

**IMPLEMENTACION DE HERRAMIENTAS QUE PERMITAN EL  
ASEGURAMIENTO METROLOGICO ASOCIADO A TECNICAS DE MUESTREO,  
ANALISIS Y CALCULO DE PROPIEDADES DEL GAS NATURAL EN LA  
CORPORACION CDT DE GAS**

**DANIEL EDUARDO VIVAS PIMIENTO**



**Corporación CDT de GAS**  
Centro de Desarrollo Tecnológico del GAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIA FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**IMPLEMENTACION DE HERRAMIENTAS QUE PERMITAN EL  
ASEGURAMIENTO METROLOGICO ASOCIADO A TECNICAS DE MUESTREO,  
ANALISIS Y CALCULO DE PROPIEDADES DEL GAS NATURAL EN LA  
CORPORACION CDT DE GAS**

**DANIEL EDUARDO VIVAS PIMIENTO**

Trabajo de Grado para optar el Titulo de  
Ingeniero Químico

Director:

**CRISOSTOMO BARAJAS FERREIRA**  
**M.Sc. Ingeniero Químico**

Codirector:

**HENRY ABRIL BLANCO**

**CORPORACION CENTRO DE DESARROLLO TECNOLOGICO DEL GAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIA FISICO-QUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

*A Dios, porque es la luz que ilumina mi camino.  
A mi Papá, porque con sus enseñanzas es mi ejemplo a seguir  
A mi Mamá, por su apoyo incondicional.  
A mi hermano, por su tenacidad y empuje.  
A mi amigos y todos aquellos que han estado ahí durante esta etapa de mi vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor de este proyecto agradece:

A la Corporación CDT de GAS por brindarme esta oportunidad.

Al Ingeniero José Augusto Fuentes Osorio, por sus enseñanzas y su confianza durante todo este proceso.

Al Profesor Crisóstomo Barajas Ferreira por su guía en la elaboración del presente Proyecto.

A todos los amigos y personas que de una u otra forma estuvieron presentes durante la realización de este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCION .....	1
2.	IMPORTANCIA DE LA CALIDAD DEL GAS NATURAL EN COLOMBIA .....	3
2.1	Transacciones comerciales .....	3
2.2	Integridad de los gasoductos .....	3
2.3	Integridad de los Gasodomésticos.....	4
2.4	Regulación nacional. ....	4
3.	ASEGURAMIENTO METROLOGICO .....	6
4.	REQUISITOS METROLÓGICOS PARA EL PROCESO DE MEDICIÓN .....	9
4.1.	REQUISITOS METROLÓGICOS PARA SELECCIÓN DE EQUIPOS .....	9
4.1.1	Gases naturales típicos en Colombia. ....	9
4.1.2	Las incertidumbres requeridas que deberían estar asociadas a la determinación de las diferentes propiedades termodinámicas.....	10
4.1.3	El numero de gas patrones a utilizar.....	11
4.2.	SELECCIÓN DE EQUIPOS Y MATERIALES .....	11
4.2.1.	Cromatógrafo de Gases.....	11
4.2.2	Gases de referencia.....	13
4.2.3	Montaje del Laboratorio de Cromatografía.....	14
5.	DISEÑO DEL PROCESO DE MEDICIÓN .....	16
5.1	Muestreo puntual de gas natural .....	17
5.2	Infraestructura para la toma de muestra representativa .....	18
5.3	Selección del método de muestreo adecuado .....	18
5.4	Procedimientos para Muestreo Puntual.....	19
5.5	Método Cromatográfico .....	19
5.5.1	Caracterización y Desempeño del equipo .....	20
5.5.2	Factores que inciden en la Calibración del Cromatógrafo de Gases.....	28
5.5.3	Estimación de Incertidumbre. ....	32
5.5.4	Validación de plantillas para estimación de Incertidumbre.. ....	32
5.6	Calculo de las Propiedades del Gas Natural. ....	34
6.	CONTROL DE CALIDAD DEL PROCESO DE MEDICION .....	35
6.1	Programa de Calibración.....	35
6.2	Programa de Verificación .....	36

<b>6.3</b>	<b>Programa de Aseguramiento de los Resultados:</b>	<b>37</b>
<b>6.4</b>	<b>Programa de Mantenimiento:</b>	<b>38</b>
<b>6.5</b>	<b>Análisis de Comportamiento del Proceso.</b>	<b>38</b>
<b>7.</b>	<b>MEJORAS DURANTE EL PROCESO DE MEDICION</b>	<b>39</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>42</b>
<b>9.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>44</b>
<b>10.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>45</b>
<b>11.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>48</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición del Gas Natural Transportado en Colombia .....	5
Tabla 2 Capacidad del Cromatógrafo de Gases para análisis composicional..	10
Tabla 3. Configuración del Cromatógrafo Seleccionado. ....	13
Tabla 4.Características de los Gases Patrones requeridos. ....	13
Tabla 5. Orden de Elución de los Componentes presentes en el Gas de Referencia. ....	24
Tabla 6.Temperatura de Prueba 1 del método cromatográfico. ....	24
Tabla 7. Temperatura de prueba 2 del método cromatográfico.....	25
Tabla 8. Intervalos de tiempo de retención para componente.....	31

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de Aseguramiento Metrológico según Norma ISO 10012:2003 .7	
Figura 2. Ciclo de Aseguramiento Metrológico Implementado en la Corporación CDT de GAS.....	8
Figura 3. Montaje del Laboratorio de Cromatografía de Gases de Corporación CDT de GAS .....	14
Figura 4. Infraestructura Física del Laboratorio de Cromatografía de Gases.	15
Figura 5. Detalle configuración de las Líneas de Transporte de Gases Patrón y Gases Consumibles. ....	15
Figura 8. Prueba de Ruido para FPD .....	21
Figura 9. Prueba de Ruido para FID .....	21
Figura 10. Prueba de Ruido para TCD.....	21
Figura 11. Espectro con detector FID.....	22
Figura 12. Espectro con detector TCD .....	22
Figura 13. Sensibilidad del detector FID en posición MEDIUM .....	23
Figura 14. Espectro del detector TCD	24
Figura 15. Espectro del Detector FID .....	24
Figura 16. Espectro del detector TCD.....	25
Figura 17. Espectro del detector FID.....	25
Figura 18. Espectro del detector TCD.....	26
Figura 19. Espectro del detector FID.....	26

<b>Figura 20. Espectro Final FID.....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 21. Espectro Final TCD .....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 22. Dispersión de datos para el Metano.....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 23. Concentración vs. Área promedio para el Metano.....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 24. Espectro Plenamente Caracterizado.....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 25. Resultados de Calibración- Gas Patrón 1.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 26. Resultados de Calibración- Gas Patrón 2.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 27. Resultados de Calibración- Gas Patrón 3.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 28. Calculo del Poder Calorífico y Gravedad Especifica.....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 29. Programa de control de calidad del proceso de medición .....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 30. Esquema del programa de verificación. ....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 31. Programa de Mantenimiento .....</b>	<b>38</b>

## **LISTA DE ANEXOS**

**ANEXO A. PROPIEDADES DEL GAS NATURAL.**

**ANEXO B. FACTORES QUE INCIDEN EN LA CALIDAD DEL GAS NATURAL.**

**ANEXO C. COMPORTAMIENTO DE LOS DETECTORES CON RESPECTO A  
CADA COMPONENTE PRESENTE EN LA MEZCLA PATRON**

## RESUMEN

**TITULO:** IMPLEMENTACION DE HERRAMIENTAS QUE PERMITAN EL ASEGURAMIENTO METROLOGICO ASOCIADO A TECNICAS DE MUESTREO, ANALISIS Y CALCULO DE PROPIEDADES DEL GAS NATURAL EN LA CORPORACION CDT DE GAS\*

**AUTOR:** Daniel Eduardo Vivas Pimiento.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Aseguramiento Metrológico, Propiedades Gas Natural, Muestreo, Cromatografía de Gases

### DESCRIPCION:

El objetivo de este proyecto es contribuir en el mejoramiento de la confiabilidad de la medición de gas natural en Colombia, desarrollando e implementado herramientas en la Corporación CDT de Gas que permitan proporcionar un programa de aseguramiento metrológico que genere un alto grado de confiabilidad en el proceso desde la toma de muestra en la fuente de gas hasta el análisis composicional y posterior cálculo de las propiedades fisicoquímicas del gas analizado para la compra-venta y la prestación de un servicio destinado al consumidor final de gas.

El Programa de aseguramiento metrológico comienza definiendo los requisitos metrológicos, seguido del diseño el proceso de medición y finaliza con la proposición de mejoras para la optimización del proceso. Para el proceso de medición se cuenta con un Cromatógrafo de Gases, Gases de Referencia, Equipos para muestreo y personal competente necesarios para brindar un aseguramiento del proceso de manera adecuada.

Adicionalmente se desarrollaron los procedimientos para la realización de las técnicas de muestreo utilizadas, calibración del Cromatógrafo de Gases, determinación de periodos de calibración, verificación y métodos de análisis cromatográfico para gases combustibles que contengan  $N_2$ ,  $CO_2$  e hidrocarburos hasta  $C_6+$ , además se implementaron herramientas computacionales para el cálculo de la composición y de las propiedades fisicoquímicas del gas natural.

---

\*Trabajo de Grado

\*\*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Director M.Sc. Crisóstomo Bajaras Ferreira, Codirector Henry Abril Blanco.

## ABSTRACT

**TITLE:** IMPLEMENTATION OF TOOLS THAT ALLOW THE METROLOGICAL ASSESMENT ASSOCIATED WITH SAMPLING TECHNIQUES, ANALYSIS AND CALCULATION OF PROPERTIES OF NATURAL GAS IN CDT GAS CORPORATION.\*

**AUTHOR:** Daniel Eduardo Vivas Pimiento.\*\*

**KEYWORDS:** Metrological Assurance, Gas Natural Properties, Sampling techniques, Gas Chromatography.

### DESCRIPTION:

The objective of this project is to improve the reliability of measurement of natural gas in Colombia, developed and implemented tools for CDT Gas Corporation to provide a metrological assurance that generates a high degree of confidence in the process of sampling from the source of gas until the compositional analysis and subsequent calculation of physicochemical properties of gas analysis for the sale and delivery of a service to consumers.

The program begins by defining metrological assurance of the metrological requirements, followed by the measurement process design and finally with proposing some improvements to the optimization process. For the measurement process which has a gas chromatograph, reference gases, sampling equipment and personnel necessary to provide an assurance of the process adequately.

Also, procedures were developed for conducting the sampling techniques used, calibration of gas chromatograph, identifying periods of calibration, verification and chromatographic analysis methods for combustible gases that containing  $N_2$ ,  $CO_2$  and hydrocarbons up to  $C_6+$ , also implemented tools computer to calculate the composition and physicochemical properties of natural gas.

---

\* Degree Work

\*\*Chemical Engineering School, Physic-Chemistry Faculty, Industrial of Santander University, Director M.Sc. Crisóstomo Bajas Ferreira, Co-director Henry Abril Blanco.

## 1. INTRODUCCION

Como consecuencia de los procesos de obtención así como de los yacimientos utilizados en la producción del Gas Natural que se distribuye en Colombia; la calidad del gas natural varía de acuerdo a la zona geográfica donde se realiza la distribución y consumo del mismo. Es posible observar la falta de homogeneidad de los distintos parámetros evaluados en el gas natural y que impactan directamente en los procesos productivos donde se utiliza. Los principales parámetros de control de calidad son los contenidos de hidrocarburos ligeros, pesados, humedad, gases Inertes, compuestos azufrados y determinación del poder calorífico. Cambios significativos en estos parámetros generan problemas en los procesos tanto del transportador, distribuidor como del consumidor final; ejemplos de problemáticas: congelamiento de válvulas de control, corrosión en líneas, baja eficiencia y desgaste en los equipos utilizados en la generación de energía eléctrica, contaminación ambiental por la generación de subproductos azufre durante combustión, producción de monóxido de carbono en gasodomésticos, desbalances y pérdidas de energía en transporte y distribución de gas, entre otros .

Bajo este escenario es de suma importancia el mantener y asegurar la validez de las mediciones realizadas en la determinación de las concentraciones de los componentes típicos del gas natural. Para lo cual es indispensable ejecutar un conjunto de actividades que permita durante el tiempo, garantizar mediciones confiables. Dentro de las actividades a realizar se encuentran: Calibraciones periódicas de los equipos, verificación de procesos de medición, validación de métodos de muestreo y métodos analíticos, (Para los cuales es requerido el uso de Materiales de Referencia con trazabilidad comprobable), programas de intercomparacion laboratoriales, entre otras actividades, que se agrupan dentro del marco del **Programa de Aseguramiento Metrológico**.

Con el fin de impulsar la calidad en los procesos productivos y la competitividad de los bienes y servicios en los mercados, y teniendo en cuenta el carácter de entidad científica y tecnológica la Corporación CDT de GAS consideró necesario establecer

mecanismos que garanticen una adecuada infraestructura, disponiendo de herramientas orientadas hacia la implementación de procesos de medición acompañados de un aseguramiento metrológico de los equipos de medición utilizados.

Para lograr determinar su composición y cuantificar su contenido energético, se adecuó una facilidad para análisis de la calidad del gas, cuyo trabajo integral consiste en la toma de muestras “in-situ” para luego ser evaluada en el Laboratorio de análisis cromatográfico bajo condiciones controladas, y posteriormente el cálculo de las propiedades termodinámicas del gas natural. Estas Herramientas podrán generar una mejor perspectiva sobre la medición de la composición del gas y aportaran de manera considerable al desarrollo de estrategias para el mejoramiento de la calidad del gas producido en el País.

## **2. IMPORTANCIA DE LA CALIDAD DEL GAS NATURAL EN COLOMBIA**

Dentro de los aspectos más relevantes envueltos con el tema de la calidad del gas natural se encuentran:

### **2.1 Transacciones comerciales**

La calidad del gas natural es el punto de partida a la hora de formalizar un contrato de compra y venta de gas, el cual se lleva a cabo entre un comerciante (Vendedor) quien controla y dispone del gas que se produce y un mayorista (Comprador) quien compra el gas bajo una especificación y tiene la responsabilidad de transportarlo por los gasoductos.

La importancia recae sobre los beneficios o dificultades económicas que se puedan presentar, así como del método empleado para determinar la energía contenida en el gas natural, que al final se convierte en parte integral del negocio de distribución y transmisión, donde se comercializa en términos de energía (BTU-KJ).

Obtener medidas confiables es una exigencia en una organización competitiva porque de esos valores dependen decisiones cuyas consecuencias técnicas y económicas son importantes para el negocio, aumentar la productividad, mejorar el producto, ahorrar energía, automatizar procesos, o diseñar nuevos productos, son actividades que requieren datos extraídos de productos y procesos.

A medida que se avanza en la cadena de hidrocarburos el poder calorífico aumenta, por tanto cualquier error que se cometa en la determinación de la composición causará grandes inexactitudes. Por tal motivo diferentes entidades incluyendo la Corporación CDT de GAS vienen trabajando en el mejoramiento de estas mediciones para la determinación adecuada de las propiedades del gas natural.

### **2.2 Integridad de los gasoductos**

El fuerte incremento de la producción de gas natural en el país ha estimulado el desarrollo de una adecuada infraestructura para transportarlo desde los campos de

extracción hasta las plantas de tratamiento. Este proceso se logra mediante una red de tubería que exige o requiere el más alto nivel de confiabilidad con el fin de garantizar una entrega del producto a los usuarios finales en las máximas condiciones de seguridad.

Las secciones de tuberías de gas natural localizadas cerca de los campos de extracción y hasta el sitio de entrega para distribución, suelen ser mucho más susceptibles al deterioro y a ocurrencia de fallas. Esta situación se debe a la alta concentración de agentes corrosivos que acompañan la corriente o el flujo de gas natural, tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, calcio y tipos de cloruros que promueven el deterioro y afectan la integridad de las tuberías de acero, principalmente por fenómenos de corrosión-erosión, corrosión bajo esfuerzos (Stress Corrosión Cracking, SCC). Por lo tanto es de gran importancia la medición confiable de la concentración de estos componentes corrosivos, para decidir las acciones a tomar que permitan garantizar la integridad del gasoducto. Ver Anexo 2-Factores Metrológicos que Inciden en la Calidad de Gas Natural.

### **2.3 Integridad de los Gasodomésticos**

El alto poder calorífico del gas natural utilizado para la cocción de alimentos y/o para el calentamiento de agua, es otro problema potencial que pueden tener los usuarios del gas natural, si se encuentra fuera de los límites establecidos por la regulación Colombiana, aspecto que denota un potencial peligro para los usuarios que a diario tienen la tarea de atender los hogares y comercios establecidos.

Las normas técnicas colombianas NTC 2832-1 “Gasodomésticos para la cocción de alimentos; la NTC-3531 “Artefactos domésticos que emplean gases combustibles para la producción instantánea de agua caliente y la NTC-5042 “Calentadores tipo acumulador que emplean gas para la producción de agua caliente, denotan claramente que el gas utilizado debe estar dentro de las condiciones de la calidad especificadas en la regulación colombiana y que el diseño de dichos gasodomésticos, no contempla la operación fuera de estos límites.

### **2.4 Regulación nacional.**

Actualmente en Colombia existe regulación emitida por la Comisión de Regulación de Energía y Gas. Para la distribución a los usuarios finales se cuenta con la

Resolución CREG 067 de 1995, en todos los aspectos que tienen que ver con calidad de gas, refiere al Documento CREG 062-2008 y para el sector transporte de gas, se cuenta con la Resolución CREG 071 de 1999 la cual en su capítulo 6 reglamenta y define las características del gas que puede tener acceso a la red de gasoductos nacionales (Para mas información sobre las resoluciones consultar [www.cgeg.gov.co/resolucionesgreg](http://www.cgeg.gov.co/resolucionesgreg)).

Tabla 1. Composición del Gas Natural Transportado en Colombia

<b>ESPECIFICACION</b>	<b>CONTENIDO MAXIMO</b>
<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>2% en vol.</i>
<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>65mg/m<sup>3</sup></i>
<i>H<sub>2</sub>S</i>	<i>23mg/m<sup>3</sup></i>
<i>O<sub>2</sub></i>	<i>0,4% en vol.</i>
<i>S</i>	<i>115 mg/m<sup>3</sup></i>
<i>Poder Calorífico</i>	<i>36 MJ/m<sup>3</sup></i>
<i>Pto. de Rocío</i>	<i>-4°C a 5500 KPa</i>
<i>Partículas Sólidas</i>	<i>22,5 Kg/MMm<sup>3</sup></i>
<i>Partículas Líquidas</i>	<i>100 lt/MMm<sup>3</sup></i>
<i>Otras Consideraciones</i>	<i>Libre de arenas, polvos, aceites, gomas, glicoles</i>

Fuente: Resolución CREG 071 de 1999.

### **3. ASEGURAMIENTO METROLOGICO**

Para la ejecución de los procesos de medición, se analizan los datos extraídos para luego poder validar, regular y corregir parámetros del proceso. La toma de un dato erróneamente puede ocasionar la ejecución de procesos incorrectos o el rechazo de los que cumplen su especificación, el desajuste de procesos productivos, reclamaciones de clientes, riesgos de vidas por ejecución de procesos inadecuados, aumento de costos o pérdidas de imagen y confianza.

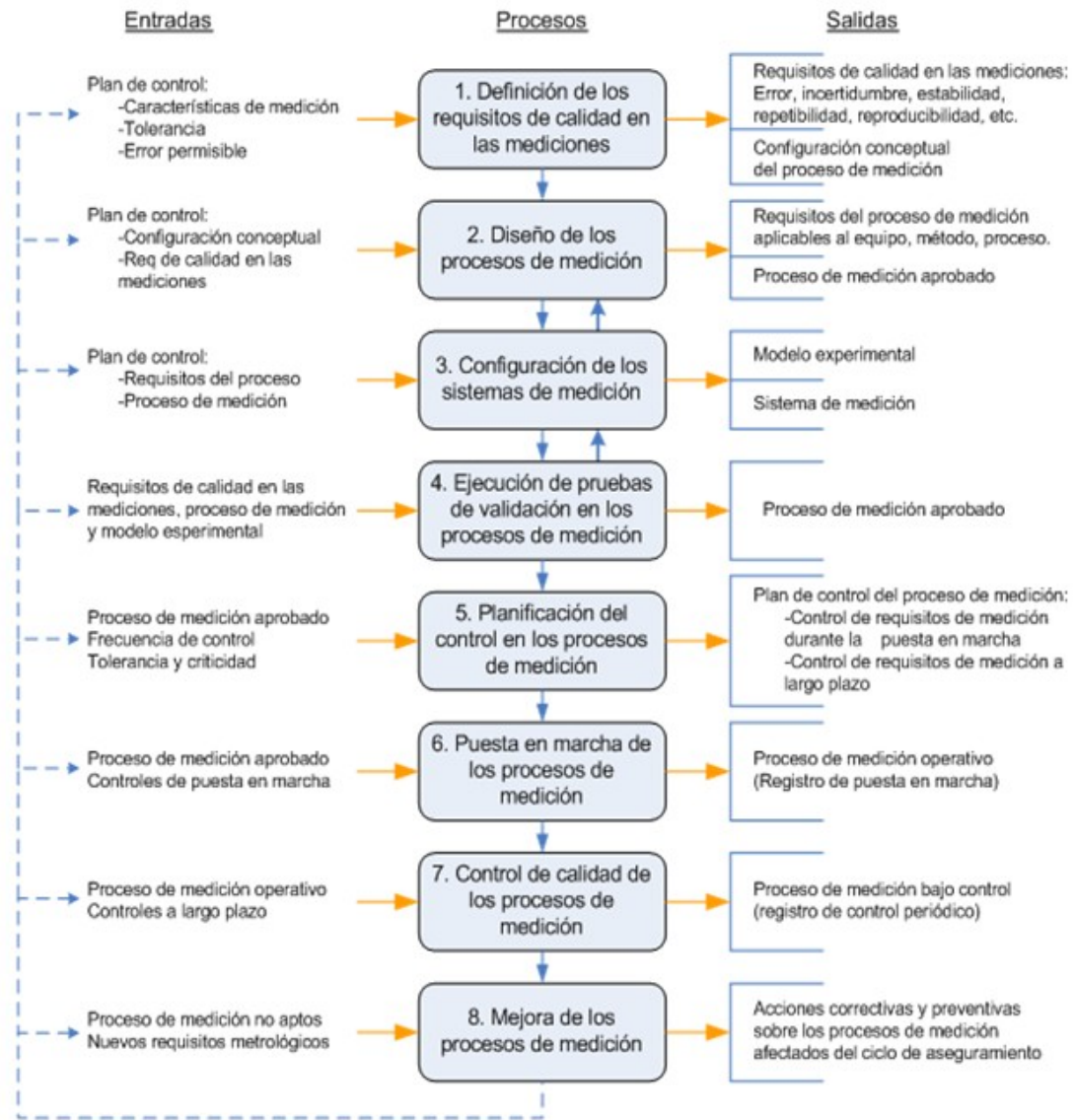
Asegurar un nivel de calidad adecuado de las mediciones es un modo de evitar decisiones erróneas y de reducir las pérdidas económicas derivadas de procesos de medición deficientes o riesgos de vidas humanas. Pero el aseguramiento de las mediciones no es solo un modo de reducir pérdidas por falta de calidad, es también una herramienta de mejora continua, debido a que proporciona un fiel conocimiento de los procesos y del modo en que se obtienen los resultados.

La aparición de documentos como la norma ISO 10012: 2003 muestran un marco de referencia para un sistema de gestión de las mediciones con el objetivo de generar un conjunto de actividades programadas sistemáticamente que garanticen, que los equipos, instrumentos y métodos de medición posean características adecuadas para su uso previsto.

Con el fin de proporcionar un mejoramiento en el proceso de medición de las propiedades del gas natural en la Corporación CDT de GAS, se desarrolló una metodología de acciones a ejecutar, que busca asegurar metrológicamente el proceso desde la toma de muestra del gas en la fuente, incluyendo todo el proceso de medición y posterior cálculo de las propiedades del gas que se está analizando.

EL Modelo para estructurar el Ciclo de Aseguramiento Metrológico se presenta a continuación:

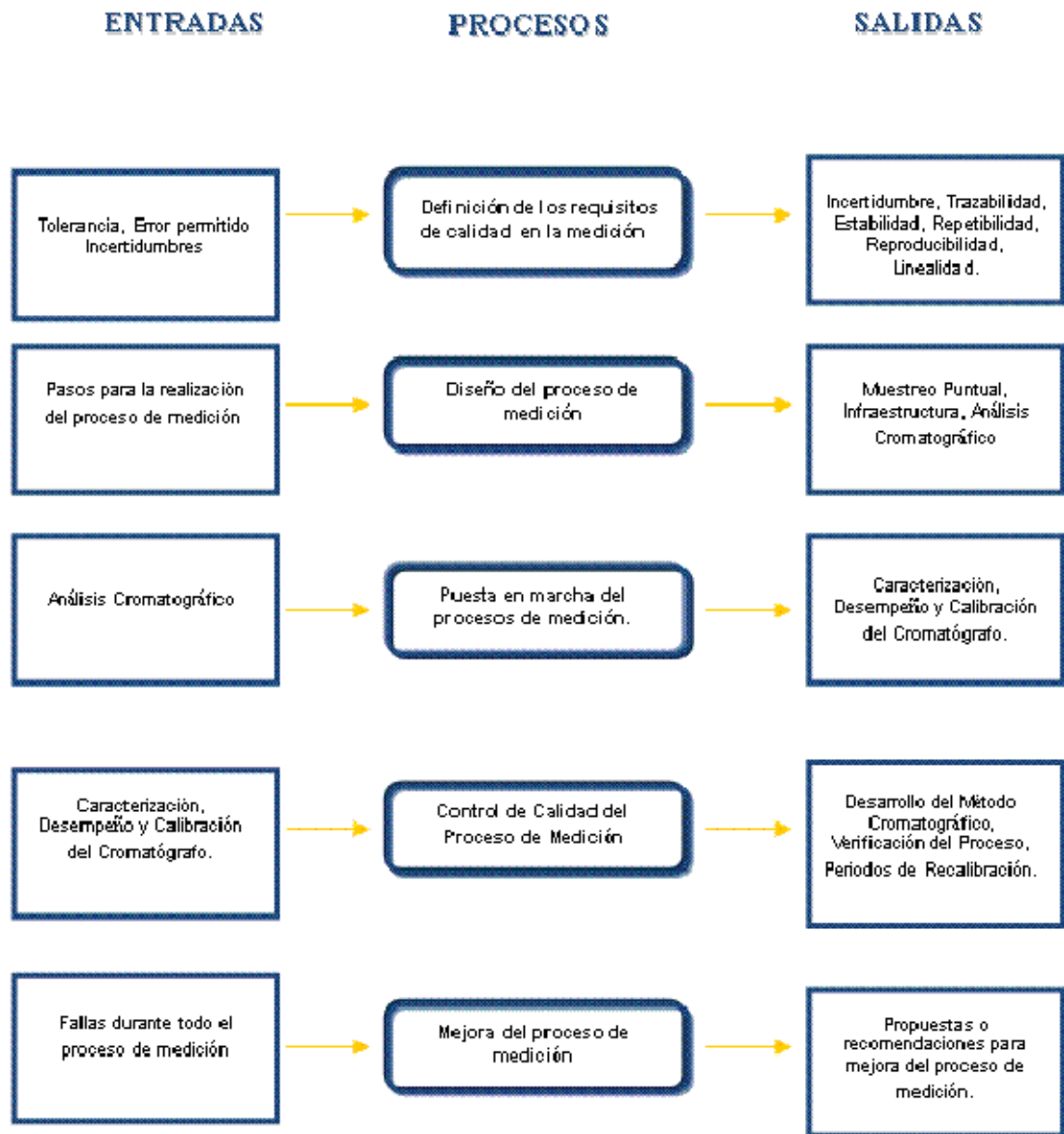
Figura 1. Ciclo de Aseguramiento Metrológico según Norma ISO 10012:2003



Fuente: Norma ISO 10012: 2003.

A partir del modelo descrito anteriormente se estructura el Ciclo de Aseguramiento Metrológico que se llevara a cabo en la Corporación CDT de GAS y se presenta a continuación:

Figura 2. Ciclo de Aseguramiento Metrológico implementado en la Corporación CDT de GAS



Fuente: Autor.

## **4. REQUISITOS METROLÓGICOS PARA EL PROCESO DE MEDICIÓN**

Para realizar la adecuación de la infraestructura que le permita a la Corporación CDT de GAS realizar los estudios de mejoramiento de la confiabilidad en la medición de la composición del gas, y asegurar metrológicamente sus resultados; se utilizaron los requisitos metrológicos mostrados a continuación, como criterios para la selección de los equipos y materiales requeridos.

### **4.1. REQUISITOS METROLÓGICOS PARA SELECCIÓN DE EQUIPOS**

**4.1.1 Gases naturales típicos en Colombia.** Para la determinación de la composición del gas natural, la Corporación requiere de un Cromatógrafo de gas, el cual debe tener la capacidad de realizar el análisis de las concentraciones del gas natural que se puedan presentar en Colombia. Para esto, es necesario:

- La evaluación de la concentración de los diferentes gases que se encuentran en Colombia como suministro a usuarios finales. A partir de esta información y análisis se obtienen los alcances de medición que debe manejar el Cromatógrafo para abarcar los componentes y concentraciones requeridas.
- Que el equipo sea capaz de realizar análisis de componentes que comprometen la integridad del gasoducto y la eficiencia de transporte del gas (tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.).
- Uno de los parámetros más importantes que influyen en el desempeño de equipos y su integridad es la presencia de condensados. Por tanto sea hace necesario para la determinación confiable del punto de rocío del gas natural, ampliar el análisis de los hidrocarburos hasta por lo menos C14+.

Teniendo en cuenta estas necesidades y las composiciones típicas de los gases naturales en Colombia, se concluye que el Cromatógrafo debe ser capaz de analizar los siguientes componentes:

Tabla 2 Capacidad del Cromatógrafo de Gases para análisis composicional.

COMPONENTE	FORMULA	ALCANCE DE DETECCIÓN
Metano	CH <sub>4</sub>	80 – 100 % mol
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,1 – 11,0 % mol
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0 – 4,5 % mol
i-Butano	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0 – 1,2 % mol
N-butano	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0 – 1,2 % mol
I-Pentano	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0 – 0,3 % mol
N-Pentano	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0 – 0,2 % mol
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0 – 0,15 % mol
Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0 - 0,1 % mol
Octanos	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0 - 0,1 % mol
Nonato	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0 - 0,1 % mol
Decano +	C <sub>10</sub> +	0 - 0,1 % mol
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	0 – 5 % mol
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	0,2 – 1,8 % mol
Sulfuro de hidrogeno	H <sub>2</sub> S	0 - 0,2 % mol

Fuente: CDT de GAS

**4.1.2 Las incertidumbres requeridas que deberían estar asociadas a la determinación de las diferentes propiedades termodinámicas.** Teniendo en cuenta que la tendencia internacional es manejar incertidumbres en poder calorífico del orden  $\pm 0,5\%$ , este estudio se enfocó a analizar mediante herramientas computacionales de la Corporación CDT de GAS para la estimación de incertidumbres, las variables que permitieran obtener en sistemas de análisis composicional del gas natural, incertidumbres asociadas a la determinación de propiedades termodinámicas inferiores a 0,5% a condiciones de referencia (14,65 psia-101,0082 KPa y 60°F-15,55°C)., resultantes de combinar la incertidumbre asociada a la determinación de cada componente del gas natural. A partir de este análisis se obtuvo las incertidumbres máximas para cada componente que permiten cumplir con el requerimiento descritos anteriormente.

**4.1.3 El numero de gas patrones a utilizar.** Durante una simple calibración de un Cromatógrafo que corresponde al procedimiento con un gas de referencia, el resultado es la obtención del factor de respuesta (la razón entre la concentración del gas patrón y la respuesta del instrumento para un componente en particular).

En este proceso se asume que la función del factor de respuesta es lineal y pasa por el origen. Pero el comportamiento real del instrumento no es una relación perfectamente lineal por lo tanto es necesario realizar la calibración con varios puntos de calibración (es decir, varios gases patrón) que permitan identificar el comportamiento del instrumento, establecer su linealidad y de esta forma configurar el factor de respuesta más adecuado.

Basado en este fenómeno y siguiendo los lineamientos llevados a cabo internacionalmente (normas GPA y API), se decidió adquirir tres gas patrones que permiten identificar claramente la linealidad de los detectores para cada componente del gas.

## **4.2. SELECCIÓN DE EQUIPOS Y MATERIALES**

Teniendo en cuenta los requerimientos anteriormente mencionados y las composiciones típicas de los gases naturales en Colombia, se concluye que se requiere:

**4.2.1. Cromatógrafo de Gases.** Un Cromatógrafo que posea las siguientes características:

- ✓ **Las columnas de separación** De acuerdo con los diferentes componentes que se deben analizar del gas natural, el Cromatógrafo consta de dos columnas empacadas y una columna capilar que permitirán realizar la separación de los componentes, así:
  - Columna empacada tipo “MoleSieve” que permite separar completamente H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO.
  - Columna empacada tipo “Hayesep D” que permite separa los hidrocarburos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub>.

- Columna capilar MXT-1 que permite separar hidrocarburos hasta C<sub>20+</sub>.
- ✓ **Detectores de Gases.** La cuantificación cada uno de los componentes constituyentes del gas a analizar, se realizará mediante la instalación de los siguientes detectores en el Cromatógrafo:
  - **TCD** (Thermal Conductivity Detector). Detector universal con sensibilidad: 200 ppm, que permitirá principalmente analizar los siguientes componentes: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>.
  - **FID** (Flame Ionization Detector). Utilizado para la cuantificación de hidrocarburos con límites de detección muy bajos (hasta 1 ppm), que permitirá determinar los componentes C<sub>1</sub> hasta C<sub>20+</sub>.
  - **FPD** (Flame Photometric Detector). Seleccionado porque tiene la capacidad de detectar compuestos de sulfuro como H<sub>2</sub>S o SO<sub>2</sub> por debajo de 200 ppm y compuestos fosforados por debajo de 10 ppm.
- ✓ **El sistema de inyección de gas** El sistema adecuado para inyección de gas en análisis de gas natural, es utilizar válvula de muestreo de gas. Una configuración común es la válvula de 6 puertos. Esta opera en dos posiciones: La primera de llenado del loop de muestra y la segunda para la inyección de la muestra.

Para la configuración del Cromatógrafo a manejar, se utiliza una válvula de 10 puertos porque provee mayor flexibilidad para los análisis de gases. Algunas de las configuraciones que se pueden obtener con esta válvula son; inyección simple, inyección y backflush, precolumna de backflush para venteo, columna de secuencia reversa, circuito de inyección alternativo y circuito doble – columna dual.

Tabla 3. Configuración del Cromatógrafo Seleccionado.

Marca del cromatógrafo	SRI GC	Modelo	Multiple Gas analyzer # 2 + sulfur GC system
Nombre	Cantidad	Descripción	Observaciones
Detectores	4	TCD	detector universal
		FID	Solo hidrocarburos
		FID/FPD	compuestos de sulfuro, de fosforo e hidrocarburos
Columnas	3	empacada	Molecular Sieve, Longitud: 6 pies, Diametro: 1/8 pulgada
		empacada	Silica Gel, Longitud: 6 pies, Diametro: 1/8 pulgada
		Capilar	tipo MXT, Longitud: 60 metros, Diametro: 0,53 mm
Valvula para muestreo de gas	1	valvula electrica	valvula de 10 puertas que opera electronicamente con el sistema de adquisición de datos
Hornos	2	Para vavula termostada	Permite ser ajustada desde temperatura ambiente hasta 175°C
		Para columnas	Configurado para controlar automaticamente la temperatura a 400°C ± 0,1°C

Fuente: CDT de GAS

**4.2.2 Gases de referencia.** A partir de los requerimientos de nivel de confianza de la mediciones (incertidumbre de la medición) mencionados anteriormente y teniendo en cuenta la capacidad que poseen los proveedores de materiales de referencia, se reportan a continuación las especificaciones de los gases de referencia que permiten evaluar la linealidad de los detectores, y permiten obtener las incertidumbres asociadas a las propiedades termodinámicas esperadas.

Tabla 4. Características de los Gases Patrones requeridos.

	Concentración %mol	Incertidumbre %mol		Concentración %mol	Incertidumbre %mol		Concentración %mol	Incertidumbre %mol
<b>N<sub>2</sub></b> NITROGENO	0,65	0,02	<b>N<sub>2</sub></b> NITROGENO	0,553	0,018	<b>N<sub>2</sub></b> NITROGENO	0,683	0,022
<b>CO<sub>2</sub></b> DIOXIDO C	2,539	0,08	<b>CO<sub>2</sub></b> DIOXIDO C	1,75	0,055	<b>CO<sub>2</sub></b> DIOXIDO C	0,023	0,0007
<b>CH<sub>4</sub></b> METANO	95,949	0,13	<b>CH<sub>4</sub></b> METANO	83,128	0,112	<b>CH<sub>4</sub></b> METANO	92,636	0,12
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> ETANO	0,711	0,009	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> ETANO	9,764	0,1	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b> ETANO	4,092	0,04
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b> PROPANO	0,032	0,0007	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b> PROPANO	3,597	0,07	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b> PROPANO	1,508	0,027
<b>i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> I-BUTANO	0,044	0,0014	<b>i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> I-BUTANO	0,509	0,016	<b>i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> I-BUTANO	0,328	0,011
<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> N-BUTANO	0,01	0,0012	<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> N-BUTANO	0,527	0,042	<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> N-BUTANO	0,477	0,036
<b>i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> I-PENTANO	0,008	0,0012	<b>i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> I-PENTANO	0,097	0,015	<b>i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> I-PENTANO	0,147	0,024
<b>n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> N-PENTANO	0,003	0,0006	<b>n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> N-PENTANO	0,057	0,009	<b>n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b> N-PENTANO	0,091	0,015
	0,054	0,016	<b>C<sub>6</sub>+</b>	0,017	0,005	<b>C<sub>6</sub>+</b>	0,016	0,005

Fuente: CDT de GAS

**4.2.3 Montaje del Laboratorio de Cromatografía** El montaje del laboratorio de cromatografía en el laboratorio de la Corporación CDT de GAS se puede observar en la siguiente figura:

Figura 3. Montaje del Laboratorio de Cromatografía de Gases de Corporación CDT de GAS



Fuente: CDT de GAS

Con el objeto de disminuir costos de instalación y operación, y un óptimo desempeño del análisis cromatográfico, el diseño se realizó basándose en las siguientes características (ver Figura 4 y Figura 5):

- La instalación está configurada de forma tal, que posee las menores distancias posibles de líneas de transporte de los gases patrones y gas de arrastre, permitiendo así, disminuir pérdida de volumen de estos gases contenida en la línea, y la disminución de pérdidas de presión, antes de llegar al Cromatógrafo.
- La configuración de la instalación esta dispuesta, de forma tal, que la purga de la línea de transporte de gas patrón y gas muestra, se realiza mediante inyección de gas helio, debido a que el gas helio tiene menor costo asociado.

La presión de los gases patrones será manejada mediante una válvula de 3 vías tres posiciones y un mismo regulador de presión, permitiendo así, disminuir los

costos asociados, por la instalación de un sistema de regulación para cada cilindro con gas patrón.

Figura 4. Infraestructura Física del Laboratorio de Cromatografía de Gases.



Fuente: CDT de GAS

Figura 5. Detalle configuración de las Líneas de Transporte de gases Patrón y Gases Consumibles.



Fuente: CDT de GAS

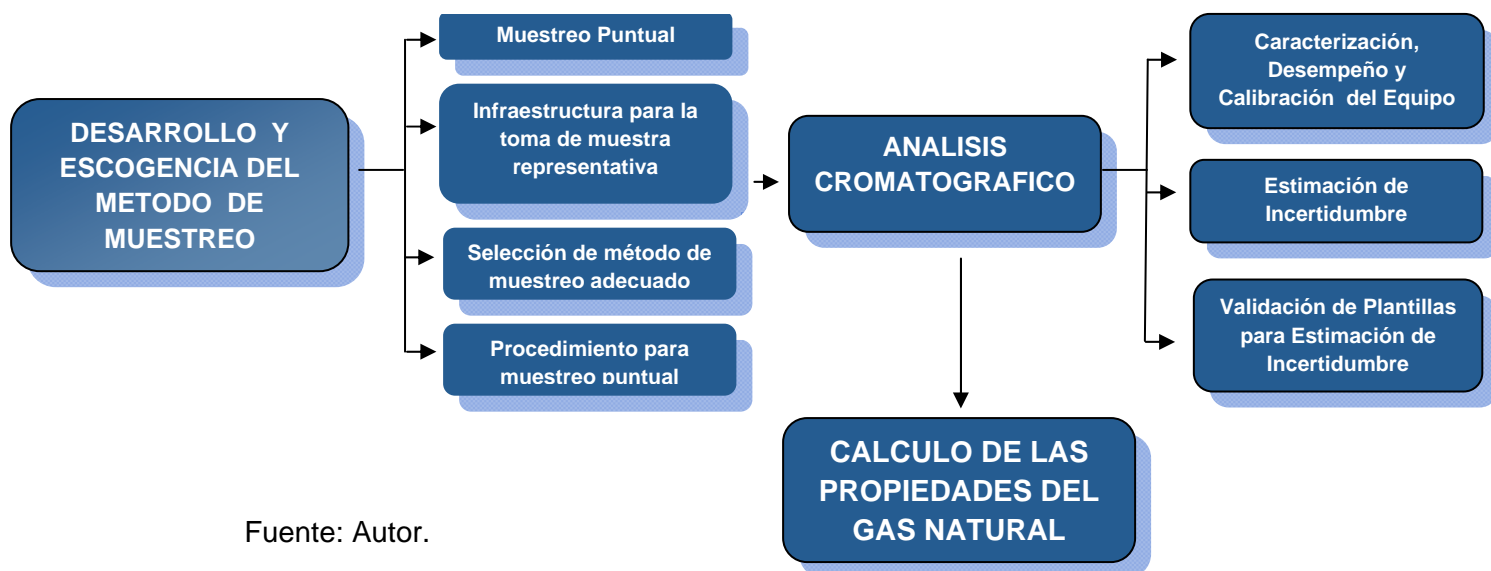
## 5. DISEÑO DEL PROCESO DE MEDICIÓN

Para determinar la composición del gas natural, se utiliza un método ampliamente usado a nivel mundial, el cual se fundamenta en un *Cromatógrafo de Gases* que separa, identifica y cuantifica todos los componentes que hacen parte de la mezcla gaseosa, con incertidumbres asociada, relativamente bajas, si se controlan adecuadamente.

Para un buen análisis de la composición de gas natural no solo es necesario que el equipo, que para este caso es un Cromatógrafo de Gases, este adecuadamente calibrado y verificado; en la práctica es un proceso de varios pasos en donde el primero, el muestreo afecta casi el 50% del resultado final.

La metodología que se llevará a cabo para el diseño del proceso de medición se detalla a continuación:

Figura 6. Metodología para el Diseño del Proceso de Medición.



Fuente: Autor.

## 5.1 Muestreo puntual de gas natural

El muestreo es el proceso mediante el cual se toma una cantidad representativa de fluido de una corriente de gas que va pasando por el sitio donde se realiza el procedimiento de modo que pueda ser analizada posteriormente en el laboratorio mediante la técnica de Cromatografía de gases. Es uno de los procedimientos más importantes en el aseguramiento metrológico, de él depende en gran medida la correcta medición de sus propiedades. Siempre es necesaria una toma de muestra que sea representativa es decir que tenga las mismas características de la fuente de muestreo, además de una adecuada instalación de los equipos y del operador que lo realice, independiente del método que se utilice.

Debido a las condiciones en que es transportado el gas natural se tienen en cuenta dos importantes requerimientos; que haya o no presencia de condensados. Dentro de estos grupos se encuentran 7 procedimientos que buscan generar soluciones para el mejoramiento de la medición de gas en Colombia. Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado se enuncian las diferentes técnicas para la realización del muestreo puntual de gas natural:

Figura 7. Métodos de Muestreo Puntual

1. Purga a velocidad controlada
2. Purga de llevado y vaciado
3. Método de recipiente evacuado
4. Método de Presión Reducida
5. Método de desplazamiento de agua
6. Método de desplazamiento de glicol
7. Método de globo de helio

## **5.2 Infraestructura para la toma de muestra representativa.**

Es muy importante para el proceso de aseguramiento metrológico, las condiciones en las que la muestra llega al laboratorio (que su composición no cambie), pues de ellas depende la exitosa medición y posteriormente la entrega de resultados.

De acuerdo al método se deben tener unas condiciones y características especiales en los equipos para su correcta utilización. Ver Manual Cromatógrafo de Gases, Infraestructura para la toma de muestra representativa-Corporación CDT de Gas, Km 2 Vía Refugio, Sede UIS, Guatiguará, Piedecuesta.

## **5.3 Selección del método de muestreo adecuado**

Como se mencionó anteriormente existen 7 técnicas de muestreo las cuales cada una depende de unas características especiales que necesariamente tiene que cumplirse para garantizar que la muestra sea representativa:

- La selección del procedimiento de muestreo depende de la composición, de las condiciones de temperatura y presión de la muestra y del equipo disponible.
- El muestreo 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.
- Independiente del método de muestreo que se vaya a utilizar en cada caso, previo a la instalación del equipo, se debe hacer una purga del punto de muestreo, con el objeto de eliminar cualquier material que se encuentre acumulado tanto en el muestreador como en la línea de Gas.
- Si la naturaleza del gas es completamente desconocida, se debe asumir que el gas a muestrear es rico. Igualmente, esto aplica si el gas es de composición desconocida y su presión es mayor de 400 psig. (2757,903KPa).
- En lo posible el muestreo de un fluido en dos fases debe ser evitado, debido a la dificultad de tomar una muestra que sea representativa de la corriente de proceso. En caso de presentarse esta situación se deben utilizar probadores de

tipo isocinético<sup>2</sup>, que aseguren que la velocidad de muestreo sea igual a la velocidad de la corriente de proceso.

En el Manual de Cromatógrafo de Gases, Procedimiento para muestreo de Gas Natural de la Corporación CDT de GAS, se detallan las técnicas de muestreo teniendo en cuenta presencia de condensados, determinación de Nitrógeno, presencia de H<sub>2</sub>S, existencia de hidrocarburos pesados y tipo de gas muestreado (rico o pobre).

#### **5.4 Procedimientos para Muestreo Puntual**

Conocidas las condiciones de la fuente de gas que se va muestrear, y teniendo la información descrita en el Procedimiento para muestreo de Gas Natural de la Corporación CDT de GAS, se debe escoger el método que mejor se acomode dichas condiciones y seguir el procedimiento para la obtención de la muestra representativa. Para conocer los procedimientos de muestreo ver Manual Cromatógrafo de Gases, PTE-CRO 001 hasta PTE-CRO 007, Corporación CDT de GAS, Km 2 Vía Refugio, Sede UIS, Guatiguará, Piedecuesta

Después de haber realizado el muestreo, se procede al envío de la muestra al Laboratorio de Cromatografía de la Corporación con el objetivo de realizar el respectivo análisis y posterior cuantificación de las propiedades del gas. Para este proceso los cilindros deben estar protegidos en algún contenedor hermético para evitar cambios en la temperatura que puedan crear condensados en la muestra además de cumplir con regulaciones de la Comisión Reguladora de Energía y Gas.

#### **5.5 Método Cromatográfico**

El Método Cromatográfico consiste de un volumen fijo de muestra en fase gaseosa que es tomado en una sección tubular o "loop" del sistema de inyección de muestra, e introducido por el gas de arrastre dentro de las columnas Cromatográficas (Molecular Sieve y Hayesep). Los componentes a ser determinados son físicamente separados por las columnas y comparados con los datos de las tres mezclas de referencia, obtenidos bajo las mismas condiciones de análisis. Para mayor información Ver PTO 015- Procedimiento Técnico para la Operación del

---

<sup>2</sup> Tipo de muestreador que se utiliza para medir la temperatura de gases de chimenea.

Cromatógrafo de Gases- Corporación CDT de GAS, Km. 2 Vía refugio Sede UIS Guatiguará Piedecuesta.

Este método permite detectar contaminaciones de aire las cuales se introducen durante la manipulación de la muestra, bien sea al momento de la toma en campo o en la inyección. Una falla en la detección de contaminación con aire produce resultados erróneos en el análisis y posteriormente en el cálculo de las Propiedades del gas.

Es necesario conocer las características y comportamiento del equipo con el objeto de realizar ajustes que permitan la optimización del Método Cromatográfico.

**5.5.1 Caracterización y Desempeño del equipo** La caracterización es el procedimiento mediante el cual se ejecutan pruebas con el fin de establecer el comportamiento del equipo, identificando las variables que afectan el óptimo rendimiento del mismo.

Temperatura (Horno, Columnas, Detectores, Válvula de Inyección, Gases de Referencia), Presión (Gas Carrier, Hidrogeno, Puerto de Inyección, Aire), Tiempo de Inyección, Cantidad de Muestra Inyectada, Selectividad y Sensibilidad de los Detectores, afectan el desempeño del equipo y la puesta a punto del método para el análisis de gas natural. Variando los anteriores parámetros, y analizando la respuesta del método, se identifico las mejores condiciones para realizar este análisis y de esta forma implementarlo en los siguientes análisis.

Para el procedimiento de caracterización se tuvieron en cuenta diferentes factores, desde el previo conocimiento y funcionamiento del equipo hasta el comportamiento y desempeño a los cambios metodológicos durante la optimización del método cromatográfico.

Inicialmente se partió de la configuración dada por el fabricante, Temperatura (Columnas, Horno, Detectores) Presión o flujo (Gas de arrastre, Hidrogeno, Gas de muestra) establecidas en el equipo para la obtención del método cromatográfico.

El primer paso fue la realización de *pruebas de ruido*, con el objeto de conocer el comportamiento de los detectores con respecto a la señal de salida en ausencia de

la muestra, y establecer una línea base para el programa de mantenimiento del equipo. Este análisis permite evaluar posibles afecciones de condiciones externas como vibraciones, ruido, contaminaciones, fugas entre otras en la respuesta del equipo.

Figura 8. Prueba de Ruido para FPD

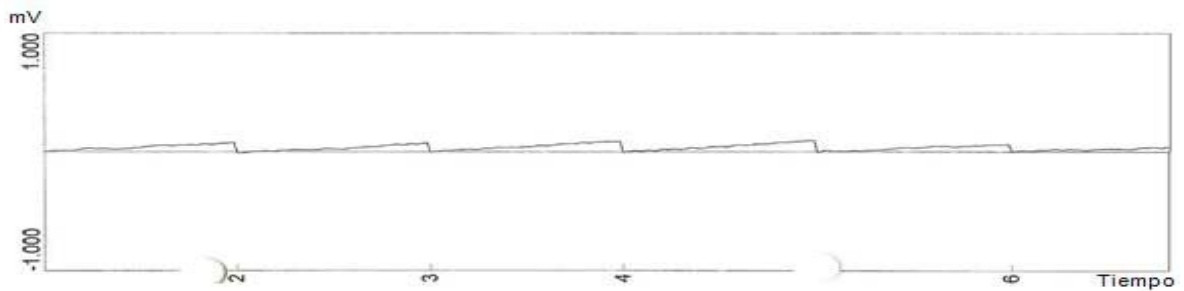


Figura 9. Prueba de Ruido para FID

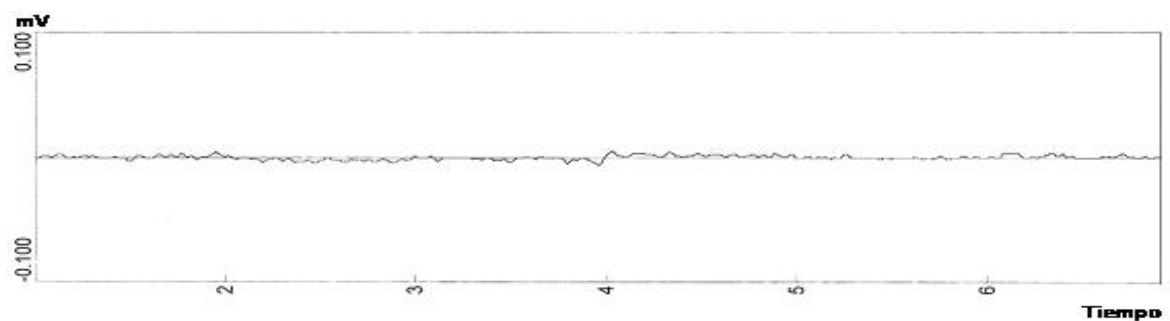
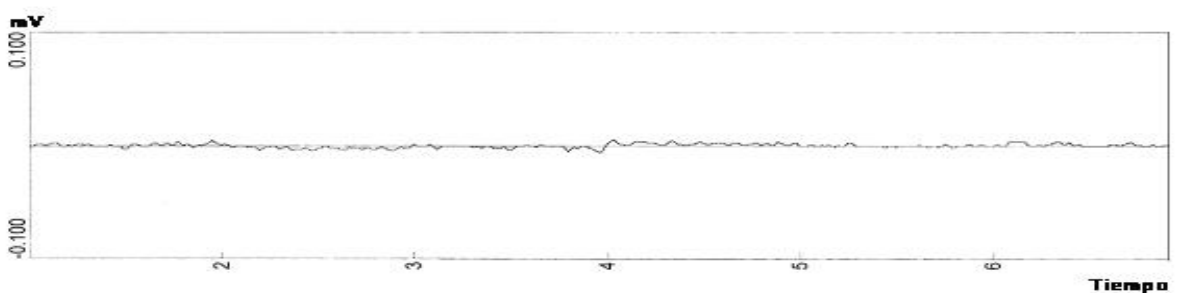


Figura 10. Prueba de Ruido para TCD.



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Después de realizadas las pruebas de ruido se encontró que los resultados fueron acertados y la señal de los detectores coincidía con las pruebas elaboradas por el fabricante, con lo cual se concluyó que el equipo no es afectado considerablemente por fuentes externas a su configuración.

Posteriormente, se realizaron corridas Isotérmicas (a 60 °C, sugeridas por el fabricante) para cada detector (TCD y FID), pasando la muestra por las columnas empacadas (Mole Sieve y Hayesep). Se varió el tiempo de cada corrida, con el objeto de conocer el comportamiento del Cromatógrafo (velocidad de respuesta de los detectores, tiempos de retención del estándar conocido, y cantidad de picos detectados para cada columna).

Se evidenciaron resultados importantes; el detector FID mostró un espectro con picos cuadrados; la señal de respuesta alejada de la línea base (bien sea para arriba o abajo) en el cromatograma, mientras el detector TCD no elucidaba la cantidad suficiente de picos.

Figura 11. Espectro con detector FID

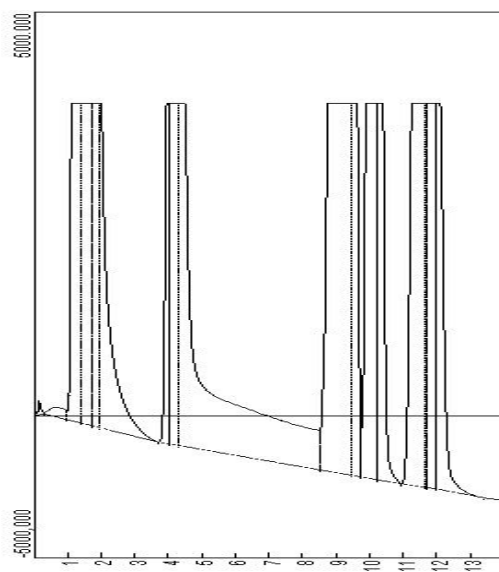
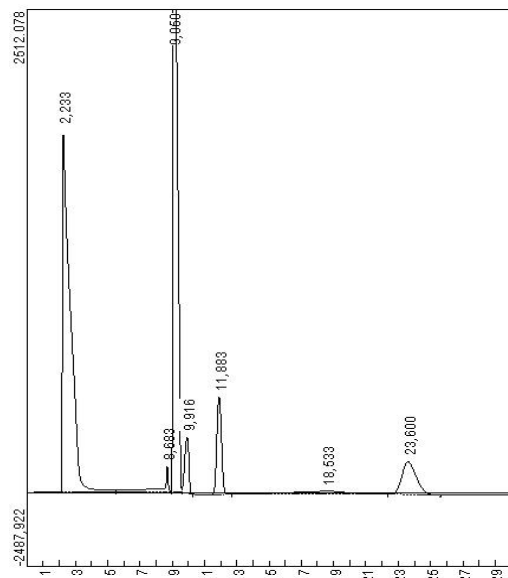


Figura 12. Espectro con detector TCD



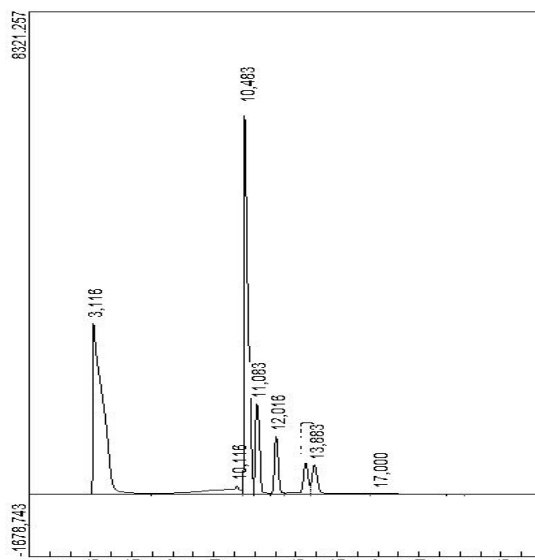
Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Debido a que el espectro cuadrado proporcionado por el FID podría describir una concentración excesiva de muestra, se procedió a disminuir la cantidad de presión o flujo de muestra inyectada al equipo, porque posiblemente los detectores no alcanzaban a diferenciar los picos correctamente. Sin embargo después de 3 pruebas donde se redujo la presión de la línea de muestra (de 40 a 5psi), se encontraron los mismos resultados en cuanto a la forma y cantidad de picos encontrados. El detector TCD reportó picos definidos y resueltos, lo cual fue un

parámetro para descartar la concentración de la muestra como factor directamente influyente en la resolución de la señal.

Seguidamente se modificó la sensibilidad del detector FID que se encontraba en posición ALTO por una de menor sensibilidad (MEDIUM). Se observó consecuentemente el cambio en la señal de salida del equipo, afianzando la resolución de los picos.

Figura 13. Sensibilidad del detector FID en posición MEDIUM



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Después de varias pruebas se optimizó la resolución de los picos del detector FID, concluyendo que la sensibilidad fijada al detector en principio no fue la adecuada para la escala de detección en la que se realizaron las corridas. Otro parámetro importante es la Naturaleza del detector, ya que este es afectado por el flujo de masa que pasa a través de él y no por la concentración de la muestra inyectada.

Una vez fijada la sensibilidad de los detectores, se dio inicio a la programación de temperatura del horno para elucidar los componentes presentes en el estándar de referencia.

Tomando como referencia la literatura, naturaleza de las columnas, recomendaciones del fabricante para la determinación de los componentes

presentes en una mezcla de gas Natural y siguiendo el orden de Elución se ensayó con la siguiente programación de temperatura:

Tabla 5. Orden de Elución de los Componentes presentes en el Gas de Referencia.

Componente	Nitrógeno	Metano	Dioxido de Carbono	Etano	Propano	Iso-Butano	n-Butano	Iso-Pentano	n-Pentano	Hexano
Tiempos(min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Fuente: Manual Operación Gas Analyzer#2+Sulfuros

Tabla 6. Temperatura de Prueba 1 del método cromatográfico.

Init.Temp	Hold	Ramp	Final.Temp
40°C	5min	10,00	150°C
150°C	15min	0,000	150°C

Fuente: Autor.

Figura 14. Espectro del detector TCD

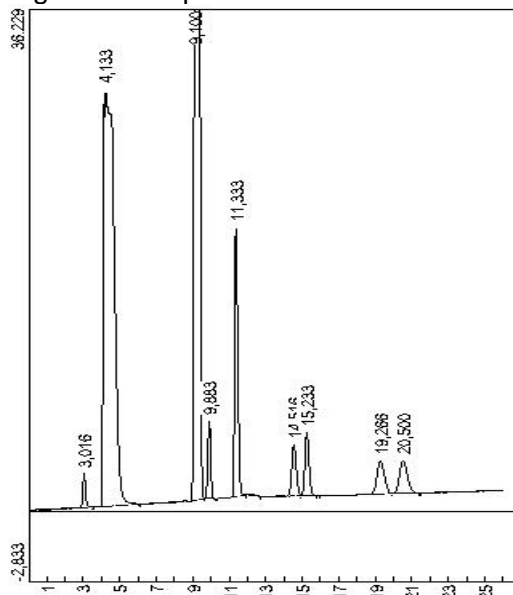
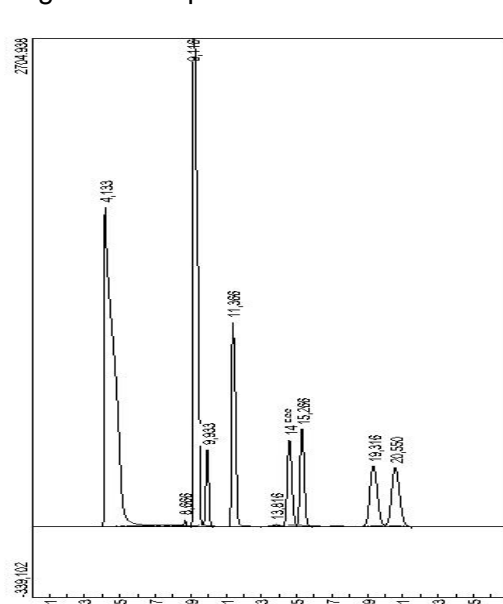


Figura 15. Espectro del Detector FID



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

El Nitrógeno y el Metano eluyen a una temperatura baja comparada con los demás componentes, mientras que en la medida en que crece la cadena carbonada la temperatura de ebullición de los hidrocarburos va aumentando, visto de esta manera es necesario intentar diferentes programaciones hasta encontrar la optima de trabajo es decir aquella programación de temperatura que permitiera dilucidar completamente el espectro (picos completo, separados y con forma aceptable) por lo tanto se programó la temperatura de la siguiente manera:

Tabla 7. Temperatura de prueba 2 del método cromatográfico.

Init.Temp	Hold	Ramp	Final.Temp
40°C	5min	10,00	200°C
200°C	15min	0,000	200°C

Fuente: Autor.

Figura 16. Espectro del detector TCD

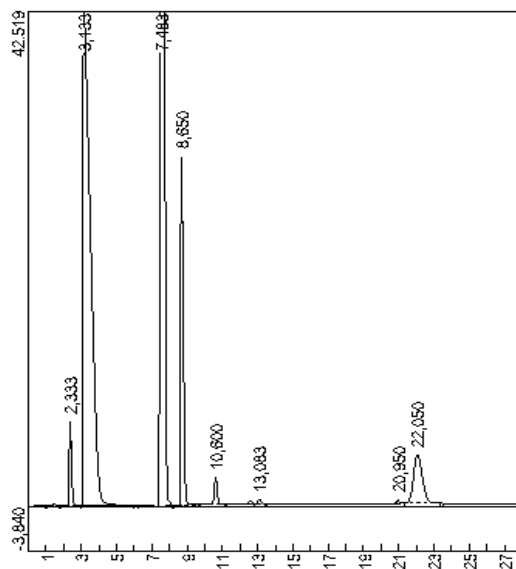
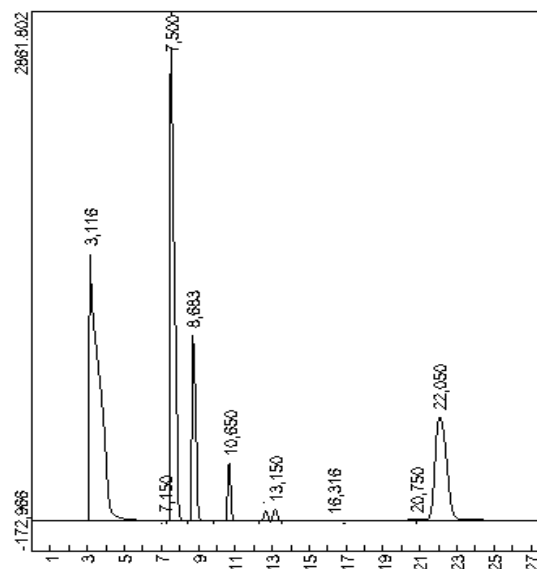


Figura 17. Espectro del detector FID



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Debido a que las corridas siempre se realizaban pasando la muestra por ambas columnas empacadas (columna Molecular Sieve separa solo Nitrogeno y Metano y la columna Hayesep separa CO<sub>2</sub> e Hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) se debe tener en cuenta el tiempo para cada columna, el tiempo de duración en el régimen isotérmico y la rampa a la cual debe cambiar.

Como los hidrocarburos del C<sub>2</sub> al C<sub>6</sub> requieren mayores temperaturas para eluir comparados con el metano y el nitrógeno, se comenzó la programación del método con una baja temperatura para dilucidar el Metano y el Nitrógeno, seguido de rampas (10°C/min.) e isoterms hasta alcanzar la máxima temperatura (220 °C que es la temperatura a la que eluye el hexano). Así se aseguró que cada componte eluyera y no se retendría en las columnas.

Tabla 8. Temperatura ajustada final del método

Init.Temp	Hold	Ramp	Final.Temp
40°C	3min	10,00	215°C
215°C	15min	0,000	215°C

Fuente: Autor.

Figura 18. Espectro del detector TCD

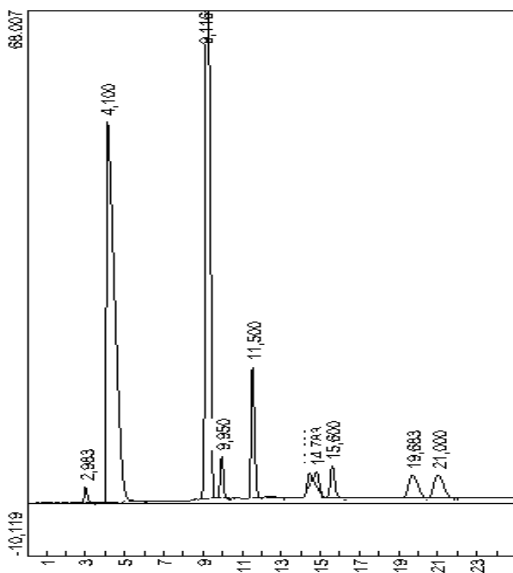
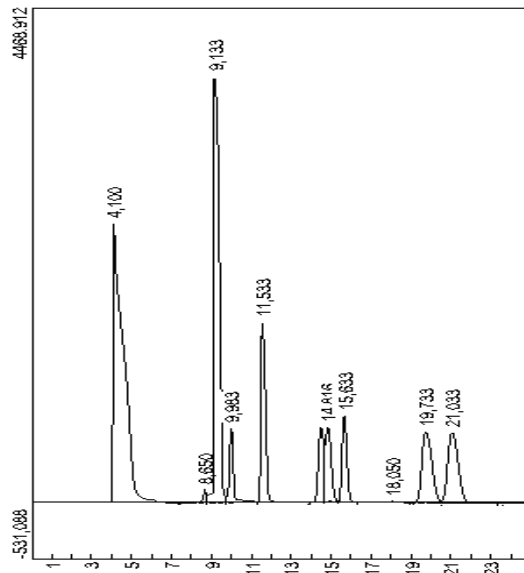


Figura 19. Espectro del detector FID



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Sin embargo después de varias pruebas se presentaron los mismos resultados, por lo tanto se trabajó en la eliminación de cualquier variable que pudiera estar afectando el desempeño del equipo y los resultados esperados; la temperatura del horno no se descartó totalmente pues al realizar varias pruebas, se obtuvieron resultados similares en cuanto a la cantidad de picos resueltos en el cromatograma.

A continuación se revisaron entonces todas la conexiones del equipo y la red que se conecta con los cilindros (Hidrogeno, Helio, Estándar conocido, trampas en las líneas), al igual que algunas partes internas del equipo (columnas, detectores, condiciones de flujo o presión, Loop de muestreo, etc.)

Durante la revisión se limpio el detector FID con etanol creyendo que pudiera estar sucio con monóxido de carbono producido durante las corridas con este detector. Con el Loop de muestreo se hizo algo parecido, simplemente se subió la

temperatura de la válvula y se dejó pasar helio durante casi 30 minutos para limpiar cualquier traza remanente posible, consecutivamente se realizó una corrida de 4 horas sin inyección de muestra, solo con gas Carrier para eliminar posibles contaminaciones en las columnas.

Descartadas estas variables se pensó en la trampa ubicada en la línea que comunica el cilindro de muestra con el equipo, pues aunque se trataba de una trampa de humedad esta podría estar absorbiendo algunos de los componentes hidrocarburos de la muestra y no permitía dilucidar completamente el espectro. Ejecutado esta decisión se procedió a la realización de una corrida teniendo en cuenta la programación de temperatura establecida.

Los resultados fueron bastante satisfactorios, es decir se dilucidaron todos los picos presentes en el patrón, además de encontrarse separados y con forma aceptable.

Figura 20. Espectro Final FID

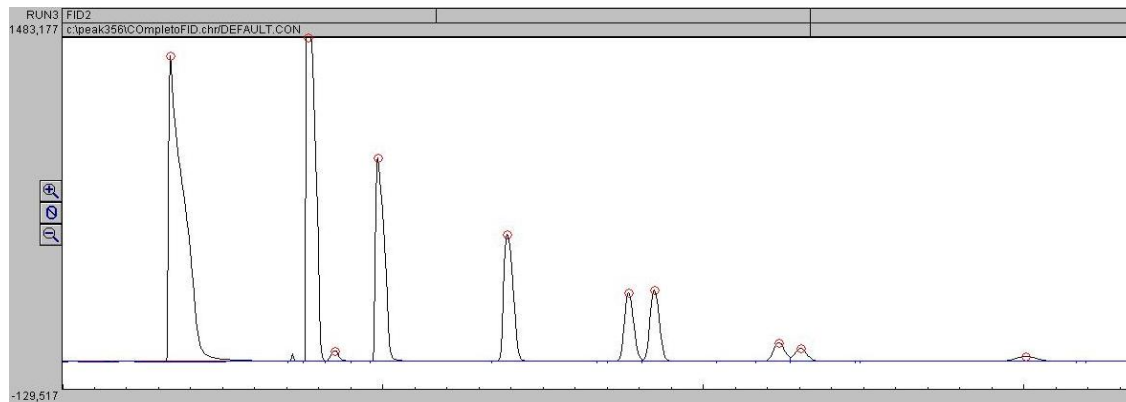
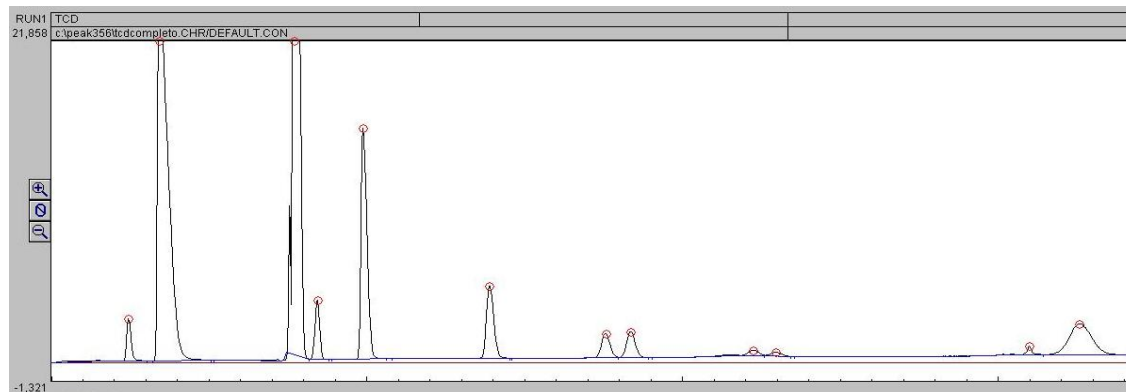


Figura 21. Espectro Final TCD



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Conociendo estas características en el equipo (Cromatógrafo) se puede establecer una comparación con los requerimientos metrológicos (cliente, organismos especializados) y a su vez determinar el mejor desempeño mediante los procedimientos de calibración y verificación en el equipo.

### **5.5.2 Factores que inciden en la Calibración del Cromatógrafo de Gases.**

Después de caracterizado el equipo, el procedimiento a seguir es calibrar el equipo buscando siempre obtener las condiciones de Repetibilidad del proceso, para que los resultados sean totalmente confiables.

El componente de mayor Interés para la calibración y posterior estimación de incertidumbre es el Metano, pues este es que más contribuye en el cálculo del poder calorífico y demás propiedades del gas natural, por lo tanto, con él se debe tener más cuidado a la hora de realizar las pruebas de calibración y los resultados deben tener una muy baja dispersión entre cada corrida (Incertidumbre de 0,3% con una confiabilidad aproximada del 95%).

Partiendo del método cromatográfico previamente establecido con estándar conocido se realizaron varias corridas (cinco para cada estándar) donde se tabularon los datos y se obtuvo una grafica para conocer la dispersión de los datos con respecto al área de cada componente.

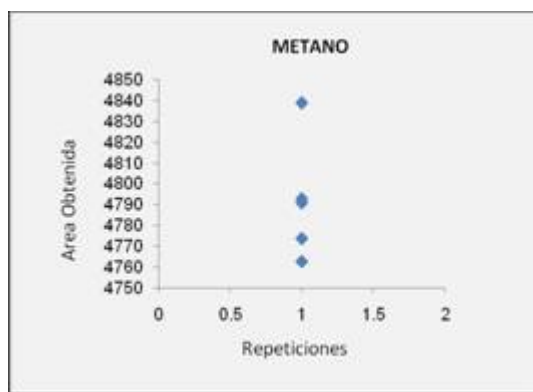
En primera medida y después de realizadas las 5 corridas con cada uno de los gases de referencia se concluyó que la primera corrida tiene una alta desviación con respecto a los demás, aumentando por lo tanto el valor de desviación estándar y por consiguiente la incertidumbre asociada. Esto es debido a que en la primera corrida se puede presentar remanente de una muestra anterior en el Loop de muestreo o en las columnas. A partir de este análisis se concluyo que la primera corrida se debe descartar para la cuantificación de los componentes.

Como segunda medida se controló la presión en la línea de inyección. Durante los primeros análisis cromatográfico se controlaba la presión manométrica de inyección, dentro del rango  $27 \pm 0,5$  psig, con lo que se obtenía una desviación estándar del orden del 1% relativo al área, resultando inadecuado si se compara con los requisitos establecidos ( $<0,3\%$  relativa al área). Esto se debe a que la presión de inyección es proporcional al área reportada en el cromatograma. Por lo tanto fue

necesario controlar la presión de inyección dentro del rango  $27 \pm 0,02$  psig durante la calibración, y se obtuvo una desviación estándar de 0,15% relativa al área. El control de presión se obtuvo mediante la implementación de un sistema de regulación con doble etapa, y una válvula de aguja de ajuste fino. Asociado a este montaje un sistema de medición de presión de alcance de medición de 0-30 psig, clase 0,05.

Para un caso particular por ejemplo el Metano, la grafica de dispersión de datos obtenidos después de 5 repeticiones se comportó de la siguiente manera:

Figura 22. Dispersión de datos para el Metano.



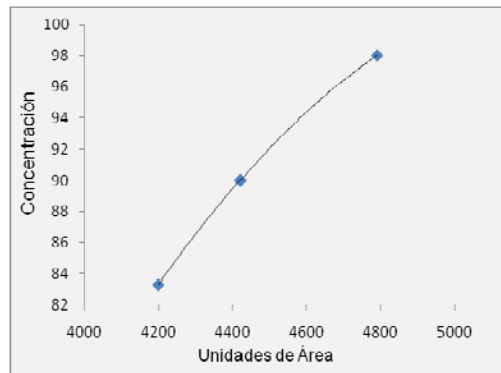
Fuente: Autor.

Si se realizara el cálculo de la desviación estándar con los datos completos de la figura 21, estos tendrían la mayor contribución y se reportaría un valor de incertidumbre del orden de 0,31%. Aunque este valor se encuentra dentro de la tolerancia permitida se decidió omitir el punto que se encuentra en la parte superior de la grafica (que corresponde a la primera corrida) obteniendo un valor de incertidumbre menor (0,20%) lo cual hace del proceso de medición más preciso, eficaz y confiable.

Conocidos estos factores de error en el proceso de medición, se aplicó el mismo razonamiento anteriormente mencionado con cada uno de los componentes del estándar conocido registrando los datos en la plantilla de calibración obteniendo así los resultados para componente presente en cada mezcla patrón.

Para monitorear el comportamiento de los detectores con respecto a la señal de respuesta que ellos emiten, se utilizaron las composiciones de cada gas patrón y se graficaron en función de las áreas promedio de cada componente presente en el respectivo gas de referencia.

Figura 23. Concentración vs. Área promedio para el Metano



Fuente: Autor

Para este proceso se asumió que la función del factor de respuesta es lineal y pasa por el origen, pero como se observa a partir de la Figura 18 el comportamiento curvo infiere otro tipo de resultado.

Posibles fuentes de error permiten este comportamiento; Detectores, Gases de Referencia, entre otros. Con respecto a los detectores, estos poseen una alta sensibilidad en la detección y su linealidad se ve afectada por la masa que es inyectada al equipo por lo tanto y como se mencionó anteriormente es de vital importancia controlar la presión de entrada de muestra al equipo.

Sin embargo y con el objeto de asegurarse de la no linealidad de todos los componentes se graficó para cada componente el área promedio obtenida por las pruebas de calibración en función de la concentración de cada patrón y se encontró que todos los componentes presentaban un comportamiento lineal. *Ver Anexo C- Comportamiento de los Detectores con respecto a cada componente presente en la mezcla patrón.*

Por otro lado se pensó en que las concentraciones de los gases de referencia para metano no coincidían con las reportadas en los certificados para lo cual el proveedor

de los gases de referencia confirmo la trazabilidad y veracidad de las composiciones descartando así dicha posibilidad.

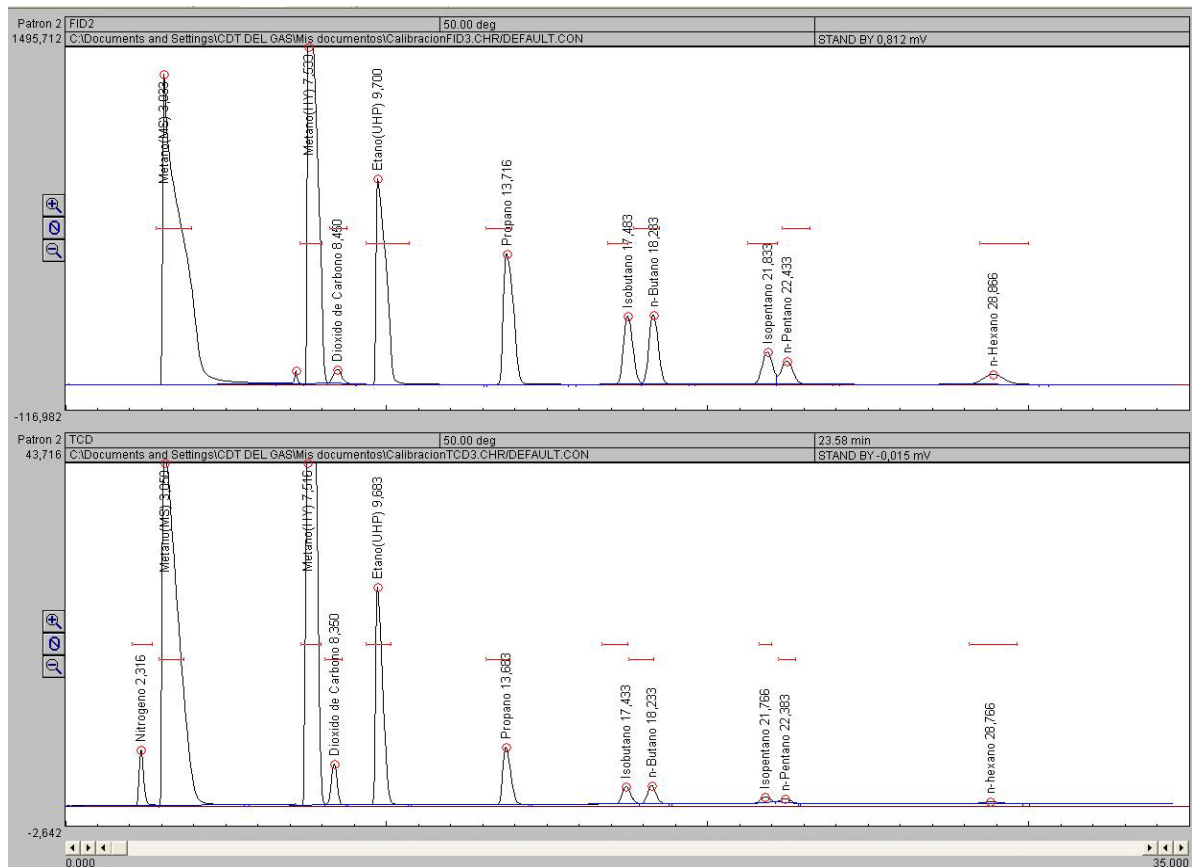
Posteriormente se propuso como solución para este Componente (Metano) en particular buscar una ecuación en función del área promedio que se ajustara a la curva y proceder al cálculo de la incertidumbre y posterior cálculo de la composición de muestra desconocida para minimizar el error debido a la concentración y por consiguiente un menor valor de incertidumbre asociada. Conocidos y resueltos estos factores, se definieron los intervalos de tiempo de retención de cada uno de los picos presentes en los gases de referencia y se procedió a realizar una corrida para corroborar los resultados obtenidos.

Tabla 8. Intervalos de tiempo de retención para componente.

Componente	Nitrógeno	Metano	Dioxido de Carbono	Etano	Propano	Iso-Butano	n-Butano	Iso-Pentano	n-Pentano	Hexano
Tiempos(min)	2,07-2,7	2,9-3,7	8,07-8,63	9,38-10,16	13,10-13,84	16,7-17,5	17,56-18,33	21,62-22,02	22,22-22,75	28,15-29,65

Fuente: Autor.

Figura 24. Espectro plenamente caracterizado.



Fuente: Gas Analyzer#2+Sulfuros, Cromatogramas.

Además de la ayuda de la herramienta de Excel se realiza el procedimiento de calibración y cálculo de Incertidumbre donde se registran las áreas de cada gas Patrón después de 5 repeticiones para efecto de la comparación y de esta forma dejar listo el equipo para la realización de análisis cromatográficos con muestras desconocidas.

**5.5.3 Estimación de Incertidumbre.** La estimación de la incertidumbre de la medición suministra información clave sobre la calidad de la medición, sobre las variables que más influyen en el sistema de medición y en general, para la optimización de los recursos económicos invertidos por las gerencias. El objetivo es medir esta dispersión y poder corregir errores en el proceso de medición de tal manera que estas mediciones sean totalmente confiables a la hora de entregarlas al usuario final.

Para la estimación de incertidumbre LA CORPORACION CDT de GAS utiliza el método de la Guía para la expresión de la Incertidumbre en las mediciones (GUM), el cual consiste en la realización de un modelo matemático que describe la magnitud a medir y sobre este modelo se identifican las fuentes de incertidumbre, estimando para cada una de ellas un valor. El valor de cada una de estas fuentes de incertidumbre es reducida a una "Incertidumbre Estándar" asociada con una desviación estándar de acuerdo con su valor estimado.

Por medio de la linealización del modelo estas incertidumbres estándar son combinadas para obtener la incertidumbre expandida asociada al resultado de la medición.

Todo valor conocido durante el proceso de medición debe ser reportado con su respectiva incertidumbre es decir con la desviación que este posee con respecto a las fuentes que afectan su exacta medición.

**5.5.4 Validación de plantillas para estimación de Incertidumbre.** Basándose en el método anteriormente descrito y con el fin de asegurar metrológicamente la medición de las propiedades del gas se consideraron como fuentes de incertidumbre: Incertidumbre combinada referente a la calibración del Cromatógrafo,(Combinación de las Incertidumbres asociadas a la mezcla patrón, a la Repetibilidad y a la Reproducibilidad), y se realizó una herramienta matemática en

Excel que permitiera realizar dicha estimación a partir de las áreas de pico que registran los Cromatogramas. Ver Instructivo Cálculo de la composición del Gas-Operación plantilla- Corporación CDT de GAS, Km. 2 Vía refugio Sede UIS Guatiguará Piedecuesta.

Figura 25. Resultados de Calibración- Gas Patrón 1.\*

DESEMPEÑO DEL CROMATOGRAFO - GAS PATRON No 1.				
GAS PATRON	COMPONENTE	PROM AREA	DESVEST AREA	CAL. K
Concentración				
0.010010	Nitrogeno	25.75	0.04	0.000388745
0.918020	Metano (MS)	1977.65	3.22	0.000464196
	Metano (HY)	2395.25	6.47	0.000000000
0.010090	Dioxido de carbono	42.81	0.17	0.000235684
0.044940	Etano	271.83	0.78	0.000165323
0.010080	Propano	90.95	0.36	0.000110833
0.002530	Isobutano	29.82	0.14	0.000084845
0.002520	n-Butano	31.38	0.05	0.000080304
0.001010	Isopentano	12.01	0.05	0.000084108
0.000600	n-Pentano	6.38	0.15	0.000094019
0.000200	n-Hexano	3.95	0.17	0.000050676

Figura 26. Resultados de Calibración- Gas Patrón 2.\*

DESEMPEÑO DEL CROMATOGRAFO - GAS PATRON No 2.				
GAS PATRON	COMPONENTE	PROM AREA	DESVEST AREA	CAL. K
Concentración				
0.029510	Nitrogeno	77.85	0.18	0.000379039
0.832970	Metano (MS)	1834.68	4.80	0.000454015
	Metano (HY)	2365.51	4.72	0.000000000
0.020040	Dioxido de carbono	95.36	0.54	0.000210141
0.080700	Etano	505.62	1.15	0.000159608
0.020140	Propano	192.37	2.28	0.000104696
0.006050	Isobutano	74.59	0.09	0.000081112
0.006060	n-Butano	79.13	0.23	0.000076583
0.002030	Isopentano	24.28	0.10	0.000083619
0.001490	n-Pentano	16.97	0.05	0.000087814
0.001010	n-Hexano	20.38	0.03	0.000049551

Figura 27. Resultados de Calibración- Gas Patrón 3.\*

DESEMPEÑO DEL CROMATOGRAFO - GAS PATRON No3.				
GAS PATRON	COMPONENTE	PROM AREA	DESVEST AREA	CAL. K
Concentración				
0.015790	Nitrogeno	40.84	0.0918	0.000386612
0.980180	Metano	2123.64	4.1015	0.000461556
	Metano	2123.64	14.7059	0.000000000
0.000600	Dioxido de carbono	1.70	0.1517	0.000352768
0.002030	Etano	13.07	0.1624	0.000155302
0.000500	Propano	4.87	0.1153	0.000102715
0.000200	Isobutano	2.97	0.7541	0.000067265
0.000100	n-Butano	1.44	0.0392	0.000069444
0.000100	Isopentano	1.15	0.0397	0.000086881
0.000100	n-Pentano	1.25	0.0269	0.000080249
0.000400	n-Hexano	8.00	0.0472	0.000050017

\*Fuente: CDT de Gas

## 5.6 Calculo de las Propiedades del Gas Natural.

Este es tal vez el paso final del aseguramiento metrológico, después de haber realizado todos los procedimientos anteriores se predice un buen cálculo de las propiedades del gas natural con el menor valor de incertidumbre asociada.

A continuación se presentan las figuras para el cálculo del poder calorífico y gravedad específica, las demás propiedades se encuentran en el Manual de Instructivos, Cálculo de las propiedades del gas natural-Operación Plantilla. Corporación CDT de GAS, Km. 2 Vía refugio Sede UIS Guatiguará Piedecuesta.

Figura 28. Calculo del Poder Calorífico y Gravedad Especifica.

10. PODER CALORÍFICO												
Magnitud	Simbolo	Valor	Inc. Original	Inc. Estándar	Coef. Sensibilidad	Contribución	Grados de libertad	Cuadrado de la contribución	Porcentaje de contribución			
<b>PODER CALORÍFICO</b>		<b>989.7542285</b>	<b>Btu/ft3</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GPA2172			0.4949	btu/ft3	0.2857	-	1	0.28572	50	8.10E-02	3.54	
Factor de compresibilidad base			0.0006	-	0.0006	-	993.816971	0.57261	50	3.28E-01	14.22	
Metano	CH4		0.2613	%mol	0.1300	%mol	1012.070801	1.31567	50	1.73E+00	75.10	
Etano	C2H6		0.0449	%mol	0.0224	%mol	1773.328412	0.39646	50	1.57E-01	6.82	
Propano	C3H8		0.0043	%mol	0.0021	%mol	2521.258754	0.05417	50	2.93E-03	0.13	
i-butano	i-C4H10		0.0019	%mol	0.0009	%mol	3258.567363	0.03022	50	9.13E-04	0.04	
n-butano	n-C4H10		0.0006	%mol	0.0003	%mol	3268.988686	0.00996	50	9.92E-05	0.00	
i-pentano	i-C5H10		0.0007	%mol	0.0004	%mol	4009.103	0.01412	50	2.00E-04	0.01	
n-pentano	n-C5H10		0.0022	%mol	0.0011	%mol	4017.119	0.04422	50	1.96E-03	0.08	
hexanos	C3H6		0.0014	%mol	0.0007	%mol	5234.171	0.03538	50	1.25E-03	0.05	
<b>Suma Total Contribución</b>									<b>u(y)²</b>	<b>2.305</b>	<b>100.00</b>	
<b>Descripción</b>		<b>Valor</b>	<b>Unid</b>									
Incertidumbre Combinada		1.518	Btu/ft3									
Grados de Libertad Efectivos		84	-									
Factor de Cobertura		1.99	-									
Incertidumbre Total		3.019	Btu/ft3									
Incertidumbre Relativa		0.31	%									

8. GRAVEDAD ESPECÍFICA												
Magnitud	Simbolo	Valor	Inc. Original	Inc. Estándar	Coef. Sensibilidad	Contribución	Grados de libertad	Cuadrado de la contribución	Porcentaje de contribución			
<b>GRAVEDAD ESPECÍFICA</b>		<b>0.588098901</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GPA 2172	-		0.00	-	0.0002	-	1.000	1.698E-04	50	2.8822E-08	3.98	
Factor de compresibilidad base del gas	-		0.00	-	0.0006	-	0.589	3.395E-04	70	1.1529E-07	15.94	
Factor de compresibilidad base del aire	-		-	-	0.0000	-	0.588	0.000E+00	50	0.0000E+00	0.00	
Metano	CH4		0.2613	%mol	0.1300	%mol	0.555	7.213E-04	50	5.2023E-07	71.93	
Etano	C2H6		0.0449	%mol	0.0224	%mol	1.040	2.325E-04	50	5.4051E-08	7.47	
Propano	C3H8		0.0043	%mol	0.0021	%mol	1.525	3.277E-05	50	1.0736E-09	0.15	
i-butano	i-C4H10		0.0019	%mol	0.0009	%mol	2.010	1.964E-05	50	3.4757E-10	0.05	
n-butano	n-C4H10		0.0006	%mol	0.0003	%mol	2.009	6.122E-06	50	3.7477E-11	0.01	
i-pentano	i-C5H10		0.0007	%mol	0.0004	%mol	2.495	8.791E-06	50	7.7289E-11	0.01	
n-pentano	n-C5H10		0.0022	%mol	0.0011	%mol	2.495	2.747E-05	50	7.5461E-10	0.10	
hexanos	C3H6		0.0014	%mol	0.0007	%mol	2.980	2.015E-05	50	4.0585E-10	0.06	
Dioxido de carbono	CO2		0.0060	%mol	0.0030	%mol	1.522	4.533E-05	50	2.0551E-09	0.28	
Nitrogeno	N2		0.0022	%mol	0.0011	%mol	0.978	1.050E-05	50	1.1015E-10	0.02	
<b>Suma Total Contribución</b>									<b>u(y)²</b>	<b>0.000</b>	<b>100.00</b>	
<b>Descripción</b>		<b>Valor</b>	<b>Unid</b>									
Incertidumbre Combinada		0.001	-									
Grados de Libertad Efectivos		92	-									
Factor de Cobertura		1.99	-									
Incertidumbre Total		0.002	-									
Incertidumbre Relativa		0.29	%									

Fuente: CDT de Gas

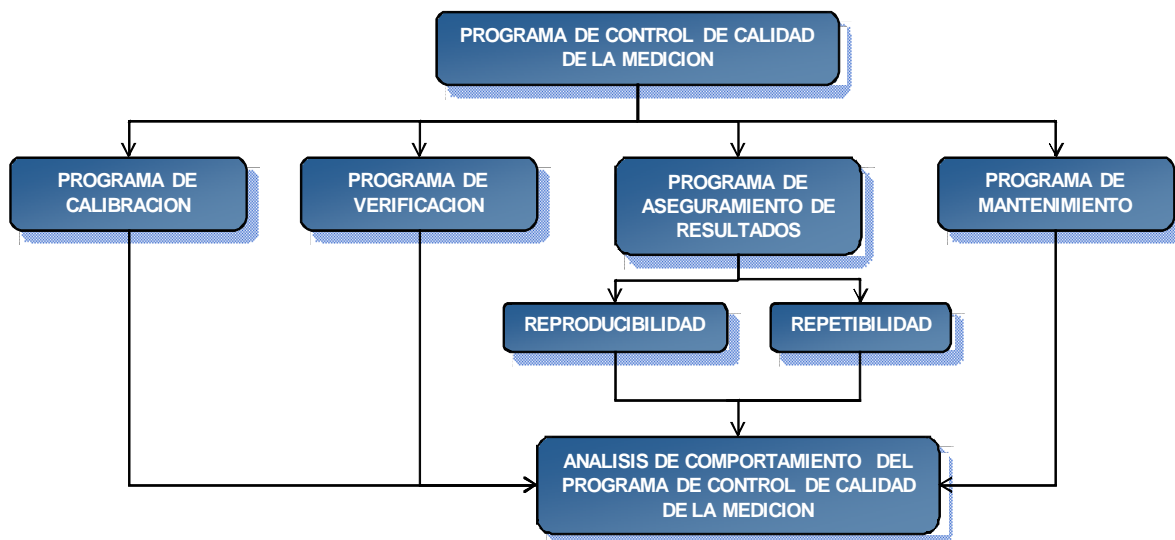
## 6. CONTROL DE CALIDAD DEL PROCESO DE MEDICION

El objeto de control adecuado de las mediciones, radica en garantizar que la calidad de la medición, es decir, la incertidumbre de la medición en el tiempo se mantenga estable o mejore su capacidad de medición.

Para esto es necesaria la ejecución de una serie de actividades programadas dentro de un programa de aseguramiento Metrológico en un período de tiempo, que permite determinar el desempeño Metrológico del proceso de medición.

Para el proceso de muestreo y determinación de la composición del gas objeto de la muestra, se estableció un programa de Aseguramiento Metrológico que se describe a continuación:

Figura 29. Programa de control de calidad del proceso de medición



Fuente. Autor

### 6.1 Programa de Calibración

El programa de calibración tiene como objetivo realizar un análisis del desempeño del sistema de análisis cromatográfico y a partir de las conclusiones establecer una frecuencia de calibración óptima de los equipos que permita disminuir errores como deriva, que se presentan debido a largos períodos entre calibraciones. La calibración consiste en la obtención del factor de repuesta del detector de gas a

partir de tres gases de referencia para la evaluación del comportamiento lineal del detector.

A partir de los primeros análisis obtenidos de la caracterización del sistema de análisis cromatográfico, se establecen los siguientes períodos de calibración:

- **Cromatógrafo:** Para el Cromatógrafo se estableció un período de calibración inicial de 15 días. Cuando se posea información de la calibración durante 6 meses, se analizará esta información y se identificará si se requiere ampliar o disminuir el período de calibración.
- **Manómetros:** Los manómetros utilizados para la adquisición de las presiones manométricas de las entradas del gas objeto de evaluación , del gas de arrastre y los gases para funcionamiento de los detectores FID, se establecieron periodos de calibración iniciales de 6 meses
- **Termocuplas:** Para realizar el control de la temperatura de los hornos de la válvula de muestra y de las columnas, se establecieron periodos de calibración iniciales de 6 meses.

Los períodos de calibración pueden ser disminuidos si se evidencia un comportamiento anómalo durante el programa de verificación que se menciona a continuación

## **6.2 Programa de Verificación:**

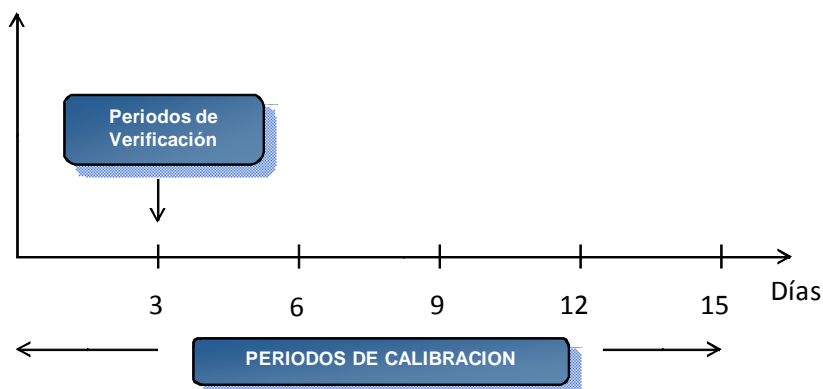
El programa de verificación tiene como objeto realizar entre calibraciones una serie de verificaciones que permite evaluar e identificar posible desempeño anómalo. Este proceso consiste en la comparación con un solo gas de concentración conocida contra el valor de concentración de cada componente reportado por el análisis cromatográfico.

A partir de los primeros análisis obtenidos de la caracterización del sistema de analizas cromatográfico, se establecen los siguientes períodos de verificación:

- Cromatógrafo: Para el Cromatógrafo se estableció un período de verificación inicial de 3 días.

En la siguiente figura se muestra la relación que hay entre el programa de calibración con el programa de verificación del Cromatógrafo.

Figura 30. Esquema del programa de verificación.



Fuente: Autor.

- Manómetros: Para los manómetros utilizados en la adquisición de las presiones manométricas de las entradas del gas objeto de evaluación , del gas de arrastre y los gases para funcionamiento de los detectores FID, se establecieron periodos de verificación iniciales de 3 meses
- Termocuplas: Para realizar el control de la temperatura de los hornos de la válvula de muestra y de las columnas, se establecieron periodos de verificación iniciales de 3 meses.

### 6.3 Programa de Aseguramiento de los Resultados:

El programa de aseguramiento de resultados consiste en la ejecución de pruebas que permiten validar los resultados obtenidos utilizando el procedimiento establecido para la realización del análisis cromatográfico. Estas pruebas identifican si los resultados entregados por el laboratorio de cromatografía son reproducibles, es decir, si las pruebas realizadas bajo un mismo procedimiento de análisis y una misma muestra pero a diferentes condiciones, fecha, personal encargado, etc.; los

resultados obtenidos son comparables. El programa de aseguramiento que resulta tiene una frecuencia de 2 actividades por año.

#### 6.4 Programa de Mantenimiento:

El programa de mantenimiento tiene como objetivo la ejecución de actividades que permitan a los equipos, instrumentos y accesorios aumentar su vida útil y un adecuado desempeño en el tiempo. El programa de mantenimiento está enfocado a garantizar la integridad del Cromatógrafo, los elementos de medición de presión, temperatura, equipos para muestreo de gas en campo y los diferentes accesorios utilizados durante el análisis cromatográfico. Una descripción más detallada del programa de mantenimiento se enuncia a continuación:

Figura 31. Programa de Mantenimiento

Equipo	Calibración	Verificación
Loop de Muestreo	3 días	Diaria
Cromatógrafo	15 días	3 días
Manómetros	6 meses	3 meses
Termocuplas	6 meses	3 meses
Trampas	Proveedor	6 meses
Columnas	-	Diaria
Reguladores	6 meses	3 meses
Septas	-	15 días
Detectores	15 días	3 días
Gases de Referencia	Proveedor	3 días
Gases Consumibles	Proveedor	Diaria

Fuente: Autor

#### 6.5 Análisis de Comportamiento del Proceso.

A partir de la recolección histórica obtenida de cada uno de los anteriores programas se realiza un análisis profundo de cada uno de los resultados con el objeto de encontrar las fallas que de una u otra forma afectaron el proceso, esto con el objeto de corregir la metodología y mejorar el proceso de medición. Este procedimiento se realizara dentro de 6 meses a partir de la fecha de comienzo de servicios de análisis cromatográfico.

## 7. MEJORAS DURANTE EL PROCESO DE MEDICION

En esta etapa, se estudian todas aquellas situaciones que una u otra forma puedan ayudar en el mejoramiento del proceso de medición siguiendo el modelo experimental definido. La información procedente de la aplicación de este ciclo de aseguramiento de las mediciones, se convierte en la base para identificar mejoras que pueden implicar cambios de diseño del proceso de medición, o del control de calidad planificado.

Estas pruebas consisten en evaluar la capacidad del sistema de medición para cumplir los requisitos de calidad establecidos, mediante mediciones bajo diferentes condiciones, de tal manera que se evalúe la contribución de las distintas fuentes de error, o basados en cálculos, sobre valores obtenidos de conocimientos científicos o técnicos, normas, históricos del comportamiento de equipos, etc.

Haciendo uso del material Histórico obtenido después de la realización de las pruebas de caracterización, calibración, y puesta a punto del método, es importante proponer actividades que de una u otra forma ayuden a la optimización de los resultados:

Durante la aplicación del método Cromatográfico son muy importantes las presiones las cuales trabaja el equipo, por lo cual es indispensable monitorear constantemente la presión de entrada de Muestra al equipo con el fin de disminuir la variación de la incertidumbre mejorando progresivamente la Repetibilidad y Reproducibilidad del equipo. De esta manera se controla eficazmente la cantidad de muestra inyectada al equipo logrando una cuantificación y posterior cálculo de la composición más confiable.

Así como la Presión; la Temperatura, Humedad, etc., juegan un papel muy importante en el desempeño del proceso de medición, lograr controlar estas condiciones externas, permitirán aplicar correctivos necesarios disminuyendo la incertidumbre asociada a la medida.

Las líneas de conexión y los gases (Referencia y Muestra desconocida), hacen parte del Proceso de Medición, y por lo tanto del ciclo de aseguramiento

metrológico. El hecho que ellos operen adecuadamente durante su uso garantizará resultados confiables del método Cromatográfico. Por lo tanto se debe realizar un estudio de diseño de la línea de entrada de muestra al equipo con el objetivo de reducir la distancia que recorre el gas desde el cilindro hasta la entrada al Loop de Muestreo disminuyendo así la cantidad de gas que fluye, además de disminuir la cantidad de gas de purga que se debe utilizar para garantizar la eliminación de contaminantes o trazas de muestra retenidas de corridas anteriores

Como es sabido el gas Natural obtenido y producido en Colombia no es Completamente gaseoso, sobre todo cuando su cadena carbonada aumenta(Hidrocarburos Pesados) o cuando su temperatura cae por debajo del Dew Point, presentándose cambio de estado y convirtiendo parte de este en condensados. Por lo tanto para los cilindros de gas (referencia y muestreo) se debe contemplar la posibilidad de implementar equipos (Chaquetas o placas de calentamiento) que permitan mantener las condiciones a las cuales estos fueron preparados o muestreados, garantizando la representatividad del gas contenido evitando posibles estratificaciones de la mezcla aumentando así la incertidumbre el proceso de medición.

La medición de los condensados del gas natural, es punto clave y primordial para la Corporación CDT de GAS en la Metrología de Fluidos para lo cual se deben realizar pruebas partiendo del método cromatográfico establecido y ajustado todo el sistema según las condiciones que estos nuevos componentes requieren (Inyección Líquida, vía On column) para su correcta medición y posterior cuantificación.

Con respecto al muestreo de gas es muy importante tener un seguimiento y registro de los métodos más empleados y eficaces durante este proceso, esto con el ánimo de optimizar y controlar las condiciones a las cuales se realizan estos procedimientos y además garantizar que la muestra ingresada la Cromatógrafo es totalmente representativa.

Otro factor a considerar son los Equipos para la realización de procedimientos de muestreo pues estos influyen ampliamente en el cálculo de las propiedades de Gas Natural, por lo tanto la adquisición y diseño de estas herramientas (muestreadores) según las condiciones deseadas permitirán mejoras en la toma de

muestras más representativas y por consiguiente mejor rendimiento y aprovechamiento de los equipos.

## 8. CONCLUSIONES

- Se desarrolló e implementó un procedimiento para la medición de la composición y propiedades termodinámicas del gas Natural en la Corporación CDT de Gas que puede evaluar con una exactitud e Incertidumbre adecuada la composición de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e Hidrocarburos hasta C<sub>6+</sub>, contribuyendo de esta manera con la infraestructura necesaria para la evaluación de la energía del gas en Colombia.
- Se realizó un barrido nacional e internacional acerca de las técnicas utilizadas para muestreo puntual de gas natural, estableciendo de esta manera los requerimientos técnicos y metrológicos necesarios para la prestación del servicio acorde con las necesidades de la Corporación CDT de GAS.
- Se desarrollaron procedimientos para la correcta ejecución de las diferentes técnicas de muestreo puntual implicadas en la medición de las propiedades termodinámicas del Gas Natural en Colombia. Estos procedimientos incluyen los parámetros técnicos y metrológicos a evaluarse y la metodología para ejecutar estas técnicas en campo.
- Las condiciones ambientales de la fuente, como el cilindro utilizado para muestreo de gas natural son indispensables para la toma de muestra representativa, de esta forma se evita problemas de condensación y por consiguiente estratificación de la mezcla.
- Se desarrollaron procedimientos para la correcta ejecución y calibración del Cromatógrafo de Gases. Estos procedimientos incluyen parámetros técnicos y la metodología para ejecutar el análisis Cromatográfico.
- Se implementó en el Laboratorio de la Corporación CDT de GAS una estructura física para la medición de la composición y cálculo de las propiedades termodinámicas de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, e Hidrocarburos hasta C<sub>6+</sub> (Cromatógrafo de Gases).

- La variabilidad de la Presión de entrada de muestra al equipo durante el análisis Cromatográfico, es directamente proporcional con el área de Pico. Es por lo tanto importante controlar la Presión de inyección dentro de una tolerancia de  $\pm 0,03$  psi, para obtener resultados repetibles.
- Para obtener incertidumbres dentro de los requisitos metrológicos establecidos se deben realizar como mínimo 5 corridas por muestra o Patrón analizado.
- La implementación del Procedimiento de Aseguramiento Metrológico asociada a la evaluación de la calidad del gas permite a la Corporación CDT de GAS seguir incursionando con confianza en el mejoramiento de la calidad de las mediciones y cálculo de las propiedades termodinámicas del gas Natural en el País.

## 9. RECOMENDACIONES

- Para contrarrestar los efectos de la variabilidad de la presión de entrada de muestra al equipo se recomienda el diseño de una nueva configuración de la línea de entrada de muestra o la adquisición de tecnología que permita corregir los efectos producidos por esta variación.
- Fomentar la investigación sobre métodos cromatográficos para análisis de condensados del Gas Natural, con el objetivo de aprovechar al máximo la capacidad de separación que posee las columnas en el equipo (hidrocarburos hasta  $C_{20+}$ ).
- Con el compromiso de mantener siempre el menor valor de incertidumbre en la medición se recomienda realizar verificaciones periódicas (no mayores a 15 días) sobre las condiciones de calibración y mantenimiento del equipo.
- Realizar Comparaciones Interlaboratorios con el objeto de analizar la calidad de la medición de gas natural en Colombia por medio de la técnica de cromatografía gaseosa, y de esta manera promover el mejoramiento de este proceso.
- Fortalecer el compromiso por parte de la Dirección con el Modelo de Aseguramiento Metrológico implementado, con el fin de que se dispongan los recursos necesarios para el sostenimiento de este.

## 10. BIBLIOGRAFIA

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

**AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE,** Manual of petroleum measurement standards, Chapter 14- Natural Gas Fluids Measurement, Section I-Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer, Washington D.C, 4<sup>th</sup> ed., August 1993.

**B.D SKRBIC, M.J. ZLATKOVIC,** Simple Method the Rapid Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography, Vol 17 No. 1. 1993.

**CTGAS-CENTRO DE TECNOLOGIAS DE GAS,** Influencia de incertidumbre asociada a la determinación de la composición de gas natural y cálculo de factor de compresibilidad con respecto a AGA-8, Pernambuco-Brasil.

**DAVID J. FISH SENIOR VICE PRESIDENT,** Practical Considerations of Gas Sampling and Gas Sampling Systems, Welker Engineering Company Sugar Land, Texas

**EDUARDO GONZÁLEZ PACHECO,** Ciencia y Tecnología-hidratos de gas, <http://www.revistamarina.cl/revistas/2002/2/gonzalez.pdf>.

**ECOPETROL.** Manual de procedimiento de muestreo, análisis y cálculo de las propiedades de gas natural. Documento electrónico en formato pdf.

**ENGINEERING DATA BOOK,** Physical Properties, Gas Processors Suppliers Association, Twelfth Edition — FPS, 2004.

**FABIO ALONSO BUITRAGO P. Y JOSÉ AUGUSTO FUENTES O**, Determinación de Intervalos de Calibración en Instrumentos de Medición, Corporación CDT de GAS Piedecuesta, Santander – Colombia, 2008.

**FULTON G. KITSON, BARBARA S. LARSEN, CHARLES N. McEWEN**, Gas Chromatography and Mass Spectrometry ,Ed Academic Press,1996.

**GPA STANDARD 2261-00**. Analysis for natural gas and similar gaseous mixtures by gas Chromatography.

**GPA STANDARD 2286-95**. Tentative Method of Extended Analysis for Natural Gas and Similar Gaseous Mixtures by Temperature Programmed Gas Chromatography.

**HENRY ABRIL BLANCO Y JORGE ANDRÉS REYES V**, Metrología Básica Quinta Jornada Técnica Internacional de Medición de Fluidos, Corporación CDT de GAS, Piedecuesta, Santander – Colombia,2008.

**HAROLD McNAIR, JAMES M. MILLER**, Basic Gas Chromatography Techniques in analytical Chemistry, A Wiley Interscience Publication, USA, 1997.

**IAN A. FOWLIS**, Gas Chromatography Acol-University of Greenwich, United Kingdom, 1995.

**ISO 10715:1997**. Natural Gas-Sampling Guidelines.

**I**

**SO 10012: 2003**. Sistemas de Gestión de las Mediciones.

**JOSEPH E. LANDES**, BTU Analysis using a Gas Chromatography. Southern Petroleum Laboratories, Inc., Technical Director Hydrocarbon and Field Services 8820 Interchange Drive Houston, Texas 77054.

**KAZUTO KAWAKITA**, Conceptos Claves Acerca de la Medición de flujo de fluidos, IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Laboratorio de Vazão, Bucaramanga, Colombia, 2002.

**LUIS E GARCIA S Y JORGE A REYES V**, Introducción a la Estimación de Incertidumbre Quinta Jornada Técnica Internacional de Medición de Fluidos 2008, Corporación CDT de GAS Piedecuesta, Santander – Colombia.

**MARIANO OJEDA, GUILLERMO ROMERO, GUSTAVO TORRES**, Importancia de la Calidad y Trazabilidad de las Mediciones de Gas Natural en los procesos productivos de México, Simposio de Metrología 2008.

**MARCÍLIO DE MELO BAYER, GERIZALDO CAVALCANTI GOMES MAIA, ALCIDES ROMANO BALTHAR**, Influência da Incerteza Associada à Determinação da Composição do Gás Natural no Cálculo do Factor de Compressibilidade e Segundo a Aga-8, Centro de Tecnologías do Gás – Laboratório de Caracterização Química, Brasil.2003.

**PAULA B. LANOUX**, Advances in Natural Gas Sampling Technology, A+ Corporation, LLC 41041 Black Bayou Road Gonzales, LA 70737

**SRI INSTRUMENTS**, SRI Manual Index, GC Maintenance, Leak Checking your GC, Copyright 2005

**SOUTHWEST RESEARCH INSTITUTE**, Accuracy of Natural Gas Sampling Techniques, and the Impact of Composition Measurement Error on Flow Rate and Heating Value Determination, P.O. Drawer 28510, San Antonio, TX.

**SUPELCO BOLETIN 898B**, Sistema para el Manejo de los Gases en Cromatografía de Gases, 1999 Sigma-Aldrich Co.

**UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA**, La Cadena del Gas Natural en Colombia, Ministerio de Minas y Energía.

# **ANEXOS**

## ANEXO A. PROPIEDADES DEL GAS NATURAL

Son las características del gas natural a medir con el objetivo de asegurar el cumplimiento de los requerimientos de distribución y transmisión:

- **Poder calorífico.** Es la energía que puede suministrar el gas al someterse a combustión. Unidades: ( Kcal/ kg); (Kcal/m<sup>3</sup>); (BTU/ lb); (BTU/pie<sup>3</sup>). Se establece con el fin de satisfacer los requerimientos energéticos del consumidor a un costo comercialmente aceptable. Por esto se hace indispensable una determinación exacta del contenido de BTU'S en el gas.

Según las condiciones del gas que se trabaja pueden definirse dos conceptos importantes:

- *Poder Calorífico Superior.* Es la cantidad de calor que desprende en la combustión completa una unidad de masa o volumen de gas cuando los productos de la combustión son enfriados hasta la condensación del vapor de agua que contienen.

- *Poder Calorífico Inferior.* Es la cantidad de calor que desprende en la combustión completa una unidad de masa o volumen de gas cuando los productos de la combustión son enfriados si que llegue a producirse la condensación del vapor de agua que contienen.

- **Densidad.** La densidad es una propiedad intensiva que se determina experimentalmente. En el caso de combustibles gaseosos se utilizan tanto la densidad absoluta (Kg /m<sup>3</sup>) como la relativa al aire (adimensional).

- *Densidad absoluta:* Relación entre la masa de un cuerpo o material y el volumen que ocupa.

- *Densidad Relativa o gravedad específica:* Se define como la relación de una sustancia problema y la de otra tomada como patrón. Para los gases la sustancia patrón es el aire seco, a la misma presión y temperatura del gas.

- **Calor de Combustión.** Se define el calor específico de combustión como la cantidad de calor (Q) que cede la unidad de masa del cuerpo al quemarse

totalmente. El calor específico de combustión se expresa en unidades de energía (J) por unidades de masa (kg) y depende del tipo de combustible. Iguales masas de combustibles diferentes, desprenden diferentes cantidades de calor (Q) al quemarse totalmente. De otro modo, masas diferentes del mismo combustible desprenden, también, diferentes cantidades de calor (Q). El calor específico de combustión generalmente se relaciona con los materiales considerados como combustibles tradicionales (petróleo, carbón, alcohol, leña, etc.), pero también puede ser asociado con los combustibles alternativos; por lo que es importante conocer las potencialidades combustibles de diferentes materiales que no se emplean con frecuencia en la combustión, mediante el conocimiento de sus calores específicos de combustión.

- **Índice de Wobbe.** Expresión que relaciona el poder calorífico superior del gas con la raíz cuadrada de la gravedad específica del gas:

$$W = \frac{H}{\sqrt{S}}$$

Donde:

H= Poder Calorífico

S= Densidad Relativa

Este índice es una medida de la calidad de combustión de un gas y se emplea para agrupar los gases, en función de su contenido energético.

- **Factor de Compresibilidad.**

El factor de compresibilidad Z, es un factor de corrección, que se introduce en la ecuación de estado de gas ideal para modelar el comportamiento de los gases reales, los cuales se pueden comportar como gases ideales para condiciones de baja presión y alta temperatura, tomando como referencia los valores del punto crítico, es decir, si la temperatura es mucho más alta que la del punto crítico, el gas

puede tomarse como ideal, y si la presión es mucho más baja que la del punto crítico el gas también se puede tomar como ideal.

$$PV = ZRT$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Donde:

Z=Factor de Compresibilidad

P=Presión,

T=Temperatura

R=Constante de los Gases Ideales

V=Volumen

## ANEXO B.FACTORES METROLÓGICOS QUE INCIDEN EN LA CALIDAD DEL GAS NATURAL

- **Incertidumbre:** “Es el Parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza a la dispersión de los valores que en forma razonable se le podría atribuir a la magnitud por medir”<sup>3</sup>. Esta dispersión se puede considerar como el intervalo dentro del cual se encuentra el valor de la magnitud medida, esto en razón a que el valor verdadero de una magnitud se considera único y, en la práctica, imposible de conocer debido a la imperfección natural de los procesos de medición.
- **Trazabilidad:** Se define como: “Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, en virtud de la cual ese resultado se puede relacionar con referencias estipuladas, generalmente patrones nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones que tengan todas incertidumbres determinadas.”<sup>4</sup> La trazabilidad de las medidas no solo es requerida en la calibración y ajuste de los equipos de medida sino también en la evaluación de cualquiera de las causas que determinan los errores de medición. Tan importante es el conocimiento y trazabilidad de los errores atribuibles a los equipos de medida como los procedentes de cualquier otro factor influyente: instalación, condiciones ambientales, calidad del gas, patrones de referencia, etc.
- **Estabilidad:** Aptitud de un instrumento de medición para mantener constantes sus características metrológicas a lo largo del tiempo<sup>5</sup>. La estabilidad tiene un valor significativo cuando en el equipo de medición se producen desgastes, deformaciones, contaminaciones, oxidaciones, pérdida de propiedades físicas o químicas por el uso.

---

<sup>3</sup> Vocabulario Internacional de Metrología 2ª Edición 1993.

<sup>4</sup> Ibid, Numeral 6.10.

<sup>5</sup> Ibid, Numeral 5.14.

- **Repetibilidad:** Cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición<sup>6</sup>. Una falta de Repetibilidad produce variación en el valor estimado de una característica al repetir el mismo proceso de medición en un intervalo corto de tiempo. Tiene un valor significativo cuando las condiciones del equipo o del gas que es medido son muy inestables, o cuando la influencia humana es significativa.
- **Reproducibilidad:** Cercanía entre los resultados de las mediciones de la misma magnitud por medir, efectuadas bajo condiciones de medición diferentes<sup>7</sup>. Una falta de reproducibilidad genera variación en el valor estimado de una característica por efecto de alteraciones posibles en los componentes del proceso de medición. Tiene un valor significativo cuando la medición presenta una variación de tipo aleatorio como consecuencia de la participación indistinta de diferentes elementos de igual confiabilidad, por ejemplo varios metrologos o distintos métodos de medida.
- **Linealidad:** Es el rango en el cual la respuesta del detector es directamente proporcional a la cantidad de componente inyectado. Idealmente un componente debería responder proporcionalmente en un amplio rango de concentraciones. Se realizan calibraciones (área de pico contra concentración del componente) con el fin de confirmar el rango de linealidad, especialmente para los detectores con límites de linealidad.

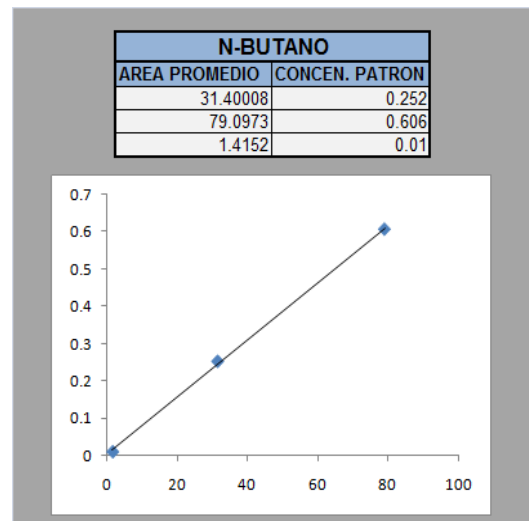
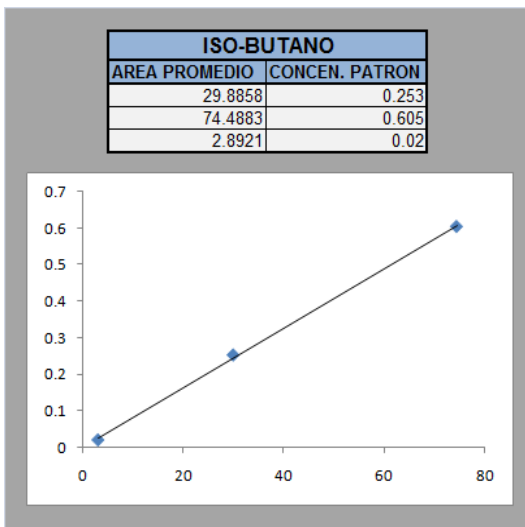
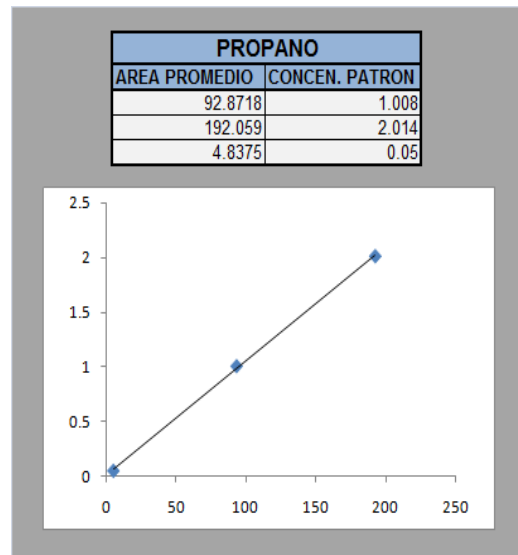
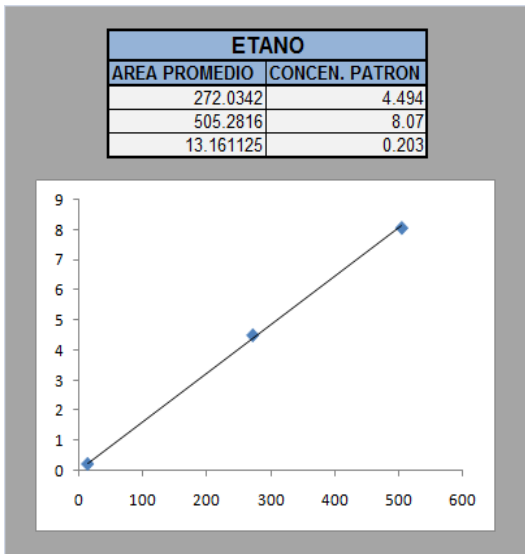
---

<sup>6</sup> Ibid, Numeral 3.16.

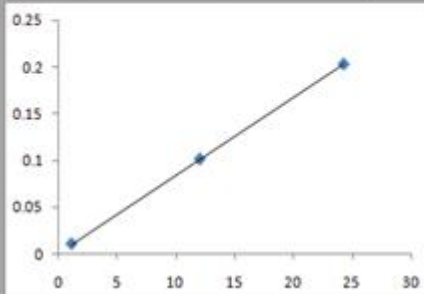
<sup>7</sup> Ibid, Numeral 3.7.

## ANEXO C. COMPORTAMIENTO DE LOS DETECTORES CON RESPECTO A CADA COMPONENTE PRESENTE EN LA MEZCLA PATRON

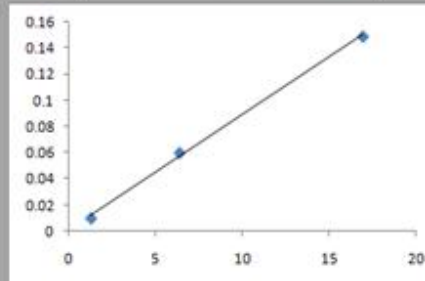
Figura 21. Comportamiento de los detectores con respecto a cada componente.



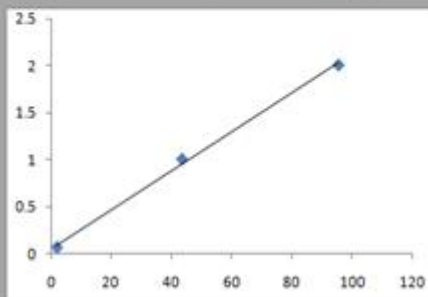
ISO-PENTANO	
AREA PROMEDIO	CONCEN. PATRON
12.0413	0.101
24.2421	0.203
1.1536	0.01



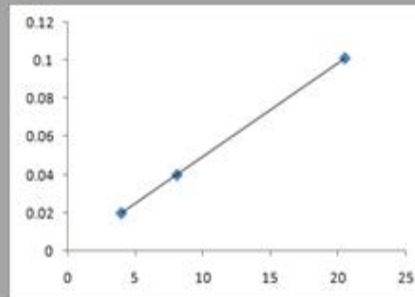
N-PENTANO	
AREA PROMEDIO	CONCEN. PATRON
6.36635	0.06
16.9676	0.149
1.259	0.01



DIOXIDO DE CARBONO	
AREA PROMEDIO	CONCEN. PATRON
43.3156	1.001
95.3338	2.004
1.791	0.06



N-HEXANO	
AREA PROMEDIO	CONCEN. PATRON
3.9408	0.02
20.4835	0.101
8.06425	0.04



Fuente: Corporación CDT de Gas