

**INVESTIGACIÓN DOCUMENTAL DE LA NORMATIVIDAD
TÉCNICA APLICADA A LA CROMATOGRAFÍA DE GAS
NATURAL EN LÍNEA**

Ing. JOSÉ LUIS ARDILA CÁRDENAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2007

**INVESTIGACIÓN DOCUMENTAL DE LA NORMATIVIDAD
TÉCNICA APLICADA A LA CROMATOGRFÍA DE GAS
NATURAL EN LÍNEA**

Ing. JOSÉ LUIS ARDILA CÁRDENAS

DIRECTOR

JUAN MANUEL ORTIZ AFANADOR

Ingeniero Mecánico

Especialista en Ingeniería de Gas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2007

**Dedicado a Mi madre
(qdep), animadora
permanente del estudio; a
Deicy, Natalia, Paula
Andrea y José Luis, mi
querida familia.**

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere expresar sus agradecimientos a Dios, Ecogás y TGI.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MUESTREO DE GAS	3
1.1. ¿QUÉ ES EL MUESTREO?	3
1.2. IMPORTANCIA DEL MUESTREO	3
1.3. NORMATIVA	4
1.4. MÉTODOS DE MUESTREO	5
1.4.1 Muestreo directo o continuo.	6
1.4.2 Método Indirecto.	9
2. CROMATOGRAFÍA	12
2.1. ¿QUÉ ES LA CROMATOGRAFÍA?	12
2.2. CLASES DE CROMATOGRAFÍA	13
2.3. PARTES PRICIPALES DEL SISTEMA CROMATOGRÁFICO.	15
2.4. CROMATOGRAFÍA EN LÍNEA.	16
2.4.1 Configuración.	17
2.4.2 Acondicionamiento de Muestra.	22
2.4.3 Calibración.	23
3. ¿CÓMO REALIZAR UNA CROMATOGRAFÍA EN LÍNEA EXITOSA?	24
3.1. CLAVES PARA UNA CROMATOGRAFÍA EXITOSA	24
3.1.1 Muestreo	26
3.1.2 Análisis	30

3.1.3	Control y Transmisión de los datos	32
3.1.4	Trazabilidad e incertidumbre	33
3.2.	TABLA DE REFERENCIAS	37
4.	GLOSARIO	42
5.	CONCLUSIONES	46
6.	RECOMENDACIONES	47
7.	BIBLIOGRAFÍA	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Muestreo puntual. Métodos	10
Tabla 2. Cromatografía del gas natural de Cusiana	13
Tabla 3. Tipos de Cromatografía.	14
Tabla 4. Referencias para una cromatografía exitosa	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Métodos de Muestreo, la línea gruesa indica el método usado con la cromatografía en línea.	6
Figura 2. Muestreador directo.	7
Figura 3. Sistemas de muestreo compuesto.	11
Figura 4. Componentes de un sistema cromatográfico	15
Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de proceso	17
Figura 6. Funciones dentro del cromatógrafo en línea.	21
Figura 7. Cromatografía en línea exitosa.	26
Figura 8. Instalación típica de un sistema de muestreo	29
Figura 9. Jerarquía conceptual de la trazabilidad.	35

RESUMEN

TÍTULO:

INVESTIGACIÓN DOCUMENTAL DE LA NORMATIVIDAD TÉCNICA APLICADA A LA CROMATOGRAFÍA DE GAS NATURAL EN LÍNEA*

AUTOR:

José Luis Ardila Cárdenas **

PALABRAS CLAVE:

Cromatografía de gas, gas natural, cromatografía en línea, norma, muestreo, metrología.

DESCRIPCIÓN:

La cromatografía de gas natural es un proceso que aparenta ser simple pero que en la realidad reviste una enorme complejidad. Uno de los mayores problemas que enfrentan las industrias del petróleo y del gas, consiste en la correcta aplicación de técnicas analíticas en los diferentes procesos que suceden a lo largo de toda la cadena (producción, tratamiento, transporte, distribución). En el caso de la cromatografía de gas natural, los datos suministrados por los cromatógrafos, sirven para múltiples propósitos al mismo tiempo; un cromatógrafo en línea es usado para controlar la calidad del gas y para calcular propiedades físico-químicas como: el factor de compresibilidad, el poder calorífico, la densidad, el índice de Wobbe, la temperatura de punto de rocío de hidrocarburos y otras magnitudes de gran importancia puesto que serán utilizados para propósitos de transferencia de custodia, poniendo en riesgo económico a los agentes involucrados.

La presente monografía se desarrolló con el fin de dar a conocer las normas internacionales que rigen el campo del muestreo y la cromatografía en línea en la industria del gas natural; desafortunadamente Colombia no cuenta con normas claras ni regulaciones sólidas que soporten el adecuado proceso de determinación de la composición del gas natural y la puesta de acuerdo de las diferentes partes interesadas en este proceso de medición. Es notable encontrar que por desconocimiento del tema, muchas empresas productoras, transportadoras y distribuidoras poseen sistemas de cromatografía en línea con diversos errores, principalmente en el muestreo, la selección del gas patrón, la configuración de la unidad analítica y en el seguimiento al desempeño del equipo. La mayoría de estos problemas se hubiesen podido evitar si al momento del diseño, selección e instalación se hubiera contado con información clave que de primera mano contribuyera a un conocimiento estratégico del tema.

La presente monografía servirá de guía para el personal técnico que tiene una responsabilidad directa hacia los sistemas cromatográficos, de manera que les oriente y facilite la toma de decisiones, evitando cometer errores y propendiendo por la obtención de resultados exitosos.

* Monografía de especialización

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Ing. Juan Manuel Ortiz

ABSTRACT

TITLE:

DOCUMENTAL RESEARCH OF TECHNICAL STANDARDS APPLIED TO ON LINE NATURAL GAS CHROMATOGRAPHY*

AUTHOR:

José Luis Ardila Cárdenas **

KEY WORDS:

Gas chromatography, natural gas, on line chromatography, standard, sampling, metrology.

DESCRIPTION:

The natural gas chromatography is a process that appears to be simple, but in reality is of enormous complexity. One of the biggest problems facing the oil and gas industry, lies in the correct application of analytical techniques in the various processes that take place along the entire chain (production, processing, transportation, distribution). In the case of natural gas chromatography, data supplied by the chromatographs, serve multiple purposes at the same time; an online chromatograph is used to control the quality of gas to calculate and physico-chemical properties such as: the compressibility factor The calorific value, density, Wobbe index, dew point temperature of hydrocarbons and other quantities of big importance since it will be used for purposes of transfer of custody, putting at risk economic agents involved.

This monograph was developed in order to raise awareness of international standards governing the field of sampling and online chromatography in the natural gas industry; unfortunately Colombia has no clear rules or solid regulations supporting the process of determining appropriate the composition of natural gas and commissioning of agreement of the various stakeholders in this process measurement. It is remarkable to find that due to ignorance of the subject, many companies that produce, transport and distribution systems have online chromatography with a number of errors, mainly on sampling, selection of standard gas, the configuration of the analytical unit and monitoring the performance of the equipment. Most of these problems could have been avoided if at the time of design, selection and installation had received key information that firsthand knowledge contribute to a strategic issue.

This monograph will have a guide for engineers and operators of chromatographic systems, which will facilitate decision-making, they avoid mistakes and get successful results of its system on line natural gas chromatography.

* Monograph of specialization

** Faculty of Physical-Chemical Engineering, School of Petroleum Engineering, Eng. Juan Manuel Ortiz

INTRODUCCIÓN

La cromatografía de gas natural en línea es ampliamente utilizada en la «cadena del gas» a nivel mundial, para determinar la composición de mezclas de gases diversas, controlar su calidad y calcular propiedades físico-químicas. Una de sus mayores ventajas radica en la capacidad de suministrar análisis en un período de tiempo muy corto (hasta del orden de 3 minutos). En Colombia este es uno de los sistemas exigidos por la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG) para la determinación de calidad y para los procesos de transferencia de custodia sobre base volumétrica y energética.

Debido a que en los comienzos de la industria del gas natural colombiana, se dio a los contratistas mucha libertad bajo el esquema “BOMT”, los sistemas de medición instalados son de diversos tipos y muchos de ellos se construyeron sin cumplir con las normas y recomendaciones existentes para tal fin. No obstante, es necesario reconocer que -a manera de apología-, en ese entonces las normas técnicas estaban apenas desarrollándose en el contexto internacional y, por otra parte, no existían en Colombia resoluciones como el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural “RUT”.

Los plazos para la culminación de estos contratos están comenzando a vencerse y por lo tanto, es necesario identificar los problemas y solucionarlos. Tareas que deberán desarrollar los departamentos de ingeniería de las empresas del sector gas colombiano. Esta monografía

pretende ser una referencia, a manera de compendio de buenas prácticas en el área de la cromatografía de gas natural en línea, de manera que como resultado de su aplicación, se obtengan resultados exitosos en campo.

El trabajo se encuentra dividido en tres capítulos. En los dos primeros se describe un marco teórico aplicable al muestreo y a la cromatografía en línea de gas natural, respectivamente. Para finalizar en capítulo tercero, quizá el más interesante, se presenta un resumen de los puntos críticos a tener en cuenta para lograr obtener resultados de una cromatografía en línea con éxito, en dicho capítulo se incluye una tabla que busca servir de referencia y guía para los ingenieros de medición del sector gas natural en el país. Se destacan en la tabla las recomendaciones más importantes de algunas de las normas utilizadas durante la elaboración de la monografía.

Para una mejor comprensión del texto por parte del lector que no es experto, se ha incluido un glosario al final del libro.

1. MUESTREO DE GAS

1.1. ¿QUÉ ES EL MUESTREO?

El muestreo es el proceso por el cual se extrae de la corriente de gas natural circulando por la tubería principal una pequeña cantidad de gas que posteriormente se va analizar en el cromatógrafo.

1.2. IMPORTANCIA DEL MUESTREO

El muestreo es un procedimiento de suma importancia y de él depende en un alto grado el resultado final de un análisis, independientemente del cuidado y la exactitud del método que se emplee en la realización de este último, como es el caso de la determinación de la composición y las propiedades de un gas.

Cualquier procedimiento de muestreo que se utilice debe tener como objetivo obtener una muestra de gas que sea representativa del sistema que se quiere analizar, esto significa que tenga la misma composición del gas natural que se está muestreando cuando este es considerado

como una masa completamente homogénea. De no ser así, los resultados de cualquier análisis serán inexactos.

El procedimiento de muestreo debe involucrar la toma de la muestra, su acondicionamiento y su manejo. Igualmente es de gran importancia el diseño, construcción, instalación y mantenimiento de los sistemas de muestreo, como en el caso en el que se tienen analizadores de proceso tales como cromatógrafos de gases o calorímetros.

En la mayoría de los casos se evidencia una mayor preocupación por el desempeño del equipo de análisis que por la toma adecuada de muestras, de forma que los resultados obtenidos a partir de un excelente cromatógrafo pueden quedar invalidados si existen evidencias de que el muestreo no es representativo, como consecuencia de un mal diseño o selección del sistema de muestreo.

1.3. NORMATIVA

En general las normas que existen para muestreo de gas natural buscan establecer métodos, guías o procedimientos de muestreo, equipos o sistemas y en algunos casos aspectos como frecuencia, seguridad, transporte, materiales utilizados y limpieza.

Normas como la API MPMS 14.1 (2006), ISO 10715 (1997) y ASTM D 1145 (1980), establecen que muestras de gas natural tomadas bajo su aplicación, pueden estar orientadas a varios usos tales como: identificación de contaminantes, determinación del poder calorífico,

cálculo de contenido de líquidos en el gas (GPM), mediciones en sistemas de transferencia de custodia, mediciones en sistemas locales y análisis composicional para determinar cumplimiento de especificaciones contractuales.

Igualmente, estas normas cubren tanto la toma de muestras “directas” (las utilizadas en la cromatografía en línea) como aquellas “indirectas” (puntuales e incrementales), pero en ningún caso el muestreo de corrientes líquidas o de flujo multifásico.

1.4. MÉTODOS DE MUESTREO

La selección del sistema de muestreo depende de varios factores interrelacionados. Estos factores incluyen: dinámica de la fuente, condiciones de operación, limpieza de los gases fuente, presencia potencial de mezclas e hidrocarburos líquidos, y trazas de componentes peligrosos. Para fuentes de gas limpias, secas, con dinámica estable y condiciones normales de operación, el sistema puede ser muy simple. Si la dinámica de la fuente se hace más compleja y el potencial de líquidos incrementa o existen componentes peligrosos, la complejidad del sistema seleccionado y su lógica de control crecen. Igualmente, los procedimientos de instalación, operación y mantenimiento deben tener en cuenta esa dinámica.¹

¹ ASTM D 5287-97 (Reapproved 2002) Standard Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels.

En la figura 1 se presentan los diferentes métodos de muestreo de gas, se ha resaltado el muestreo directo que es el utilizado en la cromatografía en línea.

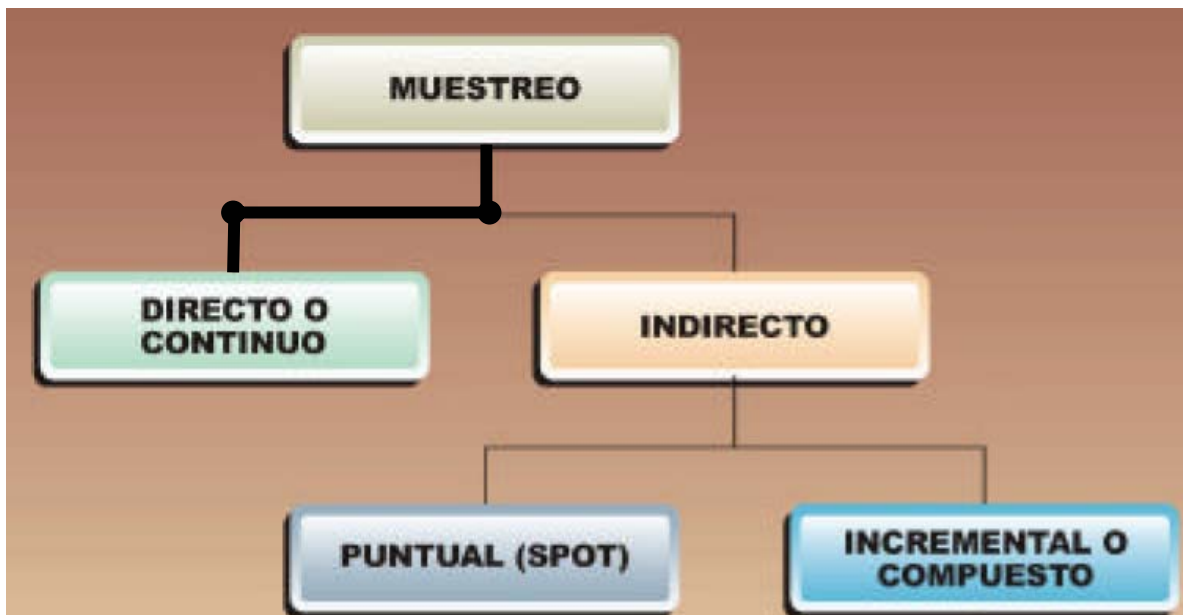


Figura 1. Métodos de Muestreo, la línea gruesa indica el método usado con la cromatografía en línea.

Fuente: Ecopetrol²

1.4.1 Muestreo directo o continuo.

El Instituto Americano del Petróleo (API) recomienda los lineamientos para la realización del muestreo automático del gas natural, “para analizadores en línea, tales como cromatógrafos y gravitómetros, el sistema de muestreo consistirá de los componentes para la extracción,

² **ECOPETROL**. Manual de procedimientos de muestreo, análisis y cálculo de propiedades del gas natural.

acondicionamiento y envío de una muestra representativa de gas natural al analizador”.³

En la figura 2 se puede observar el esquema de instalación típico de un sistema de muestreo de tipo directo.

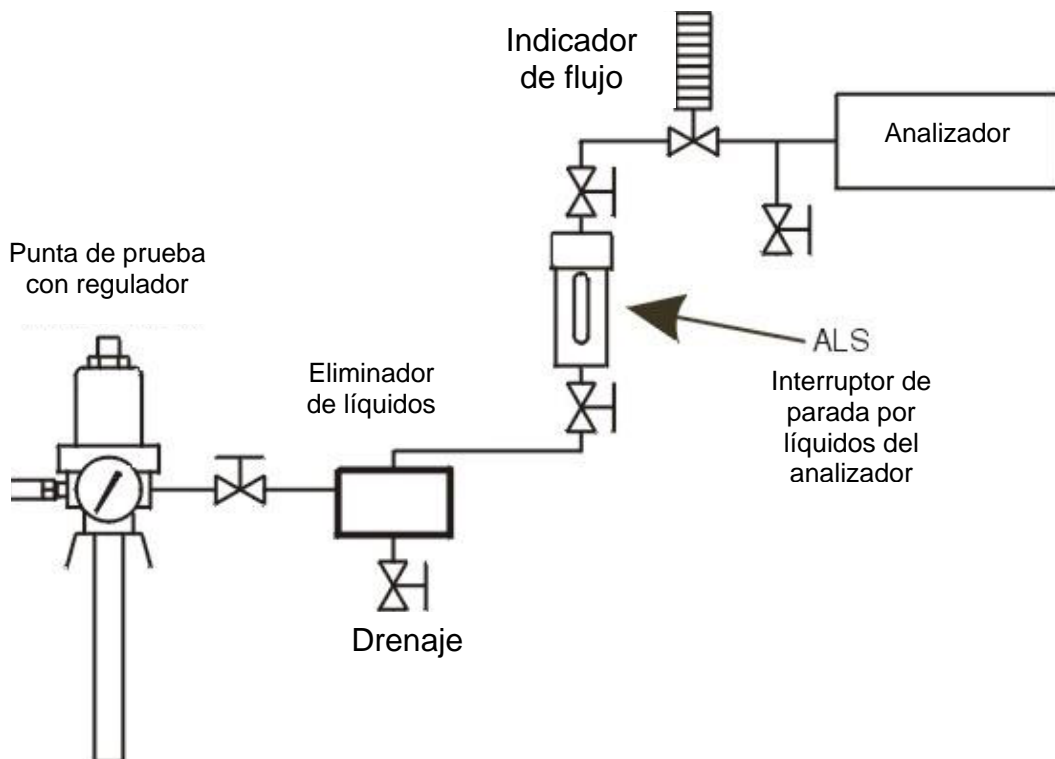


Figura 2. Muestreador directo.

Fuente: Fish, David⁴

Es el método más recomendable para la transferencia de custodia⁵, se emplea junto con analizadores en línea. Si el equipo analizador opera a

³ API Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 14—Natural Gas Fluids Measurement. Section 1

⁴ FISH, David J. Presentación de diapositivas de la compañía Welker. Traducido del inglés

⁵ CREG, Resolución 071 de 1999. Reglamento Único de Transporte. RUT

una presión inferior a la de la línea se deben utilizar válvulas reductoras de presión o reguladores. La Comisión Reguladora de Energía y Gas CREG establece los casos en los que es necesario instalar muestreadores continuos y cromatógrafos en línea en el RUT.

1.4.2 Método Indirecto.

La muestra es tomada de la corriente de proceso a un recipiente especial o vasija y enviada al laboratorio para su análisis.

1.4.2.1. Método Puntual (“Spot”).

Corresponde a una muestra de un volumen específico, tomado en un lugar específico y en un determinado momento . Se puede realizar mediante 8 procedimientos. La selección del procedimiento de muestreo depende de la composición, de las condiciones de temperatura y presión de la muestra y del equipo disponible. En la tabla 1, se indica cada uno de los métodos, sus criterios de selección y las limitaciones que presentan.

El muestreo de tipo puntual puede ser usado solamente en los casos en que la composición de la muestra de gas, sea estable durante el período de tiempo de muestreo.

Tabla 1. Muestreo puntual. Métodos

MÉTODO	APLICACIÓN		LIMITACIONES Y CUIDADOS
	GAS POBRE	GAS RICO	
Purga a velocidad controlada	$Tr \geq Tf$ $Pf > Patm$	No se recomienda	<p>. La presión de la fuente deber ser suficiente para producir condiciones de flujo crítico en el tubo de flujo (presión de 2.047 bar (15 psig) o mayores y el gas descargando a la atmósfera).</p> <p>. Las válvulas y tuberías del equipo de muestreo deberán ser dimensionadas lo suficientemente grandes, para que no se restrinja el flujo aguas arriba del tubo de flujo.</p> <p>. Desviaciones de las curvas de flujo podrán ocurrir cuando la gravedad específica del gas sea diferente de 0.600 y la temperatura de flujo diferente de 60 F. Las variaciones de flujo serán menores del 10%.</p>
Purga - llenado y evacuación	$Tr \geq Tf$ $Pf > Patm$	$Tr \geq Tf$ $Pf > Patm < Pret.$	<p>. Si durante el proceso de muestreo se observa la presencia persistente de condensados, utilizar los procedimientos de contenedor evacuado o desplazamiento de glicol para gases ricos.</p>
Recipiente evacuado	$Tf \neq Tr$ $Pf \neq Patm$	$Tf \neq Tr$ $Pf \leq 1100$ psig	<p>. Para determinar correctamente el nitrógeno libre en la cromatografía, la muestra debe ser analizada con una columna de tamiz molecular.</p> <p>. Si durante el muestreo la presión final de la muestra es menor de 1.0342 bar (15 psia), al analizar la muestra en el laboratorio esta debe ser presurizada con un gas que no interfiera con el análisis, incrementando la presión en 1.358 bar (5 psig). Se deben registrar las presiones antes y después de la presurización.</p>
Presión reducida	$Tf \neq Tr$ Pf mínimo 100 psig	$Tf \neq Tr$ $Pf \leq 1100$ psig	<p>. Para gas rico la presión de llenado máxima es 1/3 Pf. Pf debe estar entre 7.908 – 76.856 bar (100-1100 psig).</p> <p>. Para determinar correctamente el nitrógeno libre en la cromatografía, la muestra debe ser analizada con una columna de tamiz molecular.</p>
Desplazamiento de glicol	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	<p>. El glicol puede contaminar tanto el sistema de inyección del cromatógrafo como las columnas.</p>
Desplazamiento de agua	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	<p>. El agua puede absorber o desorber CO₂, H₂S y otros componentes como hidrocarburos pesados, dependiendo de la calidad del agua y el tiempo de contacto. El agua destilada puede prevenir desorción, pero no la absorción de CO₂ y otros componentes. Igualmente, el agua puede contaminar tanto el sistema de inyección del cromatógrafo como las columnas.</p> <p>. Usar agua con un pH entre 5 – 7. Si es mayor de 7 debe ser acidificada hasta el rango especificado. (se puede usar una solución 0.1N H₂SO₄).</p>
Globo de helio	$Tf \neq Tr$ $Pf > P$ carga helio	$Tf > \neq Tr$ $Pf > P$ carga helio	<p>. La carga de helio nunca debe exceder 1.358 – 1.703 bares (5-10 psig).</p> <p>. Se requiere determinar el contenido de helio en la muestra por otro método diferente al cromatográfico, con el objeto de calcular correctamente el poder calorífico.</p>
Cilindro de pistón flotante	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	$Tf \neq Tr$ $Pf > Patm$	<p>. Se puede usar en muestreo de gas rico solo si se utilizan en su lubricación grasas de tipo no-absorbente, tales como, DuPont's Krytox AC o AD, ó similares; con el objeto de prevenir la solubilidad de hidrocarburos de la muestra (normalmente C6⁺).</p> <p>. Es recomendable usar un gas inerte no presente en la muestra como carga del cilindro, de tal forma que al presentar fugas puedan ser detectadas fácilmente durante el análisis de la muestra.</p> <p>. No debe usarse para muestreo de gases a muy bajas presiones.</p>

Notas:

Tr: temperatura del cilindro
 Tf: temperatura de la fuente

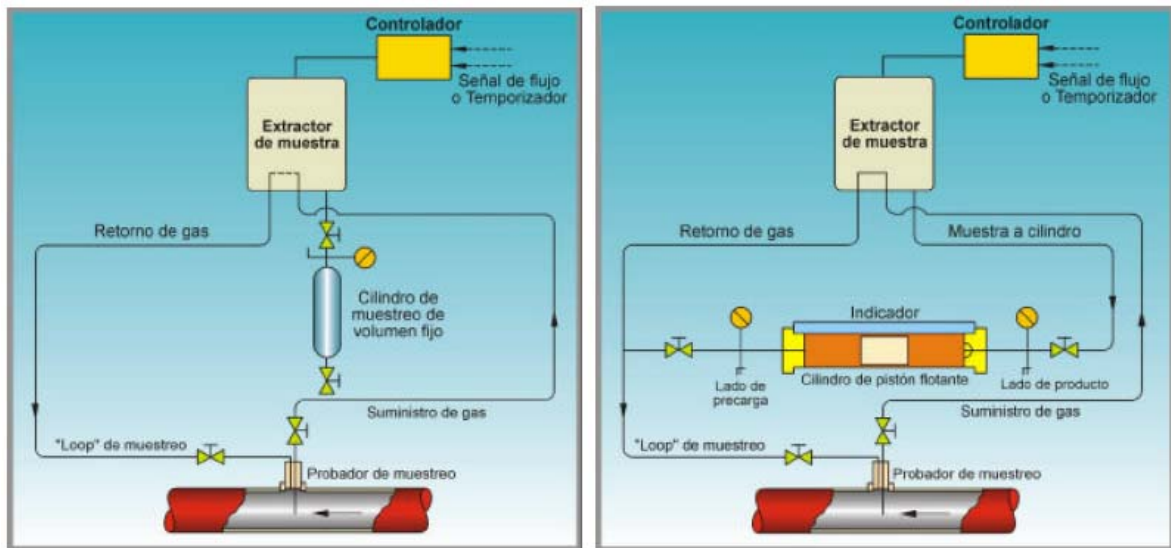
Pf: presión de la fuente
 Patm: presión atmosférica

Pret: presión retrógrada

1.4.2.2. Método Incremental ó Compuesto.

Corresponde a la acumulación de una serie de muestras puntuales tomadas durante un largo período de tiempo. Se puede hacer de dos formas dependiendo de la estabilidad del sistema a muestrear: proporcional en velocidad de flujo (caudal) o proporcional en tiempo. El método proporcional en flujo es el que se debe usar normalmente para la toma de muestras de tipo incremental, especialmente si la corriente de gas presenta cambios significativos tanto en flujo como en composición.

El muestreo proporcional en tiempo puede ser usado solamente, si el flujo de la corriente de proceso o la composición, son estables durante el tiempo de muestreo. Dos sistemas de muestreo de tipo incremental o compuesto, se presentan en las figura 3 (a) y (b).



(a) Cilindro de volumen fijo (2 válvulas).

(b) Cilindro de pistón flotante.

Figura 3. Sistemas de muestreo compuesto.

Fuente: ECOPETROL; ASTM D 5287-97 ⁶

⁶ ECOPETROL. op cit.; ASTM D5287-97 op cit.

2. CROMATOGRAFÍA

2.1. ¿QUÉ ES LA CROMATOGRAFÍA?

La cromatografía es una de las técnicas analíticas más utilizadas en la industria del petróleo y del gas. Es un proceso físico-químico usado para separar e identificar componentes tanto en muestras simples como complejas, en la cual los componentes que se van a separar se distribuyen entre dos fases, una de estas es una capa estacionaria de área grande y la otra es un fluido que se mueve a través de la capa estacionaria. El proceso involucra una partición diferencial de los componentes entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Cuando se habla de cromatografía en línea de gas natural se hace referencia a un proceso de medición totalmente automatizado en donde los procesos de muestreo y análisis se realizan sin intervención humana, además estos datos son transmitidos hasta un centro de control remoto en donde la información se procesa para poder ser interpretada.

En la tabla 2 se muestra una cromatografía típica de un gas natural de Cusiana, este gas es consumido en la parte interior del Colombia, principalmente en la capital Bogotá.

Tabla 2. Cromatografía del gas natural de Cusiana

Cromatografías de Gas (Fracción molar)		
Componente	Fórmula	Cusiana
Hidrógeno	H ₂	
Helio	He	
Agua	H ₂ O	
Monóxido de Carbono	CO	
Nitrógeno	N ₂	0.5812
Oxígeno	O ₂	
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	
Argón	Ar	
Dioxido de Carbono	CO ₂	1.8833
Aire	-	
Metano	CH ₄	0.828348
Etano	C ₂ H ₆	0.096938
Propano	C ₃ H ₈	0.037104
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00529
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0.00551
iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.001066
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0.000628
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0.000224
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	
n-Octano	C ₈ H ₁₈	
n-nonano	C ₉ H ₂₀	
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	
Z =	-	
Gravedad específica Ideal Gi =	-	0.6807
Gravedad específica Real Gr =	-	
H _v id [Btu/cf] =	-	1147,12
H _v @ 14.65 psia, 60°F [Btu/cf] =	-	

2.2. CLASES DE CROMATOGRFÍA

Las dos fases (la fija y la móvil) pueden ser de naturaleza muy variada. La fase estacionaria o fija puede ser un sólido o un líquido y la fase móvil puede ser un líquido o un gas por lo cual resultan varias combinaciones posibles, tal como se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Tipos de Cromatografía.

Fase Móvil	Fase Estacionaria	Abreviatura
Líquido	Sólido	Cromatografía Líquido – Sólido (LS)
Gas	Sólido	Cromatografía Gas – Sólido (GS)
Líquido	Líquido	Cromatografía Líquido – Líquido (LL)
Gas	Líquido	Cromatografía Gas - Líquido (GL)

Generalmente cuando hablamos de cromatografía de gases nos estamos refiriendo a la cromatografía gas-líquido, la cual también es conocida como cromatografía en fase de vapor. Esta es una de las formas más versátiles y una de las técnicas más eficaces de separación de compuestos orgánicos que se conoce actualmente. En la cromatografía gas-líquido tendremos una partición del soluto definida por la presión parcial del soluto en la solución, la fase móvil es un gas (gas de arrastre) y la fase estacionaria puede ser un líquido (CGL) o un sólido (CGS). El gas generalmente es helio, nitrógeno, hidrógeno o argón. El proceso de separación es llevado a cabo en un tubo relativamente largo llamado columna cromatográfica.

Hay separaciones que son prácticamente imposibles de conseguir por destilación fraccionada pero que se consiguen con relativa facilidad por cromatografía de gases.

2.3. PARTES PRICIPALES DEL SISTEMA CROMATOGRÁFICO.

Los componentes principales de un sistema cromatográfico son los siguientes: sistema de inyección, columna cromatográfica (horno de calentamiento), detector y sistema de integración y control. En la figura 4 se observan los diferentes componentes del sistema, junto con la descripción gráfica simplificada del proceso cromatográfico.

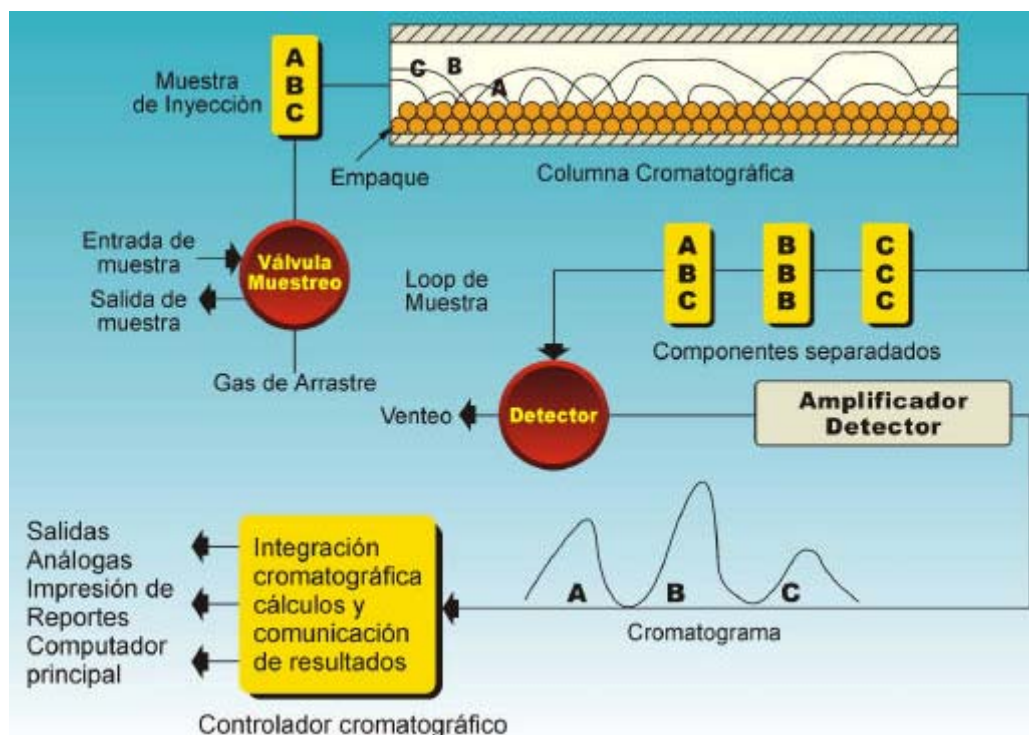


Figura 4. Componentes de un sistema cromatográfico

Fuente: ECOPEPETROL ⁷

⁷ ECOPEPETROL. op cit.

2.4. CROMATOGRAFÍA EN LÍNEA.

El uso de cromatógrafos instalados en línea con corrientes de gas, permite las mediciones continuas del poder calorífico y de otras propiedades como la gravedad específica y el índice de Wobbe, todas ellas basadas en el análisis de composición. Debido a lo anterior, este sistema es muy utilizado hoy en día en la industria de gas para procesos de facturación. Los beneficios de usar cromatógrafos en línea están en que provee mediciones más confiables y exactas, comparadas con las obtenidas por los calorímetros tradicionales y en que el operador puede medir y controlar la calidad del gas en tiempo real. Es necesario contar con respaldo de baterías para garantizar el funcionamiento de los analizadores en línea y los medidores de flujo ante fallas del suministro eléctrico. Cuando sea necesario realizar calibraciones o cambios a los parámetros de los analizadores y medidores de caudal, estos sólo los deberá realizar el personal autorizado, debe quedar registro de quién modificó los equipos, qué parámetros se modificaron y cuánto, además se debe incluir también la fecha y la hora de la intervención. No se deben utilizar equipos que demanden ajustes frecuentes.

Bajo un correcto esquema de trazabilidad, los resultados obtenidos en los cromatógrafos en línea deben ser equivalentes a los obtenidos en el laboratorio, dentro de sus respectivos intervalos de incertidumbre.

2.4.1 Configuración.

Un cromatógrafo en línea difiere básicamente de uno de laboratorio, en que esta diseñado para realizar análisis repetitivos inyectando en forma automática muestras con determinada periodicidad, la cual puede ir desde minutos hasta años, con mínimos requerimientos de mantenimiento e intervención de un operador y en el mínimo tiempo posible. En la figura 5 se muestra un diagrama típico de un cromatógrafo de gases de proceso.

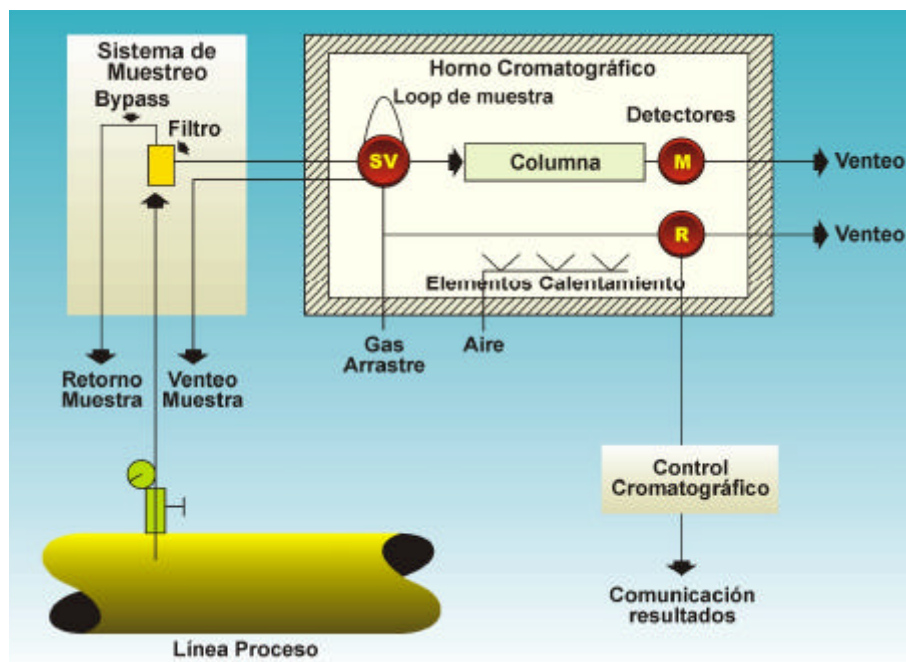


Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de proceso

Fuente: ECOPEPETROL ⁸

Cuando se requiere especificar un cromatógrafo se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

⁸ ECOPEPETROL. op cit.

- ◇ Composición típica de la corriente (rangos de concentración, unidades en las que se requieren los reportes).
- ◇ Variabilidad esperada.
- ◇ Datos del proceso: presión, temperatura, fase de la muestra, corrosividad, tamaño de partícula de los sólidos si ellos existen, etc. Adicionalmente es recomendable estimar el sitio donde este se va ubicar y el punto de donde se hará la toma de muestra.
- ◇ Condiciones ambientales existentes y requerimientos para clasificación de área exigidas según los procesos existentes.
- ◇ Necesidad de reportes especiales: Cálculo de propiedades o formatos específicos.

Los cromatógrafos en línea operan en ciclos de proceso, realizando operaciones tales como las que se listan a continuación:

- ◇ Extraer y acondicionar continuamente una muestra de proceso.
- ◇ Calibrar el equipo en forma automática y actualizar los factores de respuesta, la frecuencia debe ser determinada conjuntamente por los proveedores y el usuario según el uso que se le este dando al equipo.

- ◇ Inyectar en forma periódica un volumen constante de muestra.
- ◇ Controlar en forma automática el movimiento de válvulas a las columnas.
- ◇ Controlar la temperatura del horno.
- ◇ Atrapar y hacer retrolavado de componentes no deseables
- ◇ Realizar la separación deseada de los componentes.
- ◇ Detectar y producir una señal eléctrica para cada componente que sale de la columna.
- ◇ Integrar la señal del detector.
- ◇ Realizar cálculos matemáticos con base en la composición medida, produciendo resultados significados para medición o control de la corriente de proceso.
- ◇ Chequear su operación y producir alarmas por fallas en el equipo.
- ◇ Restaurar su operación en forma automática después de una falla de potencia; se debe contar con un sistema de respaldo de baterías para estas situaciones.

En la figura 6 se muestra gráficamente la interacción de estas funciones.

Para una adecuada operación el cromatógrafo en línea debe estar localizado cerca al punto de muestreo de la corriente de gas. Debido a esto su diseño debe ser robusto, con capacidad de resistir ambientes corrosivos y de operar en un rango amplio de temperatura ambiente, el cual puede estar entre -30°C (-22°F) y 50°C (122°F). Esto hace que normalmente no requieran ser instalados dentro de un cuarto especial o compartimiento ("shellter") con condiciones ambientales controladas.

Adicionalmente el equipo debe tener un diseño que permita tener un acceso fácil a los componentes de tal forma que simplifique y minimice el tiempo necesario en las labores de mantenimiento preventivo y correctivo. Igualmente, el equipo se debe seleccionar para que cumpla con las regulaciones de seguridad eléctrica dictadas normalmente por los Códigos Eléctricos Nacionales que rigen en cada país, o en su defecto se puede tomar como referencia el Código Eléctrico Nacional de los Estados Unidos (NEC). Según el código de clasificación de áreas, normalmente los equipos vienen certificados como Clase 1, División 1, grupo B, C y D.

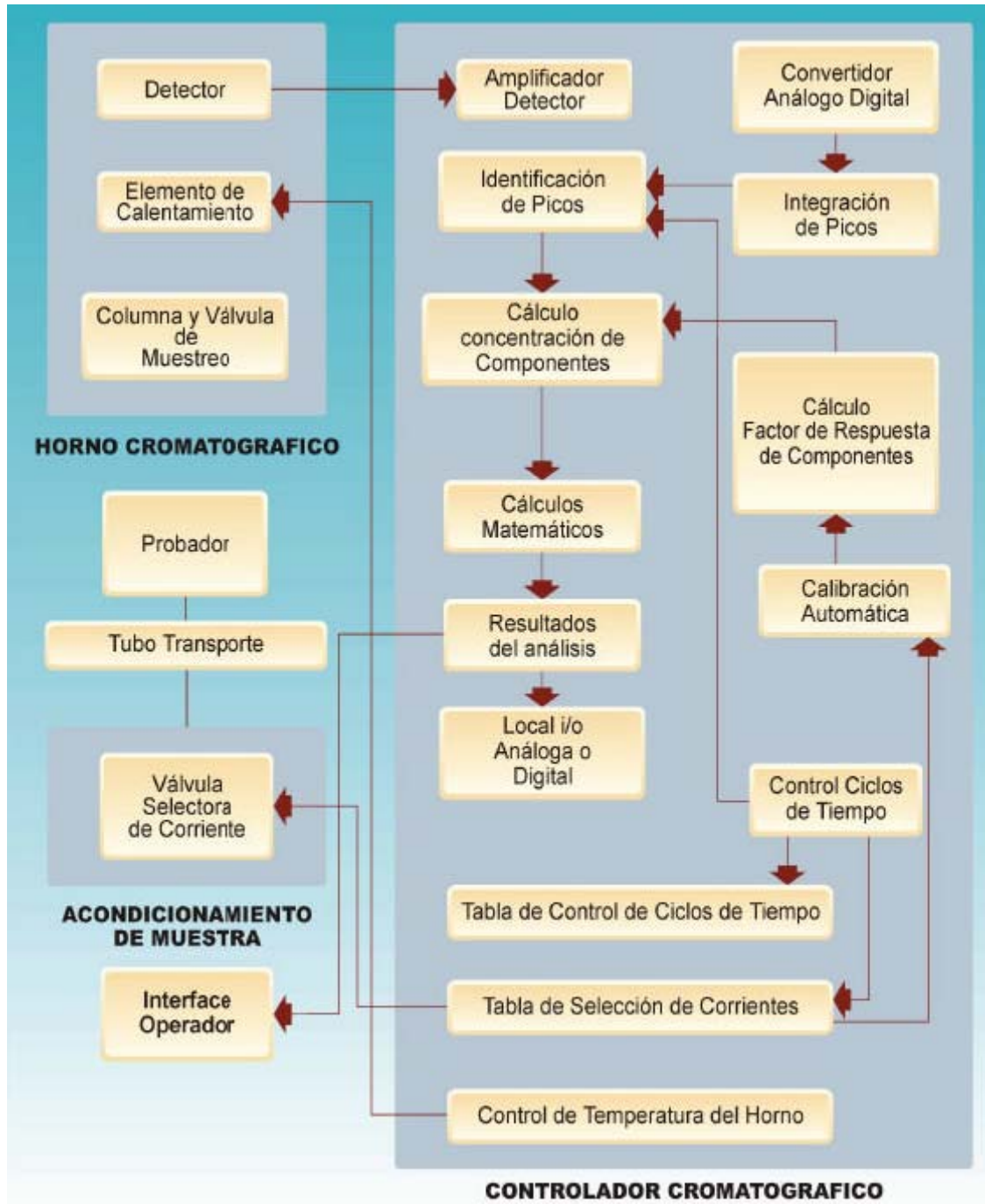


Figura 6. Funciones dentro del cromatógrafo en línea.

Fuente: ECOPEPETROL⁹

⁹ ECOPEPETROL. op cit.

2.4.2 Acondicionamiento de Muestra.

En general se deben seguir los lineamientos para toma de muestra directa, expuestos en el capítulo 1.

La exactitud de los resultados obtenidos con el cromatógrafo en línea, así como con cualquier otro analizador de proceso, dependerá en gran parte de la eficiencia del sistema de acondicionamiento de muestra para extraer de la línea de proceso una muestra de gas y llevarla al analizador, sin cambiar ninguna de las características de la muestra. Es así como, el punto de muestreo, el método de muestreo y demás componentes del sistema de acondicionamiento, deben ser seleccionados cuidadosamente.

El diseño del sistema de acondicionamiento debe asegurar un transporte rápido de la muestra, un tiempo de respuesta corto y facilidad en el mantenimiento.

Igualmente los materiales que se utilicen en la tubería y equipos, deben ser completamente compatibles con la corriente de proceso.

Es muy importante que cuando se vaya a adquirir un cromatógrafo en línea se contemple desde un principio el diseño del sistema de acondicionamiento de la muestra de tal forma que se tenga un sistema óptimo y confiable que garantice las mediciones y con un mínimo requerimiento de mantenimiento.

2.4.3 Calibración.

La calibración es realizada en forma automática por la mayoría de cromatógrafos en línea, programándose su frecuencia normalmente a calibraciones diarias o semanales dependiendo de la variabilidad de la corriente de gas muestreada y del impacto de una eventual desviación sobre el propósito del equipo. La válvula que permite la entrada del gas patrón (muestra patrón) al sistema de inyección del cromatógrafo, usualmente se encuentra localizada en el sistema de acondicionamiento de muestra y es operada en forma automática de acuerdo con la frecuencia que se defina.

Los aspectos de calibración para el análisis de gas natural en laboratorio, aplican igualmente en este caso, tanto para las características que debe tener el gas patrón (mezcla de calibración certificada), como en el procedimiento para generación de los factores de respuesta. Este proceso de determinación de factores de respuesta es realizado en forma automática por el controlador del cromatógrafo.

Con los análisis que se realizan a la mezcla de calibración es que se efectúa el proceso de control de calidad de las muestras analizadas en el cromatógrafo, por lo tanto la exactitud de las mediciones depende del instrumento, de la calidad de la mezcla de calibración y de la forma como se esté realizando el procedimiento de muestreo y análisis.

3. ¿CÓMO REALIZAR UNA CROMATOGRAFÍA EN LÍNEA EXITOSA?

La forma más fácil de conseguir excelentes análisis de composición de gas es acatar las normas establecidas, en ellas se resumen las recomendaciones, buenas prácticas y la experiencia de muchos años de gran cantidad de expertos en este tema. Dentro de la gran cantidad de normas existentes en el campo de la cromatografía de gas natural se han seleccionado las más relevantes en este campo y que tratan los temas que tienen que ver con la medición en campo de la composición del gas natural con fines de transferencia de custodia y su transferencia al centro de control.

En el campo de la cromatografía en línea existen muchas variables que pueden afectar los resultados de las mediciones, pero, en este capítulo se estudian las que son más representativas y en las que con mayor frecuencia se comenten los errores en campo.

3.1. CLAVES PARA UNA CROMATOGRAFÍA EXITOSA

El éxito de la cromatografía en línea depende principalmente de que se hagan correctamente el muestreo y el posterior análisis de la muestra. Como ya se dijo el sistema de muestreo debe ser capaz de enviar al

analizador una muestra representativa del gas que se está estudiando, así se disponga de la unidad analítica más sofisticada si la muestra a analizar no es representativa se van a obtener resultados erróneos en la composición y medición; lo contrario también es cierto, si el sistema de muestreo está funcionando a la perfección pero el analizador presenta problemas los resultados de la cromatografía en línea están destinados al fracaso. Por tanto es primordial que al realizar la cromatografía en línea se asegure la calidad del análisis y del muestreo para conseguir mediciones confiables y exactas de la composición del gas natural.

A los dos factores clave mencionados en el párrafo anterior, que son indispensables en cualquier clase de cromatografía, para la cromatografía en línea se debe asegurar además la calidad de la información transmitida por las redes hasta el centro de control, esta información es confidencial y debe permanecer inalterada desde su transmisión hasta su recepción, en la transmisión de estos datos se deben utilizar protocolos de transmisión de información seguros en los que la información viaje encriptada con el fin de protegerla de cualquier alteración.

Otro factor clave es la trazabilidad del análisis, este término de la metrología es la base para establecer la incertidumbre de los análisis cromatográficos.

En la figura 7 vemos en forma gráfica que el éxito de la cromatografía en línea descansa en estos cuatro aspectos destacados.

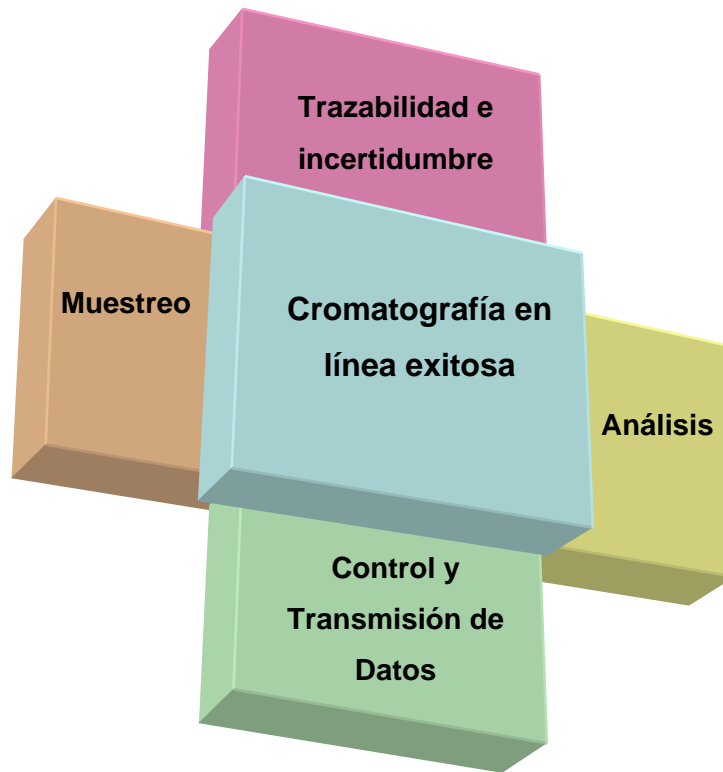


Figura 7. Cromatografía en línea exitosa.

Fuente: El autor

3.1.1 Muestreo

Antes de adquirir un cromatógrafo se debe revisar que las instalaciones estén debidamente acondicionadas, una vez se sepa que hay suficiente espacio y que el punto de la tubería presenta un flujo completamente desarrollado y uniforme que garantice la representatividad de la muestra, se debe seleccionar el diseño de sistema de muestreo que se va a utilizar en la estación de medición, la punta de prueba se debe seleccionar adecuadamente de acuerdo a las condiciones del gas, la norma ASTM D 5287 recomienda que estas puntas se deben fabricar en acero inoxidable, existen varios tipos de puntas de prueba, están las

normales, las de tipo tubo Pitot, las reguladas. Debido al efecto Joule-Thompson la temperatura cae en la punta de prueba por lo que se puede presentar condensación, algunas puntas de prueba son aleteadas con el fin de que la corriente de gas caliente la muestra extraída evitando la formación de condensado, de cualquier manera se instala un separador que se utiliza para drenar el condensado formado. Arriba del drenaje si el clima es muy frío se debe instalar un calentador que completa la preparación de la muestra. Esta muestra extraída una vez analizada se ventea o se reintroduce al flujo principal de gas por la tubería.

Por otra parte, el flujo a través del muestreador también deberá ser suficiente para obtener cortos tiempos de retraso.

Los intervalos de muestreo se deben seleccionar apropiadamente, con el fin de que representen fielmente las variaciones de la composición del gas natural que fluye por la tubería.

Una vez seleccionado el diseño adecuado, se debe instalar en un lugar adecuado, la punta de prueba se debe instalar alejada de cualquier generador de turbulencia como codos, accesorios, colectores, distribuidores y su extremo por donde se introduce la muestra debe estar colocado lo más cerca posible del centro de la circunferencia de la tubería.

Un factor importante y en algunas ocasiones ignorado es el mantenimiento del sistema de muestreo, su montaje y características deben ser tales que permitan su fácil mantenimiento y limpieza, deben

ser de fácil desensamblado, las válvulas deben estar ubicadas en lugares de fácil acceso.

La norma Noruega Norsok I-104 hace las siguientes recomendaciones para los sistemas de muestreo de gas natural: el sistema de muestreo se debe instalar lo más cercano de la tubería a por lo menos 20 diámetros internos de cualquier perturbación, se debe instalar además una válvula para la recolección manual de muestras, también recomienda que se caliente la línea que transporta la muestra para evitar condensación en climas fríos (menores a +10°C), calentamiento que deberá ser ajustable.

La punta de prueba deberá instalarse entre las 10 y las 2 del reloj siendo las 12 el punto vertical superior. Se debe evitar la vibración de la punta de prueba. Las válvulas deben ser de bola de agujero completo, se deben instalar trampas de condensado.



Figura 8. Instalación típica de un sistema de muestreo

Fuente: Fish, David¹⁰

Si es necesario utilizar tubería se deberá mantener como mínimo una pendiente de 1:12 a lo largo de la línea de muestra. Cualquier accesorio del sistema de muestreo debe ser asequible para el mantenimiento, el tiempo completo del ciclo debe ser menor a 15 minutos, el sistema de muestreo debe también acceso a diferentes muestras y corrientes de

¹⁰ FISH, David J. Op cit.

gases de calibración, la unidad de control debe ser capaz de controlar con exactitud la presión y la rata de flujo del gas de arrastres, así como la temperatura del horno cromatográfico.

3.1.2 Análisis

Una vez se tiene una muestra representativa de la corriente de gas el siguiente paso es el análisis, la cromatografía en sí que nos va a decir los componentes del gas natural y las cantidades en que se encuentran presentes. El proceso de análisis tiene tres puntos claves si el objetivo que se pretende es una cromatografía en línea exitosa. El primero de ellos, es lógicamente el analizador o cromatógrafo, esta unidad debe ser confiable, robusta, y exacta, cuando se está diseñando un sistema de cromatografía en línea se debe seleccionar el cromatógrafo indicado, existen unidades con muchas características que resaltan sobre los demás, es deseable que el sistema de calibración sea automático así como la mayoría de las labores involucradas en la medición ya que en este campo la mayor parte de las causas de errores en la medición son de origen humano, los equipos también deben ser bastante robustos de manera que el mantenimiento que haya que realizarles sea nulo en grandes periodos de tiempo como lo son 5 o más años.

El segundo es la calibración del equipo analizador, es quizá en este punto donde se comenten más errores ya que el primero se soluciona con un buen equipo, sin embargo en el segundo se debe seleccionar un gas de calibración adecuado, ya que es contra este que se van a comparar las muestras obtenidas en campo, el proveedor de gases de calibración debe entregar certificado de la mezcla que entrega y de trazabilidad del gas. Se debe asegurar que ninguno de los

componentes del gas de calibración reaccione con otro ni con los materiales con los que está en contacto ya que esto inevitablemente va a alterar su composición, así también durante el transporte, preparación y almacenamiento de estos gases se debe evitar la formación de condensados manteniendo el gas a una temperatura segura por encima del punto de rocío. Igualmente en los accesorios se debe tener en cuenta el efecto Joule-Thompson ya que se podrían formar condensados que alterarían la medición ya cambian la composición de la fase gaseosa de la referencia utilizada en la calibración.

Cuando se compra un gas de calibración se debe conocer su tiempo de vida que no debe ser mayor a 5 años, se debe saber cuál fue su proceso de fabricación y por supuesto su composición en masa o molar. Para mayor información sobre la preparación de las mezclas de gases de calibración ver la norma ISO 6142:1981 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Weighing methods. La unidad central del sistema de cromatografía en línea debe permitir la programación de calibración automática con intervalos de tiempo regulares cuando se requiera. Debería ser posible la calibración utilizando tres mezclas patrón, estas mezclas se almacenan en botellas a temperatura en la que no se formen condensados. La norma Noruega I-SE-106 establece que la incertidumbre en los cálculos debe ser menor a 0.001%. Esta unidad debe manejar diferentes alarmas.

El tercer punto es el desempeño del cromatógrafo, en este campo se miden las siguientes variables eficiencia para medir los componentes del gas, la repetibilidad de las medidas de componentes individuales sobre sus rangos especificados, la relación entre la respuesta y la concentración de los componentes individuales dentro de sus rangos

especificados y la interferencia entre componentes en diferentes concentraciones. “Si las pruebas de desempeño no son satisfactorias, todas las etapas: requerimiento analítico, procedimiento analítico, selección del equipo, selección del gas de calibración, procedimiento de cálculo. Deben ser reexaminados”¹¹

3.1.3 Control y Transmisión de los datos

Con los dos pasos anteriores si se han realizado correctamente se tiene una gran probabilidad de conseguir el éxito en la cromatografía en línea, de hecho para una cromatografía normal sólo quedaría escribir el reporte de la medición; en la cromatografía en línea queda otro paso antes de leer los resultados de la medición y es la transmisión de los datos hasta el centro de control que puede estar a cientos o miles de kilómetros de donde se encuentra ubicado el cromatógrafo. En materia de transmisión de la información en cromatografía en línea se utilizan todos los sistemas de comunicación existentes, en la actualidad los sistemas utilizan comunicación satelital para transmitir los datos. Esta materia está a cargo de los ingenieros electrónicos y de telecomunicaciones que deben encriptar los datos transmitirlos, desencriptarlos y presentarlos de forma que se puedan leer e interpretar por el ingeniero de proceso. El canal de comunicación debe ser seguro, confiable, debe además estar en capacidad de funcionar en las peores condiciones ya que de estos datos dependen las facturas de energía y transporte que se cobran en la industria del gas natural.

¹¹ ISO 10723:1995(E) Natural Gas – Performance evaluation for on-line analytical systems

Tanto el cromatógrafo como el sistema de muestreo deben ser controlados desde una unidad central. El software, la interfaz y el protocolo deberán ser robustos, además el controlador deberá ser capaz de reestablecer todas las funciones de control y comunicación luego de una falla de potencia general. El software debe proveer funciones de mantenimiento, ser capaz de generar reportes, guardar un registro de los mantenimientos, además de ejecutar un entorno multitarea. Las siguientes funciones deberán estar disponibles para el operador:

- ◇ Arranque y parada del ciclo de análisis
- ◇ Presentar y cambiar los ajustes de temperatura
- ◇ Cambiar el protocolo de comunicaciones
- ◇ Cambiar los límites de alarma
- ◇ Tabla de componentes
- ◇ Frecuencia de calibración
- ◇ Solicitud de clave (password)
- ◇ Cromatograma
- ◇ Calibración

3.1.4 Trazabilidad e incertidumbre

Se deben tener los registros de trazabilidad tanto de los instrumentos como de los gases utilizados en la calibración de estos, estos datos y documentos son cruciales ya que con estos se justifica la incertidumbre de los resultados de medición reportados. La cromatografía en línea es un proceso de medición y como tal se basa en la comparación contra patrones o referencias aceptadas por las partes interesadas en el

proceso de medición, este campo se estudia con profundidad en la metrología legal, existen patrones internacionales que se replican a diferentes países u organizaciones metroológicas nacionales que los administran en sus laboratorios y sirven de referencia para las calibraciones. Todas estas comparaciones y calibraciones deben ser registradas con el fin de que puedan ser rastreadas hasta los patrones para determinar la incertidumbre de las mediciones.

La trazabilidad implica la existencia de una ruta no rota e identificable entre el proceso de medición en cuestión y alguna cantidad o conjunto de cantidades denominadas como fundamentales o indisputables, tal ruta se conoce como cadena de trazabilidad, la cadena más completa debe tener enlace de vuelta completo a las unidades fundamentales del SI.¹²

El propósito de la trazabilidad es establecer o garantizar la exactitud de la medición, a grandes rasgos los elementos típicos de la jerarquía de trazabilidad se indican en la figura 9.

¹² ISO 14111:1997(E) Natural gas – Guidelines to traceability in analysis

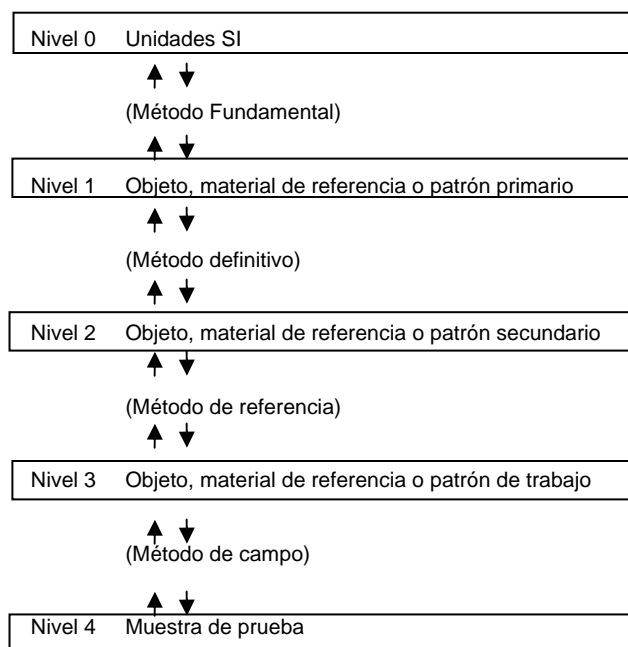


Figura 9. Jerarquía conceptual de la trazabilidad.

Fuente: El autor

La trazabilidad es más difícil de realizar en un análisis químico cuantitativo (metrología química) que en un metrología física, principalmente debido a la complejidad del proceso analítico, sin embargo el concepto de trazabilidad es similar, al menos en principio.

Los análisis deben ser hechos por comparación de atributos relevantes de la muestra contra los atributos conocidos de los materiales de referencia. Esto puede ser hecho directamente, o indirectamente por escalas de medida o instrumentos que han sido calibrados usando (uno o más) valores de referencia aceptados.

Las complejidades adicionales surgen porque una correspondencia apropiada entre la muestra y el material de referencia puede ser difícil de alcanzar por varias razones.

Primeramente, muchos materiales de referencia con varios niveles de composición para cada componente buscado podrían ser necesarios para una muestra multicompuesta. Por otra parte, la matriz que contiene el elemento a analizar podría tener un efecto sobre el análisis. También un compuesto químico presente en la muestra podría tener un efecto de interferencia en la determinación del componente buscado. Finalmente, el procedimiento de muestreo es por sí mismo una fuente significativa de error, debido a la falta de homogeneidad del material base de donde se toma la muestra y a la contaminación también como a la degradación de la muestra.

El gas natural y los substitutos del gas natural son mezclas gaseosa multicompuestas, cuyos constituyentes abundantes son hidrocarburos (en su mayoría alcanos) y un número de gases permanentes (helio, nitrógeno, óxidos de carbono e hidrógeno), más una multitud de componentes en muy poca cantidad como vapor de agua y sulfuros volátiles.

El propósito del análisis del gas natural comprende lo siguiente:

- a. Análisis de la composición, en el sentido de la determinación cuantitativa de cada componente que es considerado relevante en el cálculo de alguna propiedad del gas, como el poder calorífico, la densidad relativa o el índice de Wobbe;

- b. Análisis de trazas importantes, como sulfuros de hidrógeno, hidrocarburos pesados o mercaptanos.

Para el análisis de gas natural, la importancia de materiales de referencia apropiados que sirvan como patrones de calibración para instrumentos analíticos es evidente por si misma.

En los análisis de composición de gas natural reales tomados de fuentes comerciales y con propósitos de transferencia de custodia, la trazabilidad de sistema analítico calibrado y validado es mantenida por mezclas artificialmente preparadas de gas. La fuerza de esta cadena de trazabilidad está primordialmente determinada por la capacidad de establecer, por medio de análisis, el nivel de impureza de los gases patrones padre de los cuales se derivan las mezclas artificiales.

3.2. TABLA DE REFERENCIAS

A continuación se presenta una tabla que resume los aspectos más importantes antes mencionados a tener en cuenta para conseguir una cromatografía en línea exitosa, mediciones confiables, y un proceso ejecutado con calidad.

Tabla 4. Referencias para una cromatografía exitosa

TEMA		REFERENCIA	NUMERAL	BREVE DESCRIPCIÓN
Vocabulario utilizado en la industria del gas natural		ISO 14532: Natural Gas - Vocabulary		En esta norma se dan los significados de las palabras utilizadas en la industria del gas natural
Calidad del gas natural		ISO 13686: Natural gas - Quality designation	3. Definiciones	Este documento establece las variables utilizadas para determinar la calidad de un gas natural
			5. Parámetros de designación de calidad	En los anexos presenta información acerca de los índices de intercambiabilidad del gas natural
			6. Muestreo	
	Sistema de muestreo	Norsok I-SR 104. Fiscal measurement system for hydrocarbon gas	8. Gas sampler systems	Describe un sistema de muestreo para análisis en línea. Da recomendaciones acerca de la línea de muestra
		Norsok I-SR 106. On line gas chromatograph	5. Diseño general	Presenta consideraciones de diseño para un sistema de cromatografía en línea desde el muestreo hasta el análisis, tiene en cuenta los controladores, dispositivos electrónicos, calibración, inspección y prueba
6. Inspección y prueba				
Muestreo	Muestreo directo	ISO 10715: Natural Gas - Sampling Guidelines	3. Principios de muestreo	Esta norma brinda una guía concisa para la recolección, acondicionamiento y manejo de muestras representativas de corrientes de gas natural procesado.
			4. Precauciones de seguridad	En cuanto al muestreo directo da indicaciones de los componentes del sistema de muestreo.
			5. Consideraciones técnicas	Recomienda que la punta de prueba se instale a por lo menos 20 diámetros del codo o accesorio más cercano aguas arriba
			6. Materiales usados en el muestreo	
			7. Preparación general del equipo	
			8. Equipo de muestreo	
			9. Muestreo puntual	
			10. Muestreo directo	
			11. Muestreo incremental	

Tabla 4. Referencias para una cromatografía exitosa, continuación

TEMA		REFERENCIA	NUMERAL	BREVE DESCRIPCIÓN
Muestreo	Muestreo directo	ASTM D 5287: Automatic Sampling for Gaseous Fuels	3. Terminología	La punta de prueba se debe montar verticalmente en la parte superior de la tubería
			5. Materiales	Se permiten las puntas convencionales o las tipo Pitot
			6. Circuito de la muestra	La punta de prueba debe penetrar hasta quedar ubicada a menos de un tercio del radio de la tubería desde el centro de esta
			8. Muestreador automático	La punta de prueba se debe fabricar en acero inoxidable Recomienda que el tomamuestras se instale por encima de la punta de prueba y tan cerca de esta como sea posible En esta norma se recomienda que la punta de prueba se instale a 5 diámetros de accesorios aguas arriba Las líneas deben tener pendientes adecuadas para evitar la acumulación de condensados
	Punto de rocío	ISO 23874: Natural Gas - Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dewpoint calculation	3. Principios	Esta norma explica las necesidades mínimas necesarias para determinar el punto de rocío del gas natural de calidad de gasoducto
			4. Materiales	
			5. Aparato	
			6. Requerimientos de desempeño	
			7. Muestreo	
			8. Procedimiento analítico	
			9. Método de prueba	
			10. Incertidumbre en la composición	
			11. Cálculo del punto de rocío	
			12. Contribución de la incertidumbre del análisis en la temperatura de rocío	

Tabla 4. Referencias para una cromatografía exitosa, continuación

	TEMA	REFERENCIA	NUMERAL	BREVE DESCRIPCIÓN
Análisis	Cromatógrafo	Norsok I-SR 104. Fiscal measurement system for hydrocarbon gas	9. Gas chromatograph	Características de un sistema de análisis cromatográfico en línea, computador
	Desempeño del sistema de cromatografía en línea	ISO 10723: Natural Gas - Performance evaluation for on-line analytical systems	3. Principio	Gases de prueba
			4. Sistemas de análisis adecuados	Repetibilidad
			5. Gases de prueba	Eficiencia de la medición
			6. Procedimientos de prueba	Razón respuesta/concentración
			7. Evaluación de los resultados	Interferencia de componentes
	Gases de calibración y desempeño del sistema de medición	OIML. Measuring system for gaseous fuel.	3. Terminología	Tiempo de vida del gas de calibración <=5 años
			4. Descripción del sistema de medición	Se debe evitar la formación de condensados
			5. Unidades de medición	Se debe mantener el registro de trazabilidad de los gases de calibración
			6. Requerimientos metrológicos o de desempeño	
			7. Requerimientos técnicos	
			8. Requerimientos de los medidores y módulos de medición	
			9. Requerimientos de los dispositivos electrónicos	
10. Control metrológico				
	Anexo E. Gases de calibración			

Tabla 4. Referencias para una cromatografía exitosa, continuación

TEMA	REFERENCIA	NUMERAL	BREVE DESCRIPCIÓN
Trazabilidad	Natural gas - Guidelines to traceability in analysis	3. Definiciones	Se deben tener los correspondientes certificados de los gases de calibración
		4. Principios fundamentales	Evitar la contaminación de la muestra
		5. Elaboración del concepto de trazabilidad	Conservar adecuadamente los gases de calibración. Estas botellas no deben reaccionar con el gas
		6. Composición química y el sistema SI	
		7. Trazabilidad en el análisis de gas natural	
		8. Jerarquía de las mezclas de referencia gaseosas	
		9. Rol de la trazabilidad en la determinación de la incertidumbre	
		10. Implementación de la trazabilidad en los estándares internacionales para el análisis de gas natural	
		11. Ejemplos	

4. GLOSARIO

Análisis de gas. Es el uso de métodos de prueba y otras técnicas para determinar la composición del gas.

Calibración. Determinación de la respuesta del detector para un componente dado con una concentración conocida dada en el certificado del gas de calibración (patrón) o comparación de la lectura de la cromatografía de gas en línea con los valores dados en el certificado de calibración del gas patrón.

Columna. Tubos dentro del horno de temperatura controlada del cromatógrafo de gas, que contienen el material apropiado para la separación de los componentes del gas natural cuando fluye la muestra a través usando el gas de arrastre.

Composición del gas. Concentración de los componentes del gas natural analizado. Incluye los constituyentes abundantes, los escasos y las trazas.

Composición molar. La composición molar de un gas es el término usado cuando la proporción de cada componente se expresa como una fracción molar, o porcentaje de moles del total.

Cromatograma. Representación gráfica de los resultados de un análisis cromatográfico, se muestra la cantidad relativa al total de cada componente como un histograma en donde se ven picos de diferentes anchos y altos.

Error. Es la diferencia en el valor medido y el valor real.

Exactitud. La cercanía entre el valor medido y el valor real.

Factor de respuesta. Cada detector tiene su forma particular de respuesta para cada componente del gas, es por ello, que la composición de cada componente en la muestra no se puede relacionar directamente a menos que se unifique la respuesta del detector para cada componente con este factor.

Fidelidad. La cercanía entre el promedio obtenido de una gran serie de mediciones y el valor verdadero.

Gas de arrastre. Gas usado para transportar las muestras a través de las columnas, normalmente helio, hidrógeno o una mezcla de estos.

Gas natural. Combustible gaseoso obtenido del subsuelo que consiste de una mezcla compleja de hidrocarburos, principalmente metano, pero generalmente incluye etano, propano e hidrocarburos más pesados en pequeñas cantidades.

Gas patrón. Mezcla de gases cuya composición se conoce y también la incertidumbre. Además es un gas que es trazable.

Gas rico. Gas no procesado tomado de la cabeza de pozo que se transporta hasta la planta de procesamiento.

Incertidumbre. Es el rango de valores entre los cuales se halla el valor real con una probabilidad determinada.

Línea de muestra. Una línea o tubería que transfiere una muestra de gas natural al punto de muestreo.

Muestreo directo. Muestreo en situaciones donde existe una conexión directa entre el gas natural a ser muestreado y la unidad de análisis.

Muestra representativa. Una muestra que tiene la misma composición que el gas natural muestreado cuando se considera como un todo.

Patrón. Un material de medición, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medida establecido para definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o más valores de una cantidad para servir de referencia.

Precisión. La cercanía entre resultados de mediciones independientes obtenidas bajo condiciones prescritas.

Punta de prueba. Un dispositivo insertado en la tubería principal de gas a ser muestreado y al cual se conecta la línea de muestra

Punto de muestreo. Punto en una corriente de gas donde se puede recolectar una muestra representativa.

Punto de rocío de un hidrocarburo. Temperatura, a una presión dada, a la cual el hidrocarburo comienza a condensarse.

Trazabilidad. Una propiedad del resultado de una medición o valor de un estándar donde se puede relacionar a referencias establecidas, usualmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena sin interrupciones de comparaciones todas con incertidumbres conocidas.

5. CONCLUSIONES

- ◇ Se cumplieron los objetivos propuestos para el desarrollo de la monografía como requisito para obtener el título de Especialista en Ingeniería de Gas. De la investigación de las normas internacionales existentes y de su difusión entre las partes interesadas es posible proponer una norma técnica colombiana que contemple los aspectos de diseño, operación y mantenimiento de un sistema de cromatografía en línea. La tabla de referencias presentada en el último capítulo será difundida entre los ingenieros y técnicos involucrados con los equipos de cromatografía en línea, servirá como una guía para solucionar los problemas que se presentan con mayor frecuencia en este campo.

- ◇ Se definieron los puntos clave a tener en cuenta cuando se diseña y opera un sistema de cromatografía en línea para gas natural que son necesarios a tener en cuenta cuando se desea un resultado satisfactorio del sistema.

- ◇ Se realizó una investigación documental acerca de las normas existentes en materia de cromatografía en línea de gas natural, se consultaron normas, reglamentos y especificaciones nacionales e internacionales, la mayor parte de estos documentos se encuentran en inglés por lo que podría ser difícil para un técnico su comprensión, es necesario por tanto que se publiquen normas técnicas colombianas en este campo adecuadas al contexto acional.

6. RECOMENDACIONES

- ◇ En Colombia hacen falta laboratorios acreditados para cromatografía, esto genera dificultades para la industria del gas natural. Los laboratorios existentes deben acreditarse y abrirse nuevos laboratorios.

- ◇ Muchos ensayos solicitados por la CREG para análisis de calidad de gas no cuentan con un laboratorio acreditado para garantizar su trazabilidad e incertidumbre a nivel nacional, es necesario por lo tanto la adecuación de los laboratorios de modo que cumplan los requerimientos.

- ◇ Existe un gran campo de acción en cuanto a los análisis de calidad de gas natural en Colombia, particularmente por parte de los profesionales en Química pura.

- ◇ La mayor parte de trabajo de investigación sobre cromatografía se ha orientado hacia la química orgánica, no hay muchos trabajos en el área del gas natural por lo que se debería investigar más en este campo.

7. BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 1145 – 80. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography

ASTM D 1945 – 03. Standard method of sampling natural gas

ASTM D 5287 – 97 (Reapproved 2002). Standard practice for automatic sampling of gaseous fuels

API. Manual of petroleum measurement standards. Chapter 14 – Natural Gas Fluids measurement. Section 1 – Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer. 2001

ECOPETROL. Manual de procedimientos de muestreo, análisis y cálculo de propiedades del gas natural. Documento electrónico en formato pdf.

FISH, David J. Practical considerations of gas sampling and gas sampling systems and standards. Canadian Gas Association y Welker Engineering Company. Documento electrónico en formato pdf. 2006.

ISO 6142:1981 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Weighing methods.

ISO 10715:1997(E) Natural Gas – Sampling guidelines

ISO 10723:1995(E) Natural Gas – Performance evaluation for on-line analytical systems

ISO 13686:1998(E) Natural Gas – Quality designation

ISO 14111:1997(E) Natural Gas – Guidelines to traceability in analysis

ISO 14532:2001(E/F) Natural Gas – Vocabulary

ISO/TR 24094:2006(E) Analysis of natural gas – Validation methods for gaseous reference materials

KITSON, Fulton; LARSEN, Barbara y McEWEN, Charles. Gas chromatography and mass spectrometry a practical guide. San Diego: Ed Academic Press. 1996

McNAIR, Harold y MILLER, James. Basic gas chromatography. New York: John Wiley & Sons. 19980

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA. Normas Técnicas para la Fiscalización Automatizada del Gas Natural.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. REPÚBLICA DE COLOMBIA. Procedimiento Fiscalización De Petróleo Y Gas – Cantidad Y Calidad. Procedimiento y Documentación Requeridos.

NORSOK STANDARD I-SR-104. Fiscal measurement systems for hydrocarbon gas. 2005

NORSOK STANDARD I-SR-106. System requirements. On line gas chromatograph. 1996

OIML. Measuring system for gaseous fuel. Shanghai. 2007