerdo a la revisión realizada anteriormente, se encontró que se cumple con todos los requerimientos mínimos establecidos para la selección del método normativo.

Numeral	Requerimiento	Cumple	Evidencia
6. Aparatos	---	---	---
6.1 Cromatógrafo de gases (GC)	El control de temperatura debe ser capaz de obtener una repetitividad del tiempo de retención dentro del 5% del tiempo de retención para cada componente a lo largo del alcance del análisis de gases hidrocarburos y no hidrocarburos.	Si	Según los procedimientos técnicos de operación del CDT de Gas, se tiene el ajuste de métodos para el análisis cromatográfico. Siendo de apoyo el manual de operación del cromatógrafo de gases MICRO GC 490.
6.2 Adquisición de datos	El sistema computarizado usado para la integración del área del pico debe ser capaz de generar y almacenar una calibración y reportar los resultados finales del factor de respuesta corregido.	Si	En el Manual de Procedimientos Técnicos de Ensayos se establece el almacenamiento y control de resultados para garantizar la trazabilidad de todos los análisis realizados.
6.3 Muestra de introducción y configuración del sistema	La combinación de tamaño de inyección de válvula o relación de entrada de división, o ambos, debe seleccionarse de manera que se logre la sensibilidad requerida para la aplicación y también que la concentración de ningún	Si	Con el Procedimiento Técnico de Operación del Cromatógrafo Agilent Micro GC 490 se garantiza el correcto funcionamiento del equipo. Con apoyo del manual de configuración del cromatógrafo (software

	componente en una muestra sea mayor que el límite superior de linealidad del detector.		OpenLab Chemstation), se asegura los límites de detección del método seleccionado. Por último, los resultados obtenidos se encuentran consignados en la Plantilla de cálculo 24.1 Cromatografía.
	El sistema de entrada de la muestra debe estar construido con materiales que sean inertes y no absorbentes con respecto a los componentes de la muestra.	Si	Las conexiones y tuberías desde el punto donde se instala la muestra hasta la entrada al cromatógrafo, así como la tubería de los materiales de referencia y de los insumos requeridos, fueron construidos en acero inoxidable.
6.4 Con Columnas Capilares	El cromatógrafo de gases debe incluir una entrada de tipo splitting calentada que funcione isotérmicamente o, en su caso, conexión directa a la válvula.	Si	Según el Procedimiento Técnico de Operación Cromatógrafo Agilent Micro GC 490 en la Sección: Configuración del Cromatógrafo de gases, se estipula las características estructurales del equipo, allí se especifica el tipo de entrada que posee y la forma de operación.
6.5 Análisis de hidrógeno gaseoso (detector de conductividad térmica)	La válvula de muestreo de gas debe proporcionar una repetitividad de al menos 62 % en relación con la introducción del volumen de muestra para los compuestos principales presentes en > 5 % en volumen.	SI	Los parámetros establecidos en el Procedimiento Técnico de Operación Cromatógrafo Agilent Micro GC 490 de la Sección: Configuración del Cromatógrafo de gases, emplea una repetitividad de al menos 62% en los análisis cromatográficos.
6.5 Análisis de gases hidrocarburos ligeros y no	La válvula de muestreo de gas debe proporcionar una repetitividad de al menos 62 % en relación con la introducción del volumen de muestra para los compuestos principales	No aplica	—

<p>hidrocarburos (excepto hidrógeno) (detector de conductividad térmica).</p>	<p>presentes en > 5 % en volumen.</p>		
<p>6.6 Análisis de gases de hidrocarburos (detector de ionización de llama)</p>	<p>Las válvulas de muestreo de gas deben estar contenidas en un recinto calentado y operarse a una temperatura suficientemente alta y dentro de los límites de la temperatura de operación de la válvula según lo especificado por el fabricante.</p>	<p>Si</p>	<p>Según la configuración del cromatógrafo (software OpenLab Chemstation), las válvulas de muestreo se encuentran estructuralmente óptimas para realizar los análisis bajo esta normativa.</p>
	<p>La válvula de muestreo de gas debe proporcionar una repetitividad de al menos 62 % en relación con la introducción del volumen de muestra para los compuestos principales presentes en > 5 % en volumen.</p>		<p>Los parámetros establecidos en el Procedimiento Técnico de Operación Cromatógrafo Agilent Micro GC 490 de la Sección: Configuración del Cromatógrafo de gases, emplea una repetitividad de al menos 62% en los análisis cromatográficos.</p>
<p>6.8 Controles de gas</p>	<p>El cromatógrafo de gases debe contar con instalaciones adecuadas para el suministro y control de gases portadores y gases detectores.</p>	<p>SI</p>	<p>En el Procedimiento Técnico de Operación del cromatógrafo de gases Micro GC 490 especifica el tipo de instalaciones que posee para el suministro y control de gases portadores y gases detectores, asegurando su correcto funcionamiento.</p>
<p>7. Reactivos y</p>	<p>----</p>	<p>----</p>	<p>----</p>

Materiales

<p>7.1 Todos los productos químicos son de grado reactivo, a menos que se especifique lo contrario.</p>	<p>Los estándares de calibración o las muestras que contengan sulfuro de hidrógeno deben manipularse en lugares bien ventilados, lejos de chispas y llamas.</p>	<p>No aplica</p>	<p>—</p>
<p>7.4.2 Estándares de calibración</p>	<p>La mezcla estándar de calibración debe prepararse gravimétricamente, suministrarse con concentraciones tanto gravimétricas como volumétricas calculadas y dé % molar, y al menos trazable por NIST o certificada por Van Swinden Laboratorium, Instituto Nacional de Metrología de los Países Bajos (VSL).</p>	<p>SI</p>	<p>La Generación de Curvas de Calibración garantiza la trazabilidad de los materiales de referencia implementados en los procedimientos, asegurando metrológicamente ser aptos para su implementación en los laboratorios del CDT de Gas.</p>
	<p>La mezcla estándar de calibración debe tener una incertidumbre analítica de <1 % relativa.</p>	<p>SI</p>	<p>En los estándares consignados en el Procedimiento Técnico de Ensayos en Cromatografía se tiene el cálculo de las composiciones y propiedades físico químicas siguiendo los lineamientos de la normativa donde el porcentaje de incertidumbre relativa es menor a 1.</p>
<p>8. Preparación de aparatos</p>	<p>----</p>	<p>----</p>	<p>----</p>
<p>8.5 Válvula</p>	<p>La válvula descansa en el</p>	<p>SI</p>	<p>Con base al Procedimiento</p>

de conmutación	<p>estado "APAGADO", lo que permite un flujo de Retrolavado continuo a través de la precolumna. Antes o después de la inyección de la muestra, la válvula debe girarse a la posición "ENCENDIDO" para que la precolumna se coloque en la parte superior de la ruta de flujo desde la válvula de muestra (consulte la Fig. 1).</p> <p>En un momento que debe determinarse empíricamente y que depende de la longitud y el tipo de precolumna utilizada, la válvula debe volver a la posición "CERRADO", lo que hace que el flujo fluya a través de la precolumna y fluya hacia el detector. Delante de los componentes que eluyen de la columna analítica (ver Fig. 1). El tiempo de conmutación de la válvula debe determinarse de manera que las áreas de 2-metilbutano, pentano y 1,3-butadieno no disminuyan, pero que los componentes del penteno no puedan eluirse hacia y a través de la columna analítica (donde se eluiría después de los pentanos y el 1,3-butadieno).</p>	<p>Técnico de Operación del Cromatógrafo de Gases Micro GC Agilent 490, se tienen las características y especificaciones de operación según lo recomendado por fábrica.</p>
	<p>Determinar este tiempo de conmutación puede requerir intentos iterativos e interpolación. Sin embargo, una vez que se ha determinado el tiempo, debe seguir siendo repetible para todas las muestras de composición similar.</p>	SI

9.	----	----	----
Calibración y estandarización			
9.2 Verificación de la linealidad	Asegurar que la respuesta de cada componente de interés sea lineal respecto a la concentración esperada de los analitos.	SI	Periódicamente se generan las cartas de control para verificación de curvas de calibración, donde se garantiza la linealidad de los analitos.
	El coeficiente de regresión de linealidad debe ser de al menos 0,999 para cada compuesto calibrado.	Si	En la Corporación CDT de Gas se emplean instructivos que son parte fundamental de la estructura para tener en cuenta el cálculo de los datos obtenidos a partir de la cromatografía de gases. Esto se contrasta con los informes generación de curvas de calibración, para asegurar el correcto funcionamiento del equipo dentro de los parámetros establecidos.
	Verificar que los valores de baja concentración no se desvíen significativamente de la curva de calibración.	Si	
9.2.1 Introducción de normas	La cantidad de purga requerida debe establecerse y verificarse para cada instrumento.	Si	En el manual de procedimientos técnicos de operación se establece la periodicidad en que se debe verificar cada componente del cromatógrafo de gases. Esto con apoyo de la configuración del equipo aportado por Agilent.
9.2.1.1 Al purgar la muestra...	La presión del bucle de la muestra debe ser cercana a la atmosférica durante la inyección.	Si	Se realiza regulación de la presión del gas de arrastre a la salida del cilindro y adicionalmente el cromatógrafo regula y controla el flujo del mismo. (Ver especificaciones del equipo)
	Si se inyectan muestras a presión inferior a la ambiental, se debe utilizar el equipo adecuado para garantizar que la muestra se haya introducido	Si	

	correctamente en el cromatógrafo de gases.		
9.2.1.2 Los patrones que contienen sulfuro	Los patrones que contienen sulfuro de hidrógeno deben usar reguladores resistentes a la corrosión.	No aplica	—
	Los venteos de las válvulas de muestreo de gas deben ventilarse a una campana bien ventilada para evitar la exposición al sulfuro de hidrógeno.	No aplica	—
9.2.2 Si no es posible obtener información...	Los datos de linealidad deben obtenerse para cualquier componente del gas que exceda una concentración de 5% en moles. Los detectores de GC tienen un límite de detección más bajo y no son verdaderamente lineales en amplios rangos de concentración.	Si	Para la Corporación CDT es vital asegurar localidad de los procesos, por esta razón, se tiene el instructivo de cromatografía donde se establece los límites de concentración para cada componente que se esté analizando. Además, esto se puede verificar con apoyo de la plantilla de cromatografía obtenida con los datos suministrados por el Software del equipo.
	La linealidad debe establecerse sobre el rango de interés y confirmarse anualmente	Si	
9.3 Calibración y estandarización primaria	La recalibración debe realizarse cuando se cambia el hardware, especialmente cuando se presenta alguna falla en la verificación de control de calidad o según sea necesario para cumplir con los requisitos de recuperación sin procesar.	SI	La verificación al momento de recalibrar se encuentra consignado en el procedimiento técnico de ensayos de cromatografía donde se generan las cartas de control para verificación de curvas de calibración.
9.4 Monitoreo de calidad	Verificar que las concentraciones coincidan dentro de los valores aceptables para los estándares.	SI	
	Los resultados deben coincidir dentro del 2% relativo del valor certificado para los componentes presentes en > 5	SI	

		vol%.			
10. Muestreo					
10.1	El muestreo en la fuente de la muestra de la muestra...	El muestreo en la fuente de la muestra, el uso de recipientes de la muestra apropiados que se almacenen y transporten correctamente, y la introducción en un cromatógrafo deben realizarse de manera que garantice que se analiza una muestra representativa.	No aplica		---
10.2	Componentes de mayor punto de ebullición es de mayor punto de ebullición ...	Componentes de mayor punto de ebullición como C ₅₊ puede condensarse durante el muestreo de la unidad de proceso si el recipiente de muestra no está a la misma o mayor temperatura que la corriente de muestra. Esto dará como resultado una recopilación inexacta de los componentes de la muestra. Se debe recolectar una muestra representativa para obtener resultados válidos.	No aplica		---
10.4	Las conexiones desde el desde el recipiente ...	Las conexiones desde el recipiente de muestra hasta la entrada de muestra del instrumento deben hacerse con acero inoxidable o con piezas cortas de TFE-fluorocarbono o tubería inerte recubierta.	Si	Las conexiones y tuberías desde el punto donde se instala la muestra hasta la entrada al cromatógrafo, así como la tubería de los materiales de referencia y de los insumos requeridos, fueron construidos en acero inoxidable.	
10.5	Las muestras deben estar limpias...	Las muestras deben estar limpias y libres de líquido antes de la inyección (usar filtros).	Si	En el Procedimiento Técnico de Operación Cromatógrafo Agilent Micro GC 490 de la sección Configuración del Cromatógrafo de gases se establece el estado en que se	

				debe encontrar las muestras para analizar. Previamente a la conexión del cromatógrafo, se inspecciona el estado de las válvulas y de ser necesario, se hace un proceso de purga para retirar impurezas a la entrada de la muestra. Por último, si se verifica la presencia de líquido o suciedad, se debe solicitar una contra muestra que se encuentre en mejores condiciones.
11.	----	---	----	
Procedimiento				
11.1	El cilindro de muestreo...	El cilindro de muestreo debe orientarse verticalmente con la válvula que se utilizará para el muestreo ubicado en la parte superior.	No aplica	---
		Se debe establecer la cantidad de purga requerida.	Si	Se debe purgar durante 1 minuto dependiendo de la disponibilidad de la muestra (medición de presión tomada en el sitio)
		La presión del circuito de muestreo debe ser cercana a la atmosférica, a menos que se realice un muestreo por debajo del ambiente.	No aplica	----
14.	----	----	----	
Control de calidad				
14.2	Además, se recomienda	Se debe disponer de un amplio suministro de muestras de control de calidad (QC) y almacenarlo sin sufrir cambios en la composición durante el	Si	Se cuenta con Certificados Materiales de Referencia (MR) para asegurar la calidad de los procesos.

	período de uso previsto.		
14.4 Muestras enriquecida s	Las recuperaciones aceptables para los componentes presentes en más del 0,005 por ciento molar deben estar dentro del 10 % de las cantidades teóricas para verificar el rendimiento nominal del sistema.	Si	Esto se puede verificar al momento de aplicar la plantilla de Cromatografía de gases, donde los valores o resultados del análisis, deben encontrarse dentro de los parámetros establecidos.

Apéndice B

Procedimiento Técnico de operación del cromatógrafo: características y especificaciones del cromatógrafo de gases micro GC Agilent 490

El equipo Micro GC Agilent 490 es un paquete autónomo conformado por varios canales; cada canal es un CG completo y miniaturizado, con control electrónico del gas portador, micro inyector, columna analítica con diámetro estrecho y un detector de conductividad térmica micro (*u* TCD), como se muestra en la figura 1.

La versión con la que cuenta el CDT de GAS es de cuádruple canal (es decir, posee 4 canales de CG), acoplado a un sistema de datos cromatográficos (Software OPEN LAB CHEMSTATION).

Figura 7

Configuración Micro GC Agilent 490

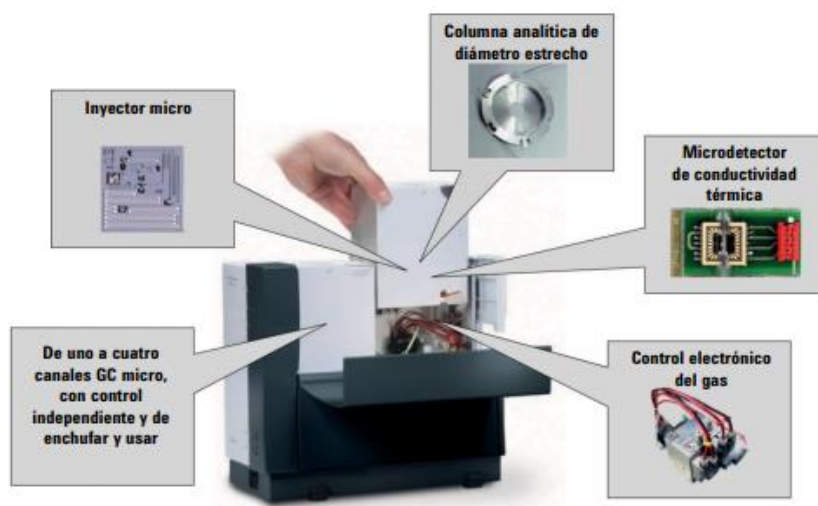


Figura 8

Vista posterior del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.

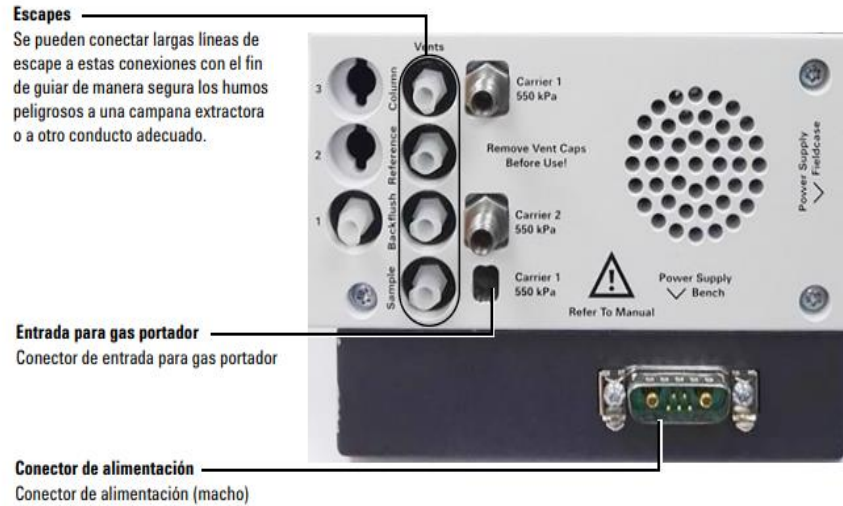
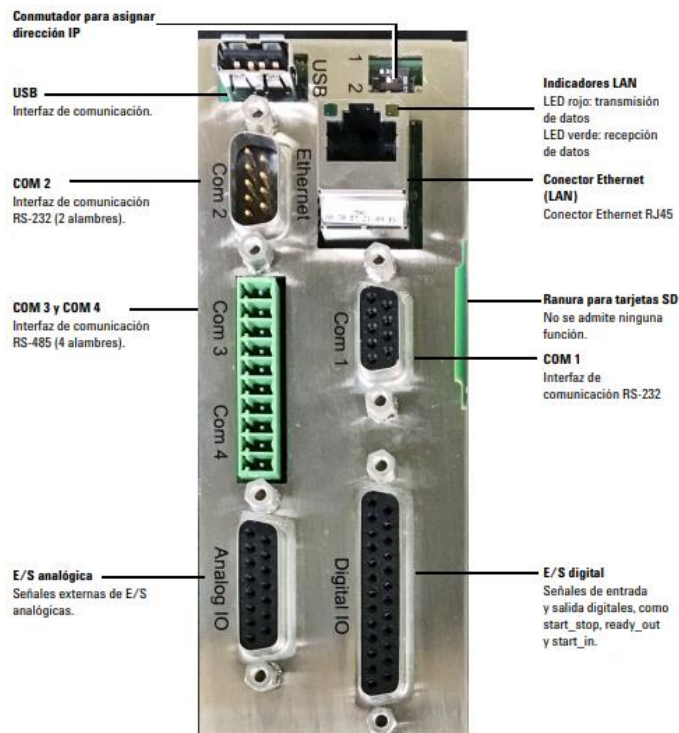


Figura 9

Vista Interior del cromatógrafo Micro GC Agilent 490.



Adicionalmente, cuenta con una fuente de alimentación exclusiva (ver figura 10) la cual está adaptada para satisfacer las necesidades de alimentación eléctrica del Micro GC Agilent 490.

Figura 10

Fuente de alimentación eléctrica.



Esta fuente de alimentación cuenta con las siguientes especificaciones:

Tabla 14

Especificaciones de la fuente de alimentación.

Característica	Modelo: GST 220A12 – AG1
Tensión de entrada	De 85 a 264 V CA
Frecuencia de entrada	47 – 63 Hz
Corriente de irrupción	120 A/230 V CA
Tensión de salida	12,0 V CC
Ajuste de tensión	± 5%
Potencia de salida	180 W
Protección de sobre tensión	105 % - 135 % de la tensión nominal de salida
Fluctuación y ruido	80 mV Vp-p
Temperatura operativa	-30 °C a +70 °C
Temperatura de almacenamiento	-40 °C a +85 °C
Humedad	20% al 90% sin condensación

El cromatógrafo de gases Micro GC Agilent 490 opera para la realización de análisis composicional de mezclas de gases.

Configuración del cromatógrafo de gases:

El cromatógrafo Micro GC Agilent 490 posee un armario de cuádruple canal, cada uno de los cuales contiene un regulador de gases, un inyector, una columna y un detector de conductividad térmica.

A continuación se presenta una descripción de cada uno de los componentes que hacen parte de esta configuración.

Microcontrol electrónico de gas: Los sistemas Micro GC poseen reguladores integrados que pueden ajustarse para conseguir un control de presión constante o programado que originan un flujo a través del inyector, la columna y el detector.

Inyectores: Este dispositivo permite el paso de la muestra a analizar hacia las columnas de separación. El cromatógrafo Micro GC Agilent 490 de la Corporación CDT de GAS, posee cuatro microinyectores con control electrónico del gas (EGC). Estos inyectores son de silicio que no tiene partes móviles, pueden inyectar volúmenes desde 1 μL hasta 10 μL . Pueden tener un rango de temperatura hasta 110 °C lo que elimina la discriminación de los hidrocarburos mayores y tienen sistema de backflush, con el ánimo de proteger la columna analítica.

Columnas de separación: De acuerdo a la composición objetivo de los gases analizados, el cromatógrafo de gases consta de dos columnas empacadas y dos columnas capilares que permiten realizar la separación de los componentes del gas natural de la siguiente manera:

- ✓ Módulo 1: “HSA BF” de 0,4 m: Permite separar el metano (CH_4) de los compuestos del aire; Nitrógeno (N_2) Oxígeno (O_2) y dióxido de carbono (CO_2). Además separa etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8). Este canal tiene un sistema de backflush que asegura que los butanos y los hidrocarburos que eluyen posteriormente se vuelvan a lavar para ventilar.
- ✓ Módulo 2: “5 CB BF de 4m”: Permite separar hidrocarburos desde C_3 hasta C_5 , n-Hexano y demás hidrocarburos pesados pasan a través del sistema backflush para ser lavados y ventilados.
- ✓ Módulo 3: “5 CBh de 8m”: Permite separar los hidrocarburos pesados de C_6 hasta C_{10} .
- ✓ Módulo 4: “5 CHA de 10 m MS5A HI, FacI” Permite separar hidrocarburos desde C_4 hasta C_{16} . Trabaja únicamente con el detector μTCD .

Detector: para la cuantificación de cada uno de los componentes del gas a analizar, el cromatógrafo de gases cuenta con un Detector de Conductividad Térmica (**TCD**) que posee un mínimo nivel detectable de 400 pg de propano/ml; un rango dinámico lineal mayor a 10^5 ($\pm 5\%$), una temperatura máxima admisible de funcionamiento de 400°C y un control electrónico de la neumática para controlar el flujo de gases a través de las columnas y el detector. Este detector permite analizar los siguientes compuestos: H_2 , O_2 , CO_2 e hidrocarburos desde C_1 hasta C_{10} .

Tabla 15

Configuración del cromatógrafo de gases Micro GC Agilent 490.

Marca del cromatógrafo	Agilent	Modelo	490
Nombre del elemento	Cantidad	Descripción	Observaciones
Inyector	4	Con control electrónico (EGC)	Inyecta de 1 a 10 μ L Temperatura de operación hasta 110°C Sistema de Back Flush
Gas de arrastre	-	Nitrógeno	El cromatógrafo puede operar con nitrógeno como gas de arrastre
Detectores	4	μ TCD	Detector Universal
Columnas	4	Módulo 1	Hayesep A BF, 0,4 m
		Módulo 2	5 CB BF, de 4 m
		Módulo 3	5 CBh de 8m:
		Módulo 4	5 CHA de 10m MS5A HI, FaCl
Horno	1	Para el Calentamiento de las columnas	Permite ser ajustado desde 30 °C hasta 180°C que es la máxima temperatura que soportan las columnas.

Apéndice C

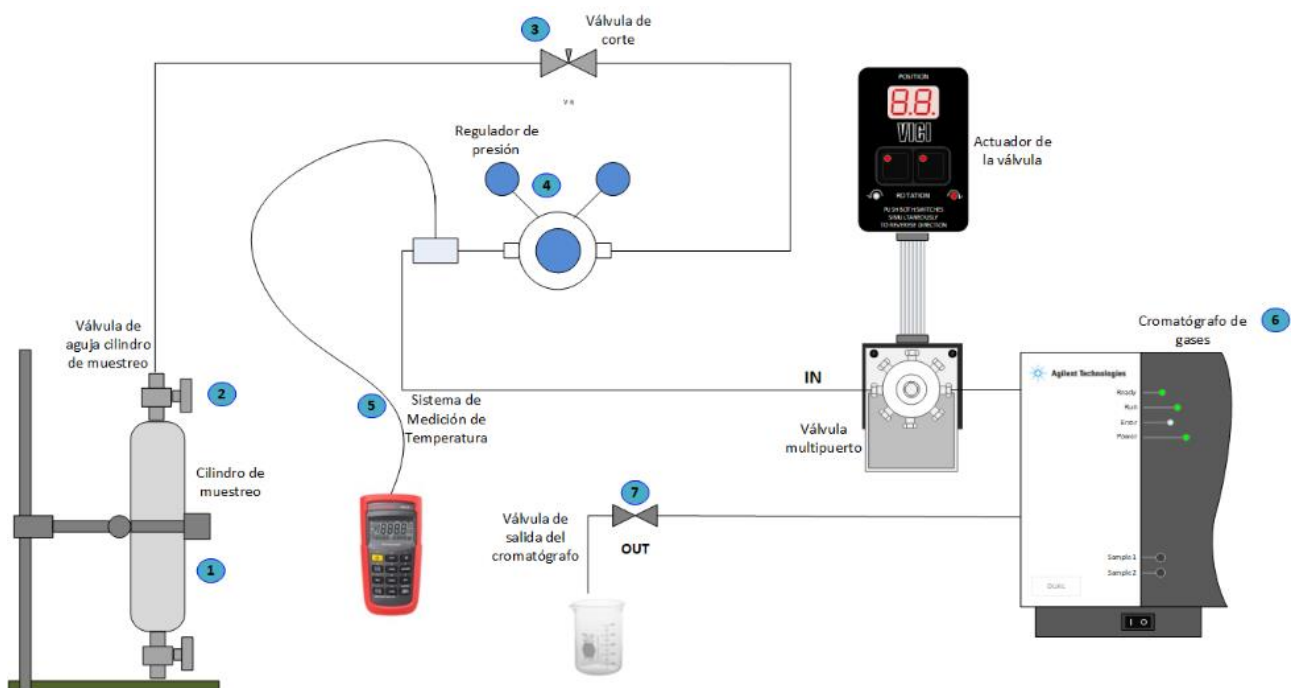
Análisis composicional de mezclas de gas natural e hidrógeno por cromatografía de gases: Manual operativo del cromatógrafo de gases Micro GC 490.

Para iniciar con la ejecución del análisis, se deberá fijar el cilindro que contiene la muestra en un soporte y conectarlo al puerto de inyección del cromatógrafo de gases, mediante la utilización de los accesorios adecuados para el ensamble, la figura 1 muestra el esquema para el Micro GC 490.

En la **Figura 11** se tiene el esquema para la conexión de la muestra al cromatógrafo, el cual se encuentra establecido en el procedimiento técnico de operación para el Micro GC 490.

Figura 11

Conexión de la muestra al cromatógrafo de gases Agilent Micro GC 490.



Una vez se realice el montaje correspondiente al equipo que se va a operar se debe verificar que no se presente ninguna fuga en las conexiones que se tengan entre el cilindro que

contiene la muestra y el cromatógrafo; esto se realizará presurizando el sistema y aplicando líquido detector de fugas o una solución de agua jabón en cada una de las conexiones, la presencia de burbujas indicará que existe un escape de gas, por lo que se deberá despresurizar el sistema y apretar la conexión en la que se haya detectado la fuga. Posteriormente se presurizarán nuevamente las líneas y se verificará que la fuga desapareció, de no ser así se deberá evaluar el estado de los accesorios y si se encuentra alguno en mal estado este deberá ser reemplazado. El proceso anterior se debe repetir hasta que no se observe ninguna fuga.

Luego de realizar los pasos mencionados anteriormente se procederá con la preparación del cromatógrafo para la realización de los análisis; para esto en primer lugar se ingresa al software del equipo (OpenLab ChemStation) y se selecciona el método identificado como GN_C₇+H₂ para el Micro GC 490, este método permite realizar la inyección a presión atmosférica. Una vez se selecciona el método se espera alrededor de 30 minutos para iniciar la ejecución de los análisis, esto con el fin de darle un tiempo al equipo para que la señal del detector sea estable.

Posteriormente se deben efectuar los siguientes pasos:

- ✓ Crear el subdirectorio donde se van a guardar los resultados de los análisis que se realicen, para lo cual se debe ingresar a la pestaña Run Control y hacer click en Sample Info, con lo que se abrirá una ventana como la que se muestra en la figura 4, en ésta se le da el nombre a la carpeta donde se guardarán los resultados de los análisis, así como el nombre de la muestra y finalmente se hace click en Run Method; con lo que se cerrará la ventana y el equipo iniciará a alistarse para el análisis.

- ✓ Seleccionar por medio de las flechas que se encuentran en el actuador de la válvula multipuertos, la posición en la cual se conectó la muestra, la cual corresponde al número que se encuentra grabado en cada uno de los puertos de entrada de la válvula.
- ✓ Abrir la válvula del cilindro que contiene la muestra (2), seguida de la válvula de corte (3). Ajustar el regulador de presión (4) a una presión aproximada a la atmosférica a la salida. Después de este proceso seleccionar *run method* en el software, automáticamente el cromatógrafo dejará pasar la parte de la muestra necesaria para el análisis y eliminará la cantidad de gas que no sea necesaria a través de la línea de venteo.
- ✓ Cuando el análisis está en proceso el LED de la parte superior del cromatógrafo estará encendido intermitente. Finalizado el análisis cromatográfico, se espera a que el cromatógrafo vuelva a las condiciones iniciales, lo que se puede confirmar cuando el LED del equipo esté de nuevo iluminado. Para iniciar un nuevo análisis hacer click en la pestaña *run control* del software y luego en *run method*, posteriormente se procede a realizar una nueva purga y se hace la inyección como se describió anteriormente.
- ✓ Realizar como mínimo cuatro (4) análisis de la muestra, y tomar los últimos tres (3) resultados, evaluar los datos para determinar si es necesario hacer más repeticiones.
- ✓ Para realizar un análisis de otra muestra, se ingresa nuevamente a la pestaña *run control*, se selecciona la opción *sample info*, se cambia el nombre y se reinicia el contador, poniendo 1 en *Counter*. Se repiten los pasos descritos anteriormente para analizar otra muestra.

Apéndice D

Herramienta de cálculo.

La herramienta de cálculo o plantilla de cromatografía reúne la cuantificación de la composición de la mezcla de hidrógeno y metano, adicionalmente, estima la incertidumbre resultante del proceso.

Las variables de entrada se encuentran en las pestañas identificadas de color amarillo y se detallan a continuación.

Datos del Servicio: En esta pestaña se debe diligenciar la siguiente información relacionada con el servicio; Instrumento, ID Equipo, Fabricante, Modelo, Informe de generación de curvas de calibración, Fecha de generación de curvas, Cliente, Fecha de toma de muestra, Hora de toma de muestra, ID muestra, Sitio de toma de muestra, Punto de toma de muestra, Presión de la muestra, Temperatura de la muestra, Reporte de Análisis N°, Fecha de Análisis, Medidores de condiciones ambientales y Observaciones (ver figura 12).

Figura 12

Vista general de la pestaña "Datos del Servicio".

DATOS DEL SERVICIO DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO					
Instrumento					
ID Equipo					
Fabricante					
Modelo					
Inf. generación curvas					
Fecha generación de curvas					
Cliente					
Fecha de Toma de Muestra					
Hora de Toma de Muestra					
ID muestra					
Sitio de toma de muestra					
Punto de toma de muestra					
Presión de la muestra					
Temperatura de la muestra					
Reporte de Análisis No.					
Fecha de Análisis	Año		Mes		día
Observaciones					

Datos MR: Esta pestaña incluye los datos correspondientes a los materiales de referencia; identificación de los MR, componentes y composición de cada mezcla de gas, incertidumbres asociadas, resultados de las repeticiones que hacen referencia a las áreas de cada uno de los componentes identificados y emitidos en los cromatogramas, junto con su respectivas desviaciones estándar (ver figura 13).

Figura 13

Datos de los materiales de referencia certificados (MRC).

DATOS MR No 8		Serial:	CC2021751223
COMPONENTE	COMPOSICIÓN	INCERTIDUMBRE	
	%mol	%mol	%rel
Metano	1,008%	0,0107%	1,062%
Hidrógeno	98,992%	0,0998%	0,101%
TOTAL	100,000%		

DATOS MR No 9		Serial:	CC2021751221
COMPONENTE	COMPOSICIÓN	INCERTIDUMBRE	
	%mol	%mol	%rel
Metano	20,485%	0,0112%	0,055%
Hidrógeno	79,48%	0,0211%	0,027%
Nitrógeno	0,03%	0,0000%	0,094%
TOTAL	100,000%		

DATOS MR No 9		Serial:	CC2021751221
COMPONENTE	COMPOSICIÓN	INCERTIDUMBRE	
	%mol	%mol	%rel
Metano	98,942%	0,0024%	0,002%
Hidrógeno	1,018%	0,0036%	0,354%
Nitrógeno	0,040%	0,0000%	0,118%
TOTAL	100,000%		

Figura 14

Resultados del análisis cromatográfico a los MRC.

RESULTADOS GAS PATRÓN No 8													
COMPONENTE	REPETICIONES			ÁREA No 1		ÁREA No 2		ÁREA No 3		OK	Prom	Desv	%DER
	No 1	No 2	No 3	'--	%	'--	%	'--	%				
Metano	1436,46149	1436,56149	1436,36149	1436,46	0,01	1436,56	0,01	1436,46	0,01	OK	1436,5	0,1	6,96E-05
Hidrógeno	166986,909	166386,986	166886,833	166986,91	0,99	166386,99	0,99	166986,91	0,99	OK	166754	321,4	0,001927
TOTAL				168423,37	1,00	167823,55	1,00	168423,37	1,00				

RESULTADOS GAS PATRÓN No 9													
COMPONENTE	REPETICIONES			ÁREA No 1		ÁREA No 2		ÁREA No 3		OK	Promedio	Desvest	%DER
	No 1	No 2	No 3	'--	%	'--	%	'--	%				
Metano	30964,1813	30964,0813	30964,2813	30964,18	0,16	30964,08	0,16	30964,28	0,19	OK	30964	0,1	3,23E-06
Hidrógeno	130837,915	130537,875	130737,875	130837,91	0,68	130537,87	0,68	130737,88	0,81	OK	130705	152,77	0,001169
Nitrógeno	45,34647	43,784517	44,785369	45,35	0,00	43,78	0,00	44,79	0,00	OK	44,639	0,7912	0,017725
TOTAL				192811,62	1,00	192509,82	1,00	161746,94	1,00				

RESULTADOS GAS PATRÓN No 10													
COMPONENTE	REPETICIONES			ÁREA No 1		ÁREA No 2		ÁREA No 3		OK	Promedio	Desvest	%DER
	No 1	No 2	No 3	'--	%	'--	%	'--	%				
Metano	145788,469	145788,269	145788,369	145788,47	0,99	145788,27	0,99	145788,37	0,99	OK	145788	0,1	6,86E-07
Hidrógeno	1492,52972	1492,52785	1492,52541	1492,53	0,01	1492,53	0,01	1492,53	0,01	OK	1492,5	0,0022	1,45E-06
Nitrógeno	59,707048	57,963258	58,785369	59,71	0,00	57,96	0,00	58,79	0,00	OK	58,819	0,8724	0,014832
TOTAL				147340,71	1,00	147338,76	1,00	147339,68	1,00				

A continuación, en la **Figura 15** se muestra una vista de la hoja “Entrada Muestra” de la plantilla de cromatografía.

Figura 15

Hoja “Entrada Muestra” de la plantilla de cromatografía.

DATOS DE ENTRADA MUESTRA

Cliente	
Fecha de Toma de Muestra	
Hora de Toma de Muestra	
ID muestra	
Sitio de toma de muestra	
Punto de toma de muestra	

Presión de la muestra	
Temperatura de la muestra	
Reporte de Análisis No.	
Fecha de análisis	
Observaciones	

RESULTADOS DE LA MUESTRA											
COMPONENTE	REPETICIONES			AREA No 1		AREA No 2		AREA No 3		DER	OK
	No 1	No 2	No 3	--	%	--	%	--	%		
Hidrógeno	1239,16	1239,92	1239,91	1239,16	0,01	1239,92	0,010	1239,91	0,010	0,035	OK
Metano	122105,43	122105,23	122101,72	122105,43	0,99	122105,23	0,990	122101,72	0,990	0,002	OK
TOTAL				123344,59	1,00	123345,15	1,00	123341,63	1,00	---	

Incertidumbre: Se encuentra todo el proceso de estimación de incertidumbre asociada a la composición de la mezcla de gas analizada y a las propiedades fisicoquímicas de la misma. El instructivo I-038 (Estimación de incertidumbre cromatografía) contiene de forma detallada este proceso (ver figura 16).

Figura 16

Vista parcial de la pestaña “INCERTIDUMBRE”.

1. COMPOSICIÓN DE GAS																		
Composición Muestra	Magnitud	Símbolo	Fuente de información	Valor	Inc. Original	Tipo	Distribución	Divisor	Incertidumbre Estándar	Coef Sensibilidad	Contribución	Grados de libertad	(Contribución) ²	% contribución				
Xm [cmol/mol]	82,78	Área de la muestra	Ym	Reporte de análisis cromatográfico	122104,13	2,09	Área	Tipo A	t	1,7320508	1,2047	Área	0,0007	0,00082	2	6,70749E-07	0,001	
Metano CH₄	Composición MR No. 1	X _{MRS1}	Certificado de análisis del Material de Referencia	1,01%	1,0700%	%mol	Tipo B	Normal	2	0,00535	%mol	-59,6420	-0,31908	50	0,101814925	86,587		
	Composición MR No. 2	X _{MRS2}		20,49%	0,0112%		Tipo B	Normal	2	0,000056		-29,7945	-0,00167	50	2,78387E-06	0,002		
	Composición MR No. 3	X _{MRS3}		98,94%	0,0024%		Tipo B	Normal	2	0,000012		90,4365	0,00109	50	0,000000	0,001		
	Área MR No. 1	Y _{MRS1}	Reporte de análisis cromatográfico	1436,46	0,10000	Área	Tipo A	t	1,7320508	0,058	Área	2,174025	0,12552	2	0,01575	13,398		
	Área MR No. 2	Y _{MRS2}		30964,18	0,1000		Tipo A	t	1,7320508	0,058		0,053517	0,00309	2	0,00001	0,008		
	Área MR No. 3	Y _{MRS3}		145788,37	0,1000		Tipo A	t	1,7320508	0,058		-0,033505	-0,00193	2	0,000000	0,003		
Sxx												0,538	Syy	79069	Descripción		Valor	100,000
												Suma Contribución laboratorio (Σu ² (xi))		0,11759				
												U _{combinada}		0,3429				
												Factor de cobertura (K)		2,020				
												U _{expandida} [cmol/mol]		0,69				
												Incertidumbre Relativa [%]		0,837				
Composición Muestra	Magnitud	Símbolo	Fuente de información	Valor	Inc. Original	Tipo	Distribución	Divisor	Incertidumbre Estándar	Coef Sensibilidad	Contribución	Grados de libertad	(Contribución) ²	% contribución				
Xm [cmol/mol]	0,011	Área de la muestra	Ym	Reporte de análisis cromatográfico	1239,66	2,0866321	Área	Tipo A	t	1,7320508	1,2047	Área	0,0000	0,00001	2	5,17109E-11	0,220	
Hidrógeno H₂	Composición MR No. 1	X _{MRS1}	Certificado de análisis del Material de Referencia	98,992%	0,100%	%mol	Tipo B	Normal	2	0,000499	%mol	0,0481	0,00002	50	5,74932E-10	2,444		
	Composición MR No. 2	X _{MRS2}		79,483%	0,021%		Tipo B	Normal	2	0,0001055		0,1902	0,00002	50	4,02528E-10	1,711		
	Composición MR No. 3	X _{MRS3}		1,018%	0,004%		Tipo B	Normal	2	0,000018		0,7618	0,00001	50	1,88018E-10	0,799		
	Área MR No. 1	Y _{MRS1}	Reporte de análisis cromatográfico	166753,58	321,39536	Área	Tipo A	t	1,7320508	185,558	Área	-0,000001	-0,00011	2	1,25026E-08	53,142		
	Área MR No. 2	Y _{MRS2}		130704,55	152,77007		Tipo A	t	1,7320508	88,202		-0,000001	-0,00010	2	9,80671E-09	41,684		
	Área MR No. 3	Y _{MRS3}		1492,53	0,0021632		Tipo A	t	1,7320508	0,001		-0,000205	0,00000	2	6,52696E-14	0,000		
Sxx												0,806	Syy	90111	Descripción		Valor	100,000
												Suma Contribución laboratorio (Σu ² (xi))		0,00000				
												U _{combinada}		0,0002				
												Factor de cobertura (K)		2,776				
												U _{expandida} [cmol/mol]		0,00				
												Incertidumbre Relativa [%]		3,910				

En la **Figura 17** se muestra los “Resultados del análisis” del cálculo de composición de la mezcla de gas natural e hidrógeno.

Figura 17

Resultados de análisis.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS							
H ₂ , C ₁ - C ₇ (ASTM D7833-20)							
COMPONENTE	Área promedio	Desviación Estándar áreas	COMPOSICIÓN	DESV ESTÁNDAR	± U		F. Cobertura k
			%mol	%mol	%mol	Relativa %	
Metano	122104,13	2,087	99,987	0,0015	0,745	0,69	2,02
Hidrógeno	1239,66	0,436	0,013	0,0006	0,005	0,01	2,78

Curvas de calibración: En la plantilla de cálculo y luego de las pestañas de entrada y salida de datos, está una serie de pestañas para cada uno de los compuestos, en éstas se encuentran las curvas de calibración generadas para los compuestos de la mezcla de gas. A partir de estas curvas se realiza el cálculo de la composición de la muestra desconocida (ver figura 18).

Figura 18

Curvas de calibración.

