



# MANUAL PRÁCTICO

## de Calidad y Cromatografía

Ing. Gonzalo Quiroga Bonilla







*A la memoria de mi papá  
Hugo Alberto Quiroga Rojas*



*Esta obra está dedicada primeramente a Dios,  
mi Padre Celestial; a mi mamá Célida, a mi esposa Jenny,  
a mis hijos Gonzalo Nathaniel y Gonzalo Ezequiel;  
un agradecimiento especial a mi querida empresa  
Gas TransBoliviano S.A.*

# Índice

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| <b>PRESENTACIÓN</b>                                       | 9  |
| <b>PROLOGO</b>                                            | 11 |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                       | 13 |
| <b>INTRODUCCIÓN A LA CROMATOGRAFÍA DE GAS</b>             | 17 |
| Definiciones                                              | 18 |
| Técnica                                                   | 19 |
| Cromatografía                                             | 21 |
| <b>TEORÍAS DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO</b>                 | 25 |
| Columna                                                   | 28 |
| Soporte                                                   | 29 |
| Fase Estacionaria Líquida                                 | 30 |
| Gas portador                                              | 31 |
| Detectores                                                | 32 |
| Características de los detectores                         | 33 |
| Detectores más usados en cromatografía de gases           | 34 |
| Cromatograma y su interpretación                          | 34 |
| Salida del detector durante la elusión de los componentes | 35 |
| Medida de altura o área de pico                           | 36 |
| Análisis cualitativo                                      | 37 |
| Análisis cuantitativo                                     | 37 |
| Nociones básicas de cromatografía                         | 38 |
| <b>TEORIA DE OPERACIÓN (Daniel Modelo 500 – 2350)</b>     | 43 |
| Detector del Analizador                                   | 45 |
| Adquisición de datos                                      | 47 |
| Detección de picos                                        | 47 |
| Cálculo de análisis                                       | 48 |
| Cálculos básicos                                          | 49 |

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Cálculo de concentración en mol% sin normalización          | 50 |
| Cálculo de concentración en mol% con normalización          | 51 |
| Ciclo de análisis y diagrama de válvulas                    | 51 |
| Eventos de válvulas                                         | 52 |
| Ciclo de purga                                              | 53 |
| Ciclo de inyección                                          | 53 |
| Modo Backflush                                              | 54 |
| <b>CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL DE EXPORTACIÓN</b>       | 57 |
| <b>INTRODUCCIÓN A LA NORMA ASTM D 1945-03</b>               | 67 |
| Equipos                                                     | 69 |
| Cálculos                                                    | 70 |
| Precisión                                                   | 72 |
| <b>TEORIA DE LA CROMATOGRAFIA DE GAS LÍQUIDO</b>            | 75 |
| Sistema cromatográfico                                      | 78 |
| Gas inerte                                                  | 78 |
| Regulador de presión del gas portador                       | 79 |
| Temperatura de la columna                                   | 80 |
| Columnas cromatográficas                                    | 81 |
| Detectores                                                  | 82 |
| Detectores de conductividad térmica                         | 83 |
| Sugerencias para operar detectores de conductividad térmica | 85 |
| Detector de ionización de llama                             | 85 |
| Detector fotométrico de llama                               | 86 |
| Registrador                                                 | 86 |
| Sistema electrónico                                         | 87 |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b>                                         | 89 |



# Presentación

Es grato presentar este Manual Técnico Práctico, cuyo autor no sólo es un colega de trabajo sino también un amigo.

A lo largo de todo su contenido se puede apreciar el minucioso trabajo realizado por el escritor, y considerando la escasa literatura local relacionada al tema, se debe destacar la contribución de este manual al campo de la medición de hidrocarburos a nivel nacional.

Muchas de las bibliografías, originadas en el exterior del país, han sido ajustadas a los requisitos técnicos nacionales o propios que el sector de hidrocarburos tiene vigente, sumado a un trabajo de investigación y recopilación de información donde queda expuesto la experiencia y dedicación con la que el trabajo ha sido realizado.

Es notable la sencillez con la que se explican los principios de separación que aplican a la cromatografía gaseosa y líquida, realiza una explicación básica de los cálculos que realiza este tipo de equipos de medición, cálculos que son mostrados de acuerdo a su respectiva norma vigente en el medio.

Este Manual Técnico Práctico podrá ser utilizado como base en la capacitación del personal operativo relacionado a la medición de hidrocarburos o como guía para los futuros profesionales.

Agradecemos el espacio que nos generó este manual y felicitamos al escritor por su excelente trabajo y aporte a la Medición de Hidrocarburos.

Ing. Michel Caballero Zeballos  
**Director Metrológico GTB**

Ing. Edgar Vargas Philips  
**Coordinador Metrológico GTB**



# Prólogo

Gas TransBoliviano S.A., es una empresa de transporte de gas natural que opera en el departamento de Santa Cruz y tiene como destino el mercado brasileño. La función de GTB S.A. es transportar gas natural seco a los centros urbanos industriales de Brasil, con una capacidad de diseño de aproximadamente de 30 MMCD, que se logra alcanzar con presiones máximas en operación de 1.420 PSIG. Este gasoducto cuenta con 557 Km. de línea enterrada.

Este texto está basado en la experiencia del autor a lo largo de doce años de trabajo continuo en las estaciones de medición y destinado a los que inician sus estudios en cromatografía de gases.

No es necesario tener los conocimientos ni adiestramientos en esta técnica especial. Su propósito es presentar una introducción sencilla y práctica a esta maravillosa técnica de separación, dando la habilidad técnica a los encargados de la medición de gas natural.

La teoría incluida es suficiente para dar al principiante una idea de lo que ocurre en el interior de la columna. Si bien el énfasis principal de la obra está en la descripción del instrumental, técnicas y aplicaciones, sólo se citan algunas referencias que han sido seleccionadas cuidadosamente por su valor histórico, por los conceptos innovadores que contienen o la claridad de la presentación.

En este texto también se exponen las ventajas y limitaciones que surgen al comparar la cromatografía de gases con otras técnicas de separación.

El Autor



# INTRODUCCIÓN

Este Manual tiene el objetivo de instruir en forma teórica y práctica al personal que estará involucrado en las tareas de operación y mantenimiento de los cromatógrafos de gases marca Daniel.

Al finalizar este manual usted estará en condiciones de realizar la puesta en marcha, verificación, calibración y/o ajustes, guardado de reportes, cromatogramas y mantenimiento correctivo de los cromatógrafos Daniel, fabricados por Daniel Industries Inc., con el modelo 2350 GC (Gas Chromatograph) y los analizadores de la serie 500.

Este manual ha sido elaborado en base a los manuales 2350 Hardware Manual y Mon 2000 Software Manual, de Daniel Measurement and Control Inc.

Para la elaboración de esta publicación se han considerado las siguientes normas de referencia:

- AGA, Gas Measurement Manual, Section 11A.2 Determination of Heating Value of Gas, Page 11A2.1, ff.
- AGA report N° 3 (ANSI 2530)
- AGA Report N° 8
- AGA 5 /ISO 6976 STATES
- GPA Standard 2145-00 Rev.2, P. 2
- ASTM D 1945 Standard Test Method For Analysis Of Natural Gas By Gas Chromatography.
- ISO 6974-1. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 1: Directrices para el análisis específico.
- ISO 6974-2. Gas Natural. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 2: Caracterización del sistema de medida y estadísticas para el procesamiento de datos.

- ISO 6974-3. Gas Natural. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 3: Determinación de hidrógeno, helio, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos hasta C8, con dos columnas de relleno.
- ISO 6974-4. Gas Natural. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 4: Determinación del nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos C1 a C5 y C6+ para sistema de medida en laboratorio y en línea, con dos columnas.
- ISO 6974-5. Gas Natural. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 5: Determinación del nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos C1 a C5 y C6+ para aplicación en procesos de laboratorio y en línea, con tres columnas.
- ISO 6974-6. Gas Natural. Determinación de la composición con una incertidumbre definida por cromatografía de gases. Parte 6: Determinación de hidrógeno, helio, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos hasta C8, con tres columnas capilares.
- ISO 6976. Gas Natural. Cálculo del poder calorífico, densidad, densidad relativa e índice de wobbe a partir de la composición.
- API CHAPTER 14.1. Natural gas fluid measurement, section 1, collecting and handling of natural gas samples for custody transfer  $\pm 0.5$  BTU / 1000 BTU repeatability over a temperature range of 0-130° F,  $\pm 0.25$  BTU / 1000 BTU repeatability when installed in a temperature controlled environment.







# **INTRODUCCIÓN A LA CROMATOGRAFIA DE GAS**

# DEFINICIONES

**CROMATOGRFIA.** Es un método de separación físico basado en la distribución de la muestra entre dos fases.

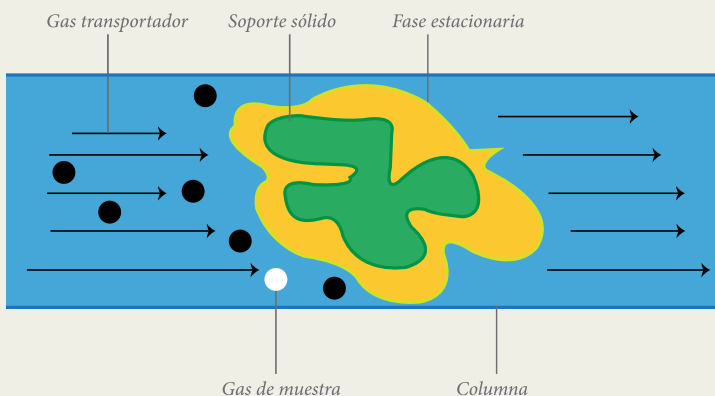
**SOPORTE SÓLIDO.** Es un lecho de sólido que tiene una extensa área de contacto para lograr una mayor difusión de componentes deseados.

**FASE ESTACIONARIA.** En cromatografía de gas líquido la fase estacionaria es el líquido, éste es capaz de adsorber los componentes que se desean separar y se extiende como una película extensa sobre el soporte sólido.

**FASE MÓVIL.** La fase móvil está compuesta por el gas que se desea analizar y el Gas Carrier.

**GAS CARRIER.** Es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna.

*Figura 1. Muestra con más detalle las definiciones anteriores*



# TÉCNICA

En cromatografía gas - líquido los componentes a separar son llevados a través de columnas por un gas inerte (gas portador o gas carrier). La mezcla de muestra se reparte entre el gas portador y el solvente no volátil (fase estacionaria), apoyado de un sólido inerte de tamaño controlado (soporte).

El solvente selectivamente retarda los componentes de la muestra, de acuerdo con los coeficientes de distribución, hasta que estos forman bandas separadas en el gas portador. Las ventajas de esta técnica son:

- La columna se regenera continuamente por la fase de gas inerte.
- Los componentes de la muestra generalmente se separan por completo y se mezclan sólo con un gas inerte, haciendo fácil la determinación cuantitativa.
- El tiempo de análisis es corto.

Una de las desventajas, es que componentes que se retienen fuertemente se mueven muy lentamente, o en algunos casos permanecen inmóviles. Esta dificultad se puede superar programando la temperatura de la columna para reducir el tiempo de adsorción. Esto consiste en aumentar la temperatura de la columna durante un análisis para proporcionar información más rápida y versátil.

## Velocidad

El análisis se puede realizar en pocos minutos. El gas que se usa como la fase móvil tiene la ventaja de un equilibrio rápido entre las fases. Con altas presiones de gas carrier se logra mayores velocidades de resultados.

## Resolución

La cromatografía de gases puede generar miles de datos teóricos en unos pocos minutos. Los isómeros con punto de ebullición próximos se separan fácilmente mediante esta técnica.

## Sensibilidad

Este análisis tiene una sensibilidad única ya que el uso de detectores, como los de conductividad térmica, ionización de llama y otros pueden medir fácilmente microgramos, nanogramos y hasta picogramos; además, para los análisis sólo se necesita una pequeña muestra.

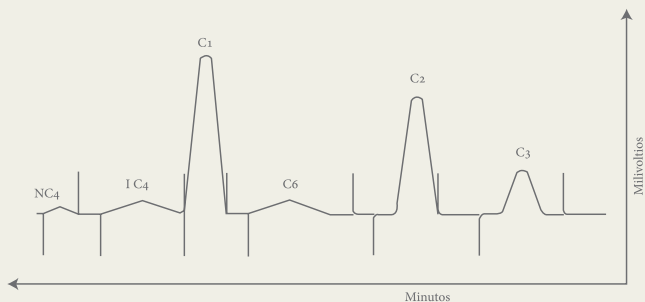
## Sencillez

Tanto las técnicas como la instrumental de cromatografía de gases son sencillas y fáciles de comprender.

## Análisis cualitativo y cuantitativo

El tiempo de retención es un valor para cada componente. Este valor es fácilmente reproducible para identificar cada pico. Para el análisis cuantitativo el área ocupada por cada pico es proporcional a la concentración de aquel pico, esto se usa para determinar la concentración exacta de cada componente.

*Figura 2. Cromatograma*



# CROMATOGRAFÍA

El botánico ruso Mikhail Tswett estableció las ventajas de la cromatografía y fue el primero en utilizar este término. Es recordado como el padre de la cromatografía.

Ismailov y Scraiber utilizaron láminas de vidrio para colocar capas muy delgadas de alúmina y luego aplicaron extractos vegetales, dando así la primera forma de Cromatografía de Capa Fina. Egon Stahl (1956) dio el nombre de Cromatografía de Capa Fina estandarizó los procedimientos, equipos y adsorbentes dando un auge a la técnica simple, a bajo costo y eficiente.

La muestra aplicada en la capa es adsorbida en la superficie del material por la acción de fuerzas electrostáticas (fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, efectos inductivos, etc). Luego, cuando la capa es expuesta a un flujo por acción capilar, se inicia una competencia de enlaces entre los sitios activos del adsorbente y la sustancia con el solvente.

Los adsorbentes más utilizados en la Cromatografía de Capa Fina son:

- Silica gel (se utiliza en el 80% de las separaciones)
- Óxido de Aluminio o Alúmina (ácida, neutra o básica)
- Tierra Silíceas o Kieselguhr
- Celulosa (Nativa o micro-cristalina)
- Poliamidas

Estos adsorbentes deben tener las siguientes características:

- Tamaño de Partícula
- Volumen de Poro
- Diámetro de Poro
- Área Superficial
- Homogeneidad
- Pureza

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

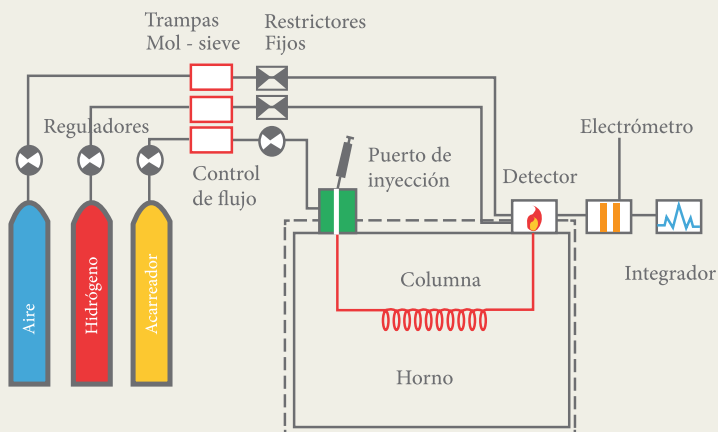
La adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, delimita el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial.

Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, temperatura, naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, así como de la concentración.

La absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que ésta tiene para formar mezcla o reaccionar químicamente.

Según, Giddings, la cromatografía se puede clasificar por sus variantes:

*Figura 3. Variantes de la cromatografía*



- Fase móvil, puede ser gaseosa, líquida o fluido supercrítico
- Fase estacionaria
- Mecanismo de retención, que consiste en tipos de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases
- Forma de contacto entre las fases, conocido también como columna o superficie plana
- Dimensionalidad
- Escala física
- Gradientes

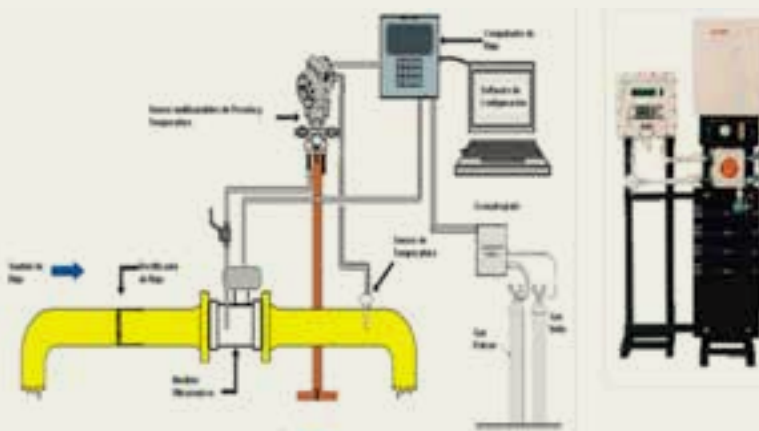


# TEORÍAS DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO

Keulemans ha definido la cromatografía como un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de ellas constituye la fase estacionaria de gran área superficial y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria.

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla.

*Figura 4. Proceso Cromatográfico*



El proceso cromatográfico, aparentemente simple en la práctica, es en realidad una compleja unión de fenómenos, tales como: hidrodinámica, cinética, termodinámica, química de superficie y difusión.

Hasta la fecha se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: La Teoría de los Datos Teóricos (Martin y Synge),

la Teoría Cinética (Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjenitzer) y la teoría desarrollada (Golay) para columnas capilares.

Según la teoría de los datos, una columna cromatográfica está constituida por una serie de platos que contiene una fase estacionaria. Supone que el volumen de fase estacionaria en cada plato es constante, que el volumen de fase móvil es constante de plato a plato, que en cada plato las dos fases están en equilibrio y que el valor del coeficiente de distribución es constante e independiente de la concentración del soluto.

La principal desventaja de la Teoría de los Datos Teóricos es la falta de conexión entre la eficiencia de la columna cromatográfica, el tamaño de la partícula, la difusión, la velocidad de flujo y la temperatura. La otra desventaja es que utiliza un modelo basado en muchas suposiciones.

La ecuación que rige esta teoría es:

$$N = 16(tr/w)^2$$

La Teoría Cinética considera el proceso cromatográfico en función de los factores cinéticos que intervienen en él, entre ellos:

- Las múltiples trayectorias (diferentes rutas) que toma un soluto durante su movimiento (migración) a través del empaque de la columna, provocando variaciones en la velocidad del flujo.
- La Difusión axial o longitudinal del soluto en la fase móvil.
- La cinética de la resistencia a la transferencia de masa entre las fases móvil y estacionaria.
- La Ecuación de Van Deemter.

$$HETP \text{ ó } H = A + B/u + C_u$$

Donde  $u = L(\text{cm}) / t_{\text{raire}}(\text{seg})$

## Columna

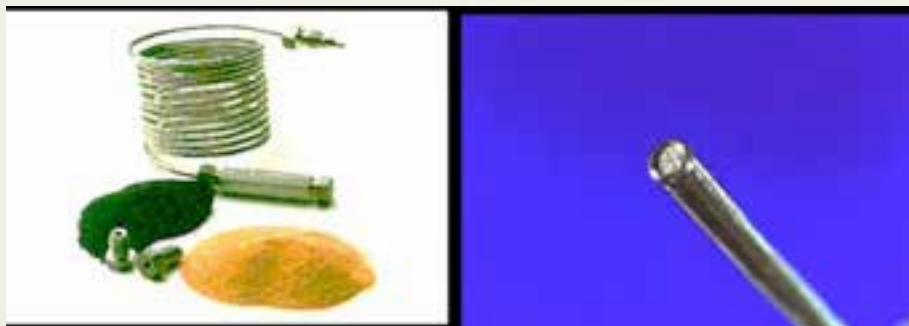
Es el lugar donde ocurre la separación. Se dice que es el corazón de un cromatógrafo.

Los materiales con los que generalmente se elaboran las columnas son: cobre, aluminio, acero inoxidable, vidrio o teflón. El relleno puede ser un sólido o un líquido recubriendo un sólido.

Las columnas se pueden clasificar según el propósito del proceso cromatográfico:

- Empacadas: Analítica o preparativas
- Capilares: W.C.O.T. (Wall Coated Open Tubular) o S.C.O.T. (Support Coated Open Tubular)

*Figura 5. Empaque de columna*



Los factores que afectan la eficiencia de una columna son:

- Longitud de la columna
- Diámetro de la columna (1/4", 1/8", 1/16" de diámetro externo)
- Tamaño de las partículas del relleno
- Naturaleza de las fases
- Cantidad de fase estacionaria

- Temperatura de la columna
- Velocidad del gas portador
- Cantidad de muestra inyectada
- Material del cual está elaborada la columna

## Soporte

La función básica del soporte es la de mantener, sostener o retener la fase estacionaria. Idealmente debería ser un material inerte que soporta la fase estacionaria sobre su superficie como una película delgada.

La mayoría de los soportes cromatográficos está hecho de diatomita. Químicamente es casi todo sílice, con algunas impurezas. También se conoce como Tierras diatomáceas o Kieselguhr (palabra alemana). Domina el campo de los soportes debido a su estructura, superficie y disponibilidad.

Hay que tener en cuenta dos aspectos a la hora de elegir un soporte:

- La estructura, que contribuye a la eficiencia de la columna y se refiere al tamaño de la partícula, el diámetro del poro, la densidad y el área superficial.
- La química de superficie o características superficiales, que gobierna la participación del soporte en los resultados de la separación y que se refiere a los grupos silanoles activos y a los iones metálicos.
- La naturaleza de la muestra
- La naturaleza de la fase líquida
- El uso que se da a la columna, que puede ser general o específico
- Precio

Un buen soporte debe reunir las siguientes características:

- Elevada superficie por unidad de volumen
- Estabilidad térmica
- Dureza mecánica suficiente para que resista los procedimientos de revestimientos y relleno
- Inactividad química o de adsorción
- Baja resistencia al paso de la fase móvil

La eliminación o reducción de los sitios activos de adsorción (también conocido como desactivación de la superficie) de un soporte cromatográfico, puede efectuarse de varias maneras:

- Remoción por lavado con ácido (NAW o AW)
- Eliminación o remoción por reacción del Grupo Silanol
- Saturación de la superficie con una fase líquida
- Impregnando o recubriendo con material sólido inerte

## Fase estacionaria líquida

La fase estacionaria líquida está relacionada con dos términos: polaridad y selectividad.

Las fases líquidas podemos clasificarlas según sus polaridades cromatográficas, para lo que nos valemos de unas constantes que determinan dicha polaridad y se tienen dos sistemas:

***Constante de Rohrchneider***

***Constante de McReynolds***

Existen muchas discusiones sobre la definición y descripción del parámetro polaridad en cromatografía. Se puede decir que la polaridad de una fase estacionaria líquida se refiere a las interacciones intermoleculares que involucra dipolos permanentes.

La selectividad es definida como las diferentes atracciones intermoleculares.

Para que un líquido sirva como fase estacionaria debe reunir ciertas cualidades:

- Viscosidad
- Tensión superficial
- Tensión de vapor
- Selectividad respecto a los componentes de la fase móvil
- Reversibilidad del reparto
- Estabilidad térmica

## Gas portador

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra y crear una matriz adecuada para el detector. Este debe reunir ciertas condiciones:

- Debe ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria)
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa
- Fácilmente disponible y puro
- Económico
- Adecuado al detector a ser utilizado

## Detectores

Un detector es un dispositivo que actúa como los “ojos” de un cromatógrafo y sirve para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica. Esta unidad es capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecer información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física.

Un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador, llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna. Esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico o integrador permitiendo indicar el momento en que los componentes salen de la columna.

Los detectores pueden ser clasificados de la siguiente manera:

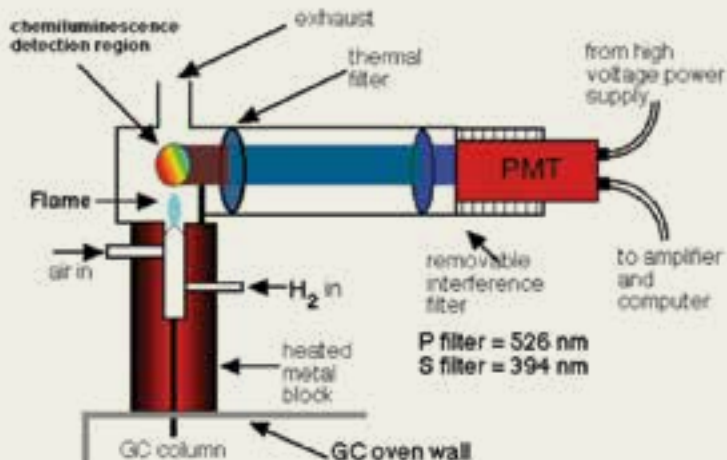
### ***Según su grado de selectividad***

- Universales. Responde a la mayoría de los solutos que pasan por él.
- Específicos o selectivos. Exhibe una gran respuesta a un grupo particular de sustancias con un mínimo de respuesta a otras.
- Detectores destructivos y No destructivos. Esta clasificación, obviamente, es en referencia a si la muestra es destruida o no.

### ***Según su modo de respuesta***

- Dependientes del flujo másico. Producen una señal que es proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él en la unidad de tiempo, pero es independiente del volumen de gas portador requerido para la elución.
- Dependiente de la concentración. Dan una señal proporcional a la cantidad de soluto por unidad de volumen de gas portador que pasa a través de él.
- Detectores según el proceso de detección ionización, óptico-espectroscópico, electroquímico, etc.

Figura 6. Detector de llama



## Características de los Detectores

Se pueden identificar las siguientes:

- Sensibilidad. Medida de la efectividad de un detector para convertir la muestra en una señal eléctrica medible.
- Linealidad. Rango de masa o concentración de muestra sobre el cual el detector mantiene una sensibilidad constante sin una desviación arbitraria. El significado práctico de la linealidad del detector es el que indica al analista la concentración para la cual el detector es confiable. Se identifican dos límites en la curva de linealidad: El límite de concentración inferior, que es dado por el límite de detección y el límite superior, definido por un porcentaje de desviación arbitrario de la curva de linealidad. Normalmente se calcula un 5% de desviación.
- Rango dinámico lineal. Rango sobre el cual la sensibilidad del detector es constante.
- Ruido. Es cuantificado por el promedio de la amplitud pico-pico de la señal. El sig-

nificado de conocer el nivel de ruido de un detector es un factor determinante en la determinación de la cantidad mínima detectable y el límite inferior del rango lineal.

- Límite de Detección. Está definido como la mínima cantidad de sustancia que puede producir una señal que sea el doble del nivel de ruido.
- Corriente de Fondo. Señal constante de salida generada por el proceso en el que un detector está operativo sin que alguna sustancia pase a través de él. Esta señal es muy importante, ya que permite diagnosticar el buen o mal funcionamiento del detector.

## Detectores más usados en cromatografía de gases

- Detector de conductividad térmica. Mide la conductividad térmica del gas portador, ocasionada por la presencia de sustancias eluídas.
- Detector de ionización a la llama. Basado en la medida de las variaciones de la corriente de ionización en una llama oxígeno-hidrógeno debido a la presencia de sustancias eluídas.
- Detector de captura electrónica. Basado en la electronegatividad de las sustancias eluídas, y su habilidad para formar iones negativos por captura de electrones.
- Detector de fotometría a la llama. Basada en la medida de la intensidad de la emisión molecular de la fluorescencia de heteroátomos en las moléculas orgánicas.
- Detector de ionización de llama alcalina.
- Detector de espectrometría de masas.

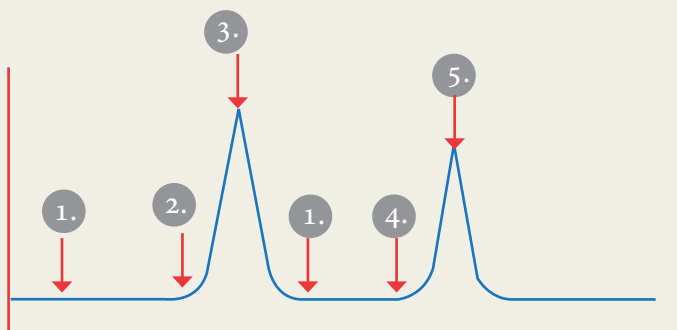
## Cromatograma y su interpretación

Los siguientes términos, recomendados por la IUPAC, son utilizados en un cromatograma típico: (*Ver figura 7*)

- Línea base
- Pico cromatográfico
- Base del pico

- Área del pico
- Altura del pico
- Ancho del pico
- Ancho del pico a la mitad de la altura

*Figura 7. Salida del Detector durante la elusión de los componentes*



1. Puente detector balanceado
2. El primer componente comienza a eluir de la columna y ser detectado por el termistor de medición
3. Concentración del pico del primer componente
4. El primer componente comienza a eluir de la columna y ser detectado por el termistor de medición
5. Concentración del pico del segundo componente

## Medida de la altura o área de pico

### Altura del pico

Medida que se efectúa para cada pico de interés desde la línea base hasta el máximo del pico. Los errores de malas mediciones se pueden atribuir a:

- a) Insuficiente resolución
- b) Variaciones en la línea base
- c) Picos extremadamente pequeños

Las desviaciones en la línea base se pueden compensar por interpolación de ésta, entre el principio y el final del pico.

### Área del Pico

Existen varias técnicas para la determinación del área de un pico cromatográfico:

- a) **Integración Manual**, que contiene los siguientes métodos geométricos:
  - Triangulación: En esta técnica se trazan líneas tangentes a cada lado del pico. La altura se mide desde la línea base hasta la intersección de las dos tangentes. El ancho se mide tomando la intersección de las dos líneas tangentes con la línea base. Luego se utiliza la fórmula  $A = 1/2 \cdot \text{Altura del Pico} \cdot \text{Base del Pico}$ . Las limitaciones de esta técnica están en el trazado de las líneas tangentes. Un pequeño error al trazar las tangentes puede afectar la medida de la altura.
  - Altura por ancho a la mitad de la altura
- b) **Métodos Mecánicos**
  - Planimétricos
  - Corte y pesada: Esta técnica requiere recortar el pico del cromatograma, luego pesarlo en una balanza analítica. Depende mucho de la habilidad del operador.

Pueden introducirse errores por cambios en la humedad del papel, la grasa de las manos del operador, homogeneidad del papel. Se recomienda utilizar una fotocopia del cromatograma para no destruir el original.

#### c) **Integración automática**

- Electromecánica
- Electrónica

## **Análisis Cualitativo**

Los procedimientos para la identificación de los picos cromatográficos se dividen en las siguientes categorías:

- Identificación cromatográfica
- Por datos de retención
- Por series homólogas (Índices de Retención de Kovacs)
- Identificación no cromatográfica
- Análisis clásicos. Identificación por:
  - a) Adición de estándar; b) Formación de derivados; c) Sustracción de un componente
- Identificación con Técnicas Auxiliares: UV, IR, MS, RMN

## **Análisis Cuantitativo**

Existen varios métodos para cuantificar un pico cromatográfico:

- Normalización de área
- Normalización de área con factores de respuesta
- Estandarización externa
- Estandarización interna

## Nociones básicas de cromatografía

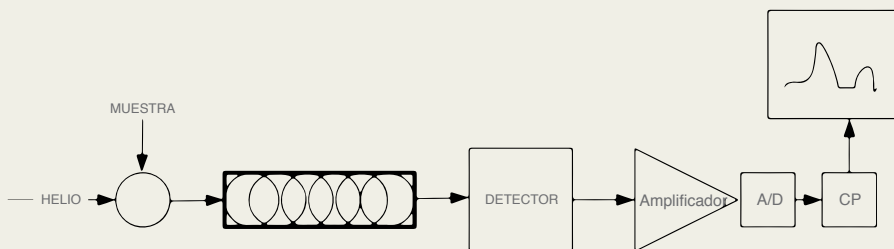
Un cromatógrafo básico se encuentra compuesto por una columna, un detector, un elemento acondicionador de señal, un conversor A/D y un computador para realizar los cálculos. El gas a analizar es arrastrado por la columna con un gas portador (Gas carrier, helio o hidrógeno). El detector de gas puede ser por conductividad térmica (hasta C6) o FID (por ionización de Flama C7 y superiores).

La columna resulta ser una restricción en donde los componentes más pesados tendrán un tiempo de tránsito mayor que los livianos. Cuanto más livianos sean los componentes a separar, más larga será la columna. Cuanto más pesado sea el componente, tanto más corta será la columna.

En conclusión, la columna deberá ser lo suficientemente larga como para separar los componentes livianos y lo suficientemente corta como para que, además de separar correctamente los componentes livianos, el tiempo de tránsito de los componentes pesados sea lo necesariamente corto.

### Cromatógrafo Básico

*Figura 8. Cromatógrafo básico. Flujograma*



Para entender mejor como funciona una columna cromatografía, hagamos la siguiente analogía. Sabemos que el gas natural está compuesto por diferentes hidrocarburos en estado gaseoso y también pueden aparecer CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> u otros componentes.

Estos hidrocarburos, por su composición molecular, pueden ser livianos (metano CH<sub>4</sub>, nitrógeno N<sub>2</sub>, dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), de peso mediano (propano C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, butano C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y pentano C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) y pesados (Hexanos y superiores C<sub>6</sub>+).

Vamos a pensar que el gas natural es una manada de tres tipos de animales:



**Anta**

—————→ *Pesados*



**Tigre**

—————→ *Medianos*



**Urina**

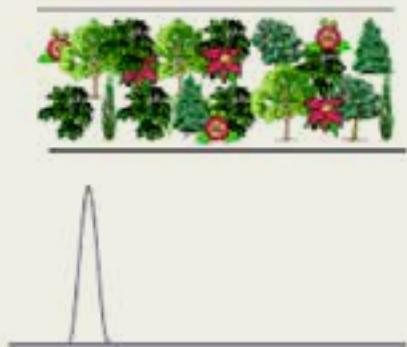
—————→ *Livianos*

Esta manada deberá atravesar una selva (analogía de columna). Los animales más pequeños y ágiles serán los primeros en atravesarla, luego los tigres y más tardes las antas. Así separamos todos los componentes que habían entrado juntos.

PRIMERA FASE



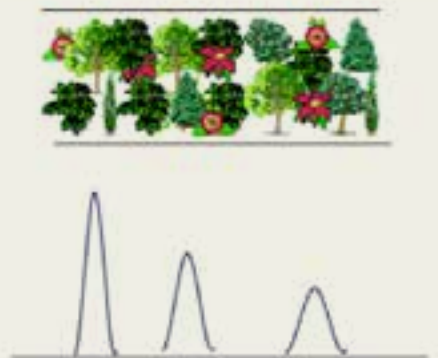
SEGUNDA FASE



### TERCERA FASE



### CUARTA FASE







# **TEORÍA DE LA OPERACIÓN (DANIEL MODELO 500 – 2350)**

## Teoría de la Operación (Daniel modelo 500 – 2350)

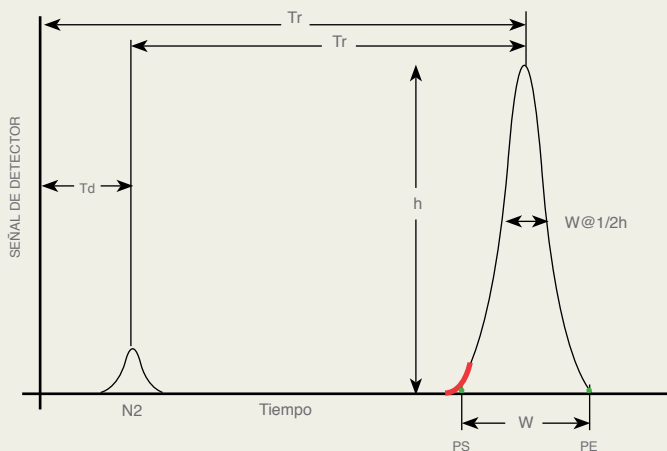


Figura 9. Señal detector vs tiempo

$T_r$  - Tiempo de retención del pico a partir del inicio de análisis

$T_r'$  - Tiempo de retención del pico relativo a un pico de referencia

$T_m$  - Tiempo muerto (en la fase móvil, hasta que sale el primer componente)

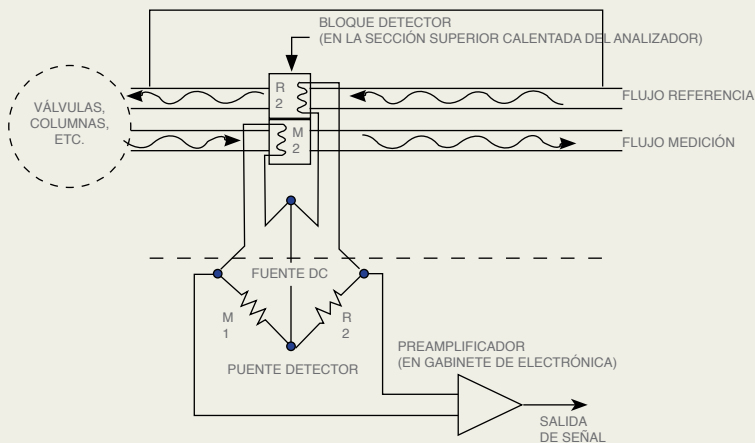
$H$  - Altura de pico (desde línea base hasta cumbre)

$SS$  - Sensibilidad de pendiente (nivel de inflexión de picos)

$W$  - Ancho de pico (en seg), es  $W=PE-PS$  (Fin de pico – Inicio de Pico)

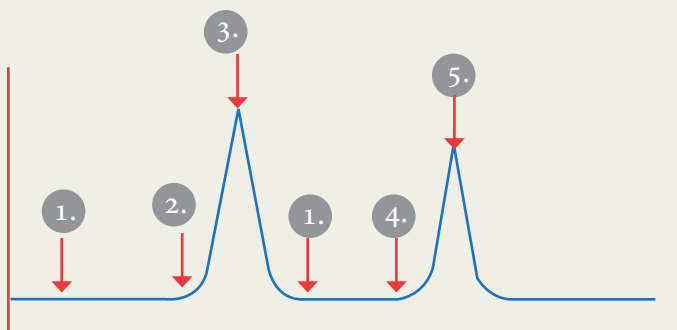
$W@1/2h$  - Ancho de pico a media altura

## Detector del Analizador



*Figura 10. Puente de Weastone*

- El detector es TCD, una red de puente balanceada con termistores.
- Un termistor actúa como elemento de referencia y el otro como medición.
- El preamplificador amplifica la señal diferencial de los dos termistores.
- La señal es proporcional a la concentración del componente detectado.
- El preamplificador tiene 4 canales de ganancia y un compensador por desviación de línea base
- La señal del preamplificador se envía al Controlador para realizar el cálculo post-run



*Figura 11. Salida del Detector durante la elusión de los componentes*

1. Puente detector balanceado
2. El primer componente comienza a eluir de la columna y ser detectado por el termistor de medición
3. Concentración del pico del primer componente
4. El primer componente comienza a eluir de la columna y ser detectado por el termistor de medición
5. Concentración del pico del segundo componente

## Adquisición de datos

- La adquisición de datos hace referencia al tratamiento y registro de las señales del detector TCD.
- El Controller registra 40 puntos del cromatograma por segundo (cada 25  $\mu$ s). Luego cada punto se digitaliza en una ADC de 16 bits y se almacena en la memoria búfer.
- Sólo se procesan los últimos 256 puntos.

El parámetro Peak Width (PW) define el ancho típico del pico a procesar, a su vez permite reducir los puntos del cromatograma a una razón de 40/PW, es decir, que se promediarán 40/PW puntos y se almacenará el punto resultante. Con esto se logran dos cometidos:

- Reducción del ruido estadístico que se minimiza a  $\sqrt{PW}$ .
  - Se controla el ancho de banda de la señal cromatográfica, lo que evita detectar ruidos pequeños o perturbaciones como picos verdaderos.
- El PW corresponde al pico más angosto dentro del grupo de picos que interesa detectar.

## Detección de picos

- En general, la identificación de los picos es automática. En modo Forced Integration se puede asignar el inicio y fin de pico.
- La identificación automática se inicia cuando Integrate Inhibit está en off.
- El Controller utiliza un filtro digital de detección de pendiente, que es una combinación de filtro paso bajo y un diferenciador. La resultante se compara con el operador Slope Sensitivity (defecto 8).
- Un Slope Sensitivity bajo lo hace más sensible y un valor alto lo hace menos sensible. Ejemplo: Un valor alto es más apropiado para señales ruidosas o con mucha ganancia.
- Este proceso produce una tabla de picos con áreas no normalizadas y normalizadas, tiempo de retención, etc.
- En cromatografía, el área del pico es proporcional a concentración.

## Cálculo de análisis

### Análisis de concentración con factor de respuesta

El cálculo de concentración requiere un factor de respuesta único por cada componente, que se ingresa manualmente o se calcula por procedimientos de calibración:

$$FRA_n = \frac{Area_n}{Cal_n}$$

$$FRH_n = \frac{Altura_n}{Cal_n}$$

|            |                                                                    |
|------------|--------------------------------------------------------------------|
| $FRA_n$    | Factor de Respuesta de Área del componente $n$ en área por mol%    |
| $FRH_n$    | Factor de Respuesta de Altura del componente $n$                   |
| $Área_n$   | Área asociada al componente $n$ en el gas de calibración           |
| $Altura_n$ | Altura asociada al componente $n$ en mol% en el gas de calibración |
| $Cal_n$    | Concentración del componente $n$ en mol% en el gas de calibración  |

Los factores calculados se almacenan en el controller para futuros usos y se imprimen en los reportes de configuración y calibración.

## Cálculos básicos

El factor de respuesta se calcula así:

$$FRProm_n = \frac{\sum_{i=1}^k FR_i}{k}$$

|                     |                                                                                           |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| FRProm <sub>n</sub> | Factor de Respuesta Promedio de Área o Altura del componente <i>n</i>                     |
| FR <sub>n</sub>     | Factor de Respuesta de Área o Altura del componente <i>n</i> en la corrida de calibración |
| k                   | Número de la corrida de calibración actualmente en uso                                    |

El porcentaje de desviación del nuevo Factor de Respuesta se calcula así:

$$\%desviación_n = 100 * \left( \frac{FRnuevo_n}{FRviejo_n} - 1 \right)$$

|              |                                                                    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------|
| % desviación | Porcentaje de desviación del componente <i>n</i>                   |
| FRnuevon     | Factor de Respuesta Nuevo de Área o Altura del componente <i>n</i> |
| FRviejon     | Factor de Respuesta Viejo de Área o Altura del componente <i>n</i> |

## Cálculo de concentración en mol% sin normalización

Una vez que se calculan los factores de respuesta, las concentraciones de los componentes se calculan así:

$$CONC_n = \frac{Area_n}{FRA_n}$$

$$CONC_n = \frac{Altura_n}{FRH_n}$$

|            |                                                                                                     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $CONC_n$   | Concentración del componente n en mol%                                                              |
| $Area_n$   | Área del componente n en la muestra desconocida                                                     |
| $FRA_n$    | Factor de Respuesta de Área del componente n calculado del área de una muestra de calibración       |
| $Altura_n$ | Altura del componente n en la muestra desconocida                                                   |
| $FRH_n$    | Factor de Respuesta de Altura del componente n calculado de la altura de una muestra de calibración |

## Cálculo de concentración en mol% con normalización

Una vez se calculan las concentraciones sin normalización, se continúa con el siguiente cálculo:

$$CONCN_n = 100 * \frac{CONC_n}{\sum_{i=1}^k CONC_i}$$

|          |                                                                                                             |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $CONC_n$ | Concentración normalizada del componente n en porcentaje de la concentración total del gas                  |
| $CONC_n$ | Concentración no normalizada del componente n en mol%                                                       |
| $CONC_i$ | Concentración no normalizada (en mol%) de cada uno de los componentes k a ser agrupados en la normalización |
| k        | Número de componentes a incluir en la normalización                                                         |

## Ciclo de análisis y diagrama de válvulas

Características:

- El tiempo de análisis dura aproximadamente 490 segundos
- El itinerario de análisis es programable
- El detector analiza los siguientes componentes:

**C6+ ,C3 ,i-C4 , n-C4, i-C5, n-C5, CO2, C2, O2, N2, C1**

- Cada válvula cromatográfica es actuada con aire de instrumento
- Existen 4 válvulas cromatográficas de 6 puertos:
  - Sample valve (SV)
  - Backflush Valve (BFV)
  - Dos Dual Column Valve (DCV)
  - La presión del carrier en el panel debe ser 85 psig.
  - La presión de muestra debe estar entre 15-20 psig

## Ciclo de análisis

| ESTADO                  | DURACIÓN | OBSERVACIONES                                                                   |
|-------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Purga de Muestra        | 10 seg   | La muestra se purga durante 10 seg y en el segundo 0 la válvula SSO se cerrará. |
| Sangrado de Muestra     | 5 seg    | Durante este tiempo la muestra fluirá a presión atmosférica.                    |
| Inyección/Flujo Directo | 29 seg   | La muestra es inyectada a las columnas.                                         |
| Backflash de Muestra    | 466 seg  | Los componentes pasan a los detectores                                          |

## Evento de válvulas

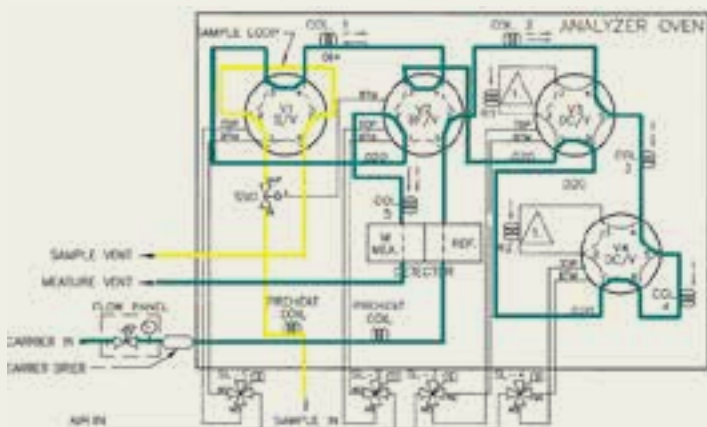
- Purga de la Muestra por 10 seg.
- La válvula SSO se cierra al seg. 0 y V2 se coloca en ON
- Al seg. 1 las válvulas V3 y V4 se activan a la posición ON
- Después de 5 seg. de sangrado de muestra a presión atmosférica, V1 se coloca en ON y se produce la inyección de muestra a las columnas durante 29 seg.
- A los 10 seg. la V1 retorna a OFF
- El Backflush (V2 a OFF) se produce a los 34 seg. lo que permite detectar el C6+ que sale de la Col. 1
- La V3 pasa a OFF a los 72 seg. lo que permite medir con el sensor el C3, iC4, nC4, iC5 y nC5 procedentes de la Col. 2
- La V3 retorna a ON (239 seg.) y la V4 se coloca en OFF (265 seg.) para que se midan en el detector tanto CO2 como C2 provenientes de Col. 3
- V4 vuelve a ON (350 seg.) para permitir llevar de Col. 4 al detector: O2, N2, C1

|               |         |                 |       |       |
|---------------|---------|-----------------|-------|-------|
| Analysis Time | 490     |                 |       |       |
| Cycle Time    | 500     |                 |       |       |
| Valve Events: |         |                 |       |       |
|               | Type    | Valve/DO #      | State | Time  |
| 1             | Valve # | 2 - Backflush   | On    | 0.0   |
| 2             | Valve # | 4 - Dual Column | On    | 1.0   |
| 3             | Valve # | 3 - Dual Column | On    | 1.0   |
| 4             | Valve # | 1 - Sample      | On    | 5.0   |
| 5             | Sam Sw  |                 |       | 7.0   |
| 6             | Valve # | 1 - Sample      | Off   | 10.0  |
| 7             | Valve # | 2 - Backflush   | Off   | 34.0  |
| 8             | Valve # | 3 - Dual Column | Off   | 72.0  |
| 9             | Valve # | 3 - Dual Column | On    | 239.0 |
| 10            | Valve # | 4 - Dual Column | Off   | 265.0 |
| 11            | Valve # | 4 - Dual Column | On    | 350.0 |

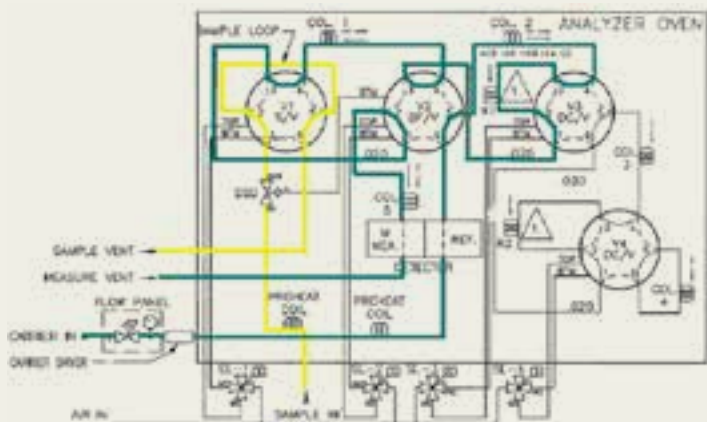


## Modo Backflush

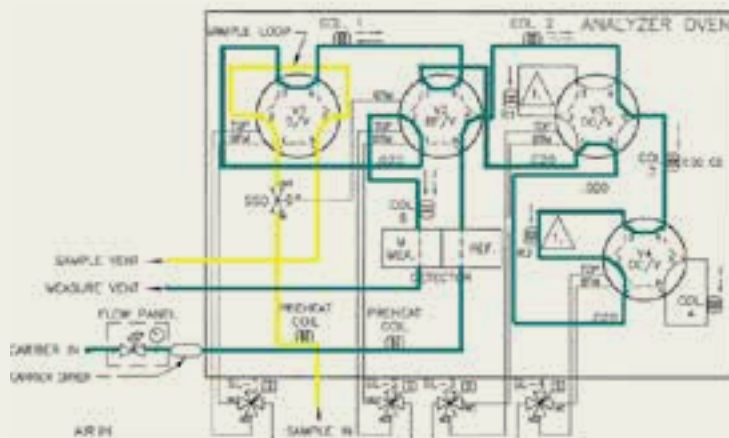
La válvula (V2) de BF se coloca en posición OFF, esto permite que el C6+ que está en la Col. 1 sea transportado al detector.



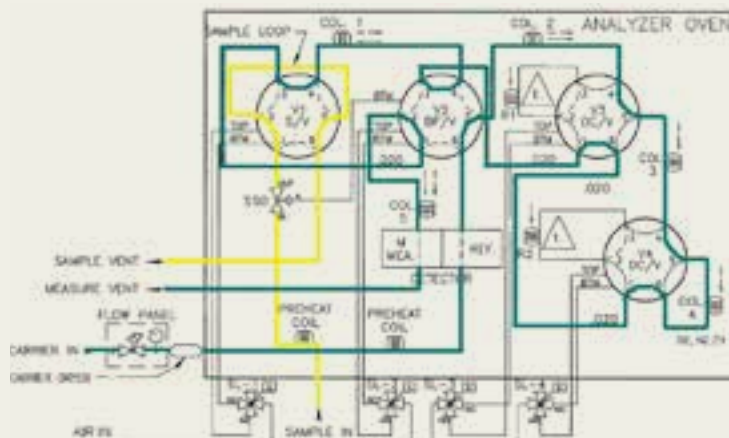
La válvula (V3, Dual column) se coloca en posición OFF, esto permite que los componentes C3 - nC5 que están en la Col. 2 sean medidos en el detector.



La válvula V3 vuelve a ON y la válvula V4 se coloca en posición OFF para permitir la medición de CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub> que se encuentran en la Col. 3.



La válvula V4 se coloca nuevamente en posición ON para permitir que el carrier transporte los componentes de la Col. 4 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>) al detector.







# **CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL DE EXPORTACIÓN**



finales. Esto ha llevado a establecer normas y especificaciones respecto de la calidad de gases naturales.

Para continuar con el tema se debe conocer algunos conceptos:

Es una mezcla de hidrocarburos en estado gaseoso a las condiciones de presión y temperatura de transporte con bajos contenidos de inertes y contaminantes.

| CATEGORÍA                | COMPONENTE                                    | CANTIDAD              |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|
| Hidrocarburo parafínico  | Metano CH <sub>4</sub>                        | 70 - 98%              |
|                          | Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>           | 1 - 10%               |
|                          | Propano C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>         | trazas - 5%           |
|                          | Butanos C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>        | trazas - 2%           |
|                          | Pentanos C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>       | trazas - 1%           |
|                          | Hexanos C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>        | trazas - 0.5%         |
|                          | Heptanos y más C <sub>7</sub> +               | nada - trazas         |
| Hidrocarburos cíclicos   | Ciclopropano C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>    | trazas                |
|                          | Ciclopentano C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   | trazas                |
| Hidrocarburos aromáticos | Benceno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> y otros | trazas                |
| No Hidrocarburos         | Nitrógeno N <sub>2</sub>                      | trazas - 15%          |
|                          | Dióxido de Carbono CO <sub>2</sub>            | trazas - 1%           |
|                          | Sulfuro de Hidrógeno H <sub>2</sub> S         | trazas ocasionalmente |
|                          | Helio He                                      | trazas - 5%           |
|                          | Agua H <sub>2</sub> O                         | trazas - 5%           |
|                          | Otros compuestos                              | trazas ocasionalmente |
|                          |                                               |                       |

*Datos obtenidos del Manual del operador (conocimientos básicos)*

### **Propiedad físico-química**

Son características físicas y/o químicas que tienen los diferentes elementos. Como propiedad física puede ser densidad, poder calorífico, punto de rocío, gravedad específica, y otros. Como propiedad química está la capacidad de reacción (oxidante y/o reductor) y otros.

### **ASTM**

Es una norma americana para prueba de materiales que involucra todo tipo de cálculos y análisis de las propiedades físico - químicos de diferentes fluidos y materiales.

### **Punto de rocío**

Es la temperatura a la cual comienza a condensarse el fluido a una presión determinada.

### **Poder calorífico**

Es la cantidad de energía almacenada en una masa en un determinado volumen (Btu).

### **Composición química**

Es la proporción en la que están diferentes elementos en un mismo fluido o sólido en condiciones físicas conocidas.

### **Densidad**

Es la cantidad de masa que ocupa un volumen a una presión y temperatura conocida.

### **Gravedad específica**

Es la densidad de una sustancia entre la densidad del aire en condiciones normales.

### **Calidad del gas natural**

La necesidad de que los equipos que utilizan gas natural para su operación funcionen correctamente, al mismo tiempo que la necesidad de minimizar los problemas corrosivos en las instalaciones involucradas en la producción, el transporte y la distribución

han llevado a los gobiernos, sociedades de productores, de transportistas, de distribuidores y de consumidores a fijar especificaciones de calidad para este fluido.

Por ello, en general se especifican los contenidos máximos de vapor de agua, de inertes, de CO<sub>2</sub>, de SH<sub>2</sub>, de S orgánico, de sustancias sólidas, de líquidos y la banda de poderes caloríficos como también los contenidos máximos de O<sub>2</sub> de Hg.

Ejemplo: Características del gas natural exportado a Brasil, según los parámetros del control de calidad:

|                                                                          |                                     |             |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| Temperatura base                                                         | 20 °C                               | 68 °F       |
| Presión base                                                             | 760 mmHg                            | 14.696 psia |
| Poder calorífico                                                         | 9000 a 10200 BTU / pie <sup>3</sup> |             |
| Gravedad específica                                                      | 0.59 a 0.69                         |             |
| Contenido máx. de N <sub>2</sub>                                         | 2%                                  |             |
| Contenido máx. de gases inertes CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> y otros | 3.5%                                |             |
| Contenido máx. de Hg                                                     | 0.6 microgramos / m <sup>3</sup>    |             |
| Contenido máx. de O <sub>2</sub>                                         | 0.2%                                |             |
| Contenido máx. de S total                                                | 50 mg / m <sup>3</sup>              |             |
| Contenido máx. de mercaptanos                                            | 15 mg / m <sup>3</sup>              |             |
| Contenido máx. de H <sub>2</sub> S                                       | 5 mg / m <sup>3</sup>               |             |
| Contenido máx. de agua                                                   | 95 mg / m <sup>3</sup>              |             |
| Contenido máx. de CO <sub>2</sub>                                        | 2%                                  |             |

El punto de condensación es de 5 grados centígrados por debajo de la temperatura mínima de operación:

### Composición química

Para determinar la composición química de los gases naturales, se utiliza con exclusividad la técnica de la cromatografía en fase gaseosa. Esta técnica permite determinar

el contenido de inertes y de hidrocarburos en el orden de 0,001% a 100% mol, suficientes para el cálculo de las propiedades de uso corriente en la industria del gas. Utilizando esta técnica analítica completamos las exigencias de las especificaciones nombradas, al determinar el contenido de inertes, además de ser la base de los cálculos de las propiedades físico-químicas como ser: poder calorífico, densidad, punto de rocío de hidrocarburos condensables, estos cálculos se realizan sobre la base de las normas de la ASTM.

### **Contenido de vapor de agua**

La presencia de vapor de agua en cantidades, que bajo condiciones de presión y temperatura de operación pueda condensar, es uno de los problemas de los transportistas, distribuidores y operadores de plantas de acondicionamiento y recuperación de gas natural.

Los llamados hidratos producen taponamientos de las líneas con los riesgos que esto conlleva. Estos compuestos tienen fórmulas del tipo  $C_nH_{m_x}H_2O$ , que si tenemos en cuenta la poca cantidad de agua que satura a los hidrocarburos gaseosos, resulta que para tener la cantidad de agua necesaria para formar un hidrato, la necesidad de existencia de agua en estado líquido. Esta es una condición necesaria, aunque también no suficiente, pero también se deben dar otras como temperatura, presión y tipos de movimiento.

Para la determinación de contenido de agua se cumple con la norma ASTM 1246 que utiliza el principio de espejo enfriado. A partir de la temperatura de rocío se puede calcular la concentración en miligramos por metro cúbico, a través de algoritmos de cálculos.

### **Contenido de H<sub>2</sub>S y S orgánico**

El H<sub>2</sub>S es uno de los contaminantes más comunes, es limitado por su corrosividad y por la formación de SO<sub>3</sub> en la combustión, lo que la hace no higiénica. La determinación de tales contenidos se efectúa mediante métodos colorimétricos, electroquímicos, químicos, cromatográficos con detector de quimioluminiscencia y otros.

Se debe tomar en cuenta la toma y transporte de la muestra dada la gran reactividad de este compuesto, pues salvo los recipientes de vidrio y aluminio y aceros recubiertos especialmente escapan del ataque.

Los compuestos como sulfuros, mercaptanos, bisulfuros, etc., de índole orgánica son de carácter poco corrosivos. Por eso su tolerancia es mayor.

### **Contenido de inertes**

La proporción presente de inertes en el gas hace que la cantidad de energía o poder calorífico disminuya, y por ende, su valor económico por unidad de volumen. Se debe tomar en cuenta también que el CO<sub>2</sub> en presencia de agua es altamente corrosivo provocando pitting interno.

### **Contenido de partículas líquidas**

El origen de las partículas líquidas en los gasoductos y líneas de distribución en general son los compresores, tanto por las pérdidas normales en los sellos de los turbo. Su determinación es muy difícil y sólo puede evaluarse por los retenidos en filtros existentes antes de las plantas compresoras, como en los city gates. Estos pueden provocar erosión interna o taponamientos.

### **Punto de rocío**

Es importante conocer el punto de rocío de los hidrocarburos para evitar que en la línea surja condensación y provoque erosión y daño en los equipos ya que a esas presiones y a esas velocidades una partícula líquida es como una bala.

### **Contenido de partículas sólidas**

La existencia de partículas sólidas, en especial sílice y óxido de hierro, son comunes en los gasoductos. Su determinación es engorrosa dadas las condiciones de altas presiones, pero su concentración se ve disminuida por el filtrado que se efectúa en la aspiración de las plantas compresoras. Esta es una razón operativa imprescindible para preservar los compresores.

### **Propiedades físico - químicas**

El poder calorífico, las densidades, el índice de Wobbe, y el punto de rocío de hidrocarburos son calculadas a partir de la composición química y las condiciones de presión y temperatura que se especifiquen. Por ello existen varias bases de datos para compuestos puros y la elección de la misma debe ser efectuada por consenso.

### **Mercurio**

El mercurio está presente en el gas natural como compuesto organometálico e inorgánico y en su forma elemental en función del origen del gas. El mercurio elemental en fase gaseosa corroe los intercambiadores de calor de aluminio.

La eliminación del mercurio es por amalgamación del metal base al que le quita la resistencia mecánica, por ello se debe eliminar antes de su llegada a los equipos donde el gas de entrada se enfría y el mercurio pueda condensar y comenzar el proceso descrito.







# **INTRODUCCIÓN A LA NORMA D 1945-03**

## Introducción a la Norma D 1945-03

Este método de testeo hace referencia a la determinación de composiciones químicas de gases naturales y mezclas gaseosas similares dentro del rango de composición mostrado en la tabla 1.

**TABLE 1 Natural Gas Components and Range of Composition Covered**

| Component        | Mol %       |
|------------------|-------------|
| Helium           | 0.01 to 10  |
| Hydrogen         | 0.01 to 10  |
| Oxygen           | 0.01 to 20  |
| Nitrogen         | 0.01 to 100 |
| Carbon dioxide   | 0.01 to 20  |
| Methane          | 0.01 to 100 |
| Ethane           | 0.01 to 100 |
| Hydrogen sulfide | 0.3 to 30   |
| Propane          | 0.01 to 100 |
| Isobutane        | 0.01 to 10  |
| n-Butane         | 0.01 to 10  |
| Neopentane       | 0.01 to 2   |
| Isopentane       | 0.01 to 2   |
| n-Pentane        | 0.01 to 2   |
| Hexane isomers   | 0.01 to 2   |
| Heptanes+        | 0.01 to 1   |

Esta norma titula “Método de testeo para análisis de gas natural por cromatografía de gases”.

Los componentes en una muestra son físicamente separados por cromatografía de gases (GC) y comparados con datos de calibración obtenidos bajo condiciones de operación idénticos de una mezcla estándar de composición conocida.

Los componentes pesados pueden ser agrupados dentro de picos gracias a la inversión del flujo del gas carrier a través de la columna.

La composición de la muestra es calculada por comparación ya sea de las alturas de pico, áreas de pico o ambas con los valores correspondientes obtenidos con el estándar de referencia.

Este método de testeo es de significancia para proveer datos para el cálculo de propiedades físicas como BTU, densidad relativa y otras.

## Equipos

Equipos (Aparatos):

- a) **Detector.** Debe ser del tipo conductividad térmica o su equivalente en sensibilidad y estabilidad. El TCD debe ser lo suficientemente sensible para producir una señal de al menos 0.5 mV para 1 mol% de n-butano en una muestra de 0.25 ml.
- b) **Instrumentos de Registro.** Tanto los registradores gráficos como integradores electrónicos son utilizados para mostrar los componentes separados. Aunque los primeros no son necesarios cuando se utiliza una integración electrónica, son muy útiles para evaluar el desempeño de los instrumentos.
- c) **Atenuador.** En caso de que el cromatograma sea interpretado usando métodos manuales, debe incluir un atenuador con la señal de salida del detector para mantener los picos máximos dentro del rango de la carta del registrador.
- d) **Sistema de toma muestra.** Debe estar construido de materiales inertes y que no absorban los componentes de la muestra. El material de preferencia es el acero inoxidable. El sistema toma muestra debe ser mantenido con preferencia a temperatura constante  $\pm 1^\circ\text{C}$ .
- e) **Control de temperatura de la columna.** Una operación isotérmica consiste en mantener la columna a una temperatura constante durante el análisis de la muestra. También puede usarse la programación de temperatura donde la temperatura del horno no debe exceder los límites recomendados para los materiales en la columna.
- f) **Control de temperatura del detector.** La temperatura del detector debe ser constante durante el análisis y debe ser igual o mayor a la temperatura máxima de la columna.

- g) **Control de gas carrier.** El instrumento debe estar equipado para proveer un flujo de gas carrier constante. La pureza del carrier será mayor si se utilizan filtros a la entrada del cromatógrafo.
- h) **Columnas.** Deben ser construidas de materiales inertes y no absorbedores de los componentes del gas muestra, con preferencia acero inoxidable. Las columnas de absorción son usadas para separar O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>. Las columnas de partición deben separar desde C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> y CO<sub>2</sub>.
- i) **Secador.** Debe ser instalado al ingreso de muestra al equipo, remover la humedad sin quitar los componentes selectivos a ser analizados.
- j) **Válvulas.** Son necesarias para permitir el switching (cambio), backflush o para análisis simultáneos.

## Cálculos

### Componentes livianos y pentanos

Medir la altura de pico de cada pentano y livianos, convertir a la misma atenuación los componentes de la muestra y componentes estándar para luego calcular la concentración de cada componente.

$$C = S \times (A/B) \quad (4)$$

where:

- $C$  = component concentration in the sample, mol %.
- $A$  = peak height of component in the sample, mm.
- $B$  = peak height of component in the standard, mm; and
- $S$  = component concentration in the reference standard, mol %.

Si se analiza aire a presión reducida para calibración de O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>, se debe corregir la ecuación de la siguiente forma:

$$C = S \times (A/B) \times (P_a/P_b) \quad (3)$$

where:

$P_a$  = pressure at which air is run and

$P_b$  = true barometric pressure during the run, with both pressures being expressed in the same units.

Use valores de composición de 78,1% N<sub>2</sub> y 21,9% O<sub>2</sub> para aire seco porque el argón eluye con O<sub>2</sub> en una columna molecular de Sieve bajo condiciones normales.

### Hexanos y componentes pesados

Medir las áreas de los picos hexanos, heptanos y superiores del flujo inverso. También medir las áreas de los pentanos en el cromatograma y ajustar las áreas medidas a la misma base.

Calcular las áreas corregidas de los picos de flujo inverso como sigue:

$$\text{Corrected } C_6 \text{ area} = 72/86 \times \text{measured } C_6 \text{ area}$$

$$\begin{aligned} \text{Corrected } C_7 \text{ and heavier area} \\ = 72/A \times \text{measured } C_7 \text{ and heavier area} \end{aligned}$$

Donde: A= Peso mol. promedio de C<sub>7</sub> y fracción de pesados

Puede considerarse A = 98

## Precisión

### Repetibilidad

Es la diferencia entre dos resultados sucesivos obtenidos por el mismo operador con el mismo equipo bajo condiciones de operación constantes en materiales de testeo idénticos. Esas diferencias deben permanecer dentro los siguientes rangos:

| Component, mol % | Repeatability |
|------------------|---------------|
| 0 to 0.09        | 0.01          |
| 0.1 to 0.9       | 0.04          |
| 1.0 to 4.9       | 0.07          |
| 5.0 to 10        | 0.08          |
| Over 10          | 0.10          |

### Reproducibilidad

Es la diferencia entre dos resultados obtenidos por diferentes operadores en diferentes laboratorios en materiales de testeo idénticos. Estos se considerarán sospechosos si difieren de las siguientes cantidades:

| Component, mol % | Reproducibility |
|------------------|-----------------|
| 0 to 0.09        | 0.02            |
| 0.1 to 0.9       | 0.07            |
| 1.0 to 4.9       | 0.10            |
| 5.0 to 10        | 0.12            |
| Over 10          | 0.15            |

Adjuntamos un ejemplo de un contraste a un Equipo Cromatográfico dando valores obtenidos que cumplen con la Norma A.S.T.M. D 1945-03

## CONTRASTE DE EQUIPO CROMATOGRÁFICO

| COMPONENTES | GAS PATRÓN | 1a CORRIDA | 2a CORRIDA | DIFERENCIAS |              |
|-------------|------------|------------|------------|-------------|--------------|
|             |            |            |            | Repr. MOL % | Repet. MOL % |
| MOL %       | MOL %      | MOL %      | MOL %      |             |              |
| NITROGENO   | 2,51       | 2,51       | 2,51       | 0,00        | 0,00         |
| A.CARBONICO | 1,00       | 1,00       | 1,00       | 0,00        | 0,00         |
| METANO      | 89,56      | 89,60      | 89,59      | -0,04       | -0,04        |
| ETANO       | 5,00       | 4,97       | 4,97       | 0,03        | 0,03         |
| PROPANO     | 1,00       | 0,99       | 1,00       | 0,01        | 0,01         |
| iso BUTANO  | 0,30       | 0,30       | 0,30       | 0,00        | 0,00         |
| nor BUTANO  | 0,30       | 0,30       | 0,30       | 0,00        | 0,00         |
| neo PENTANO | 0,10       | 0,10       | 0,10       | 0,00        | 0,00         |
| iso PENTANO | 0,10       | 0,10       | 0,10       | 0,00        | 0,00         |
| nor PENTANO | 0,10       | 0,10       | 0,10       | 0,00        | 0,00         |
| HEXANO +    | 0,03       | 0,03       | 0,03       | 0,00        | 0,00         |
| TOTAL       | 100,00     | 100,00     | 100,00     | 0,00        | 0,00         |

## TOLERANCIAS PERMITIDAS POR LA NORMA ASTM D 1945-03

| CONT. MOLAR<br>MOL % | REPROD.<br>MOL % | REPETIV<br>MOL % |
|----------------------|------------------|------------------|
| De 0.0 a 0.1         | 0,02             | 0,01             |
| De 0.1 a 1.0         | 0,07             | 0,04             |
| De 1.0 a 5.0         | 0,10             | 0,07             |
| De 5.0 a 10.0        | 0,12             | 0,08             |
| Mayor a 10.0         | 0,15             | 0,10             |

OBSERVACIONES: Los valores obtenidos cumplen con la Norma A.S.T.M. D 1945-03



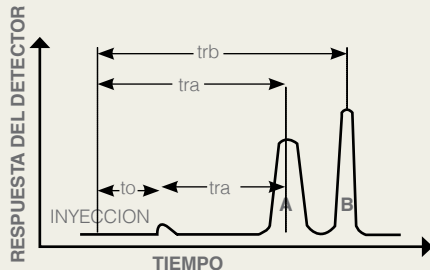
# TEORÍA DE LA CROMATOGRAFÍA DE GAS LÍQUIDO

## Teoría de la cromatografía de gas líquido

Puesto que esto es un manual práctico, no derivaremos las ecuaciones teóricas ni profundizaremos al respecto, sólo definiremos los términos y proporcionaremos los datos cualitativos útiles.

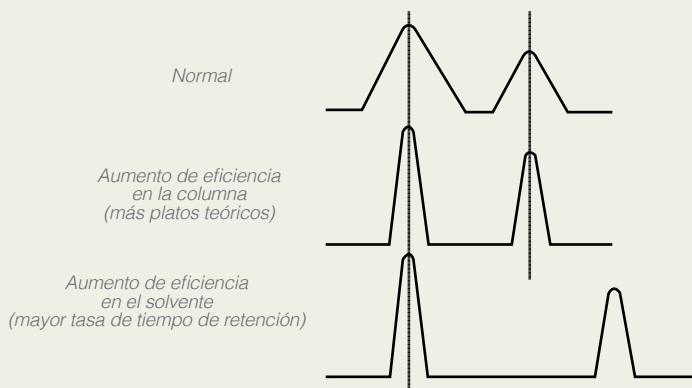
- a) **Tiempo de retención ( $t_r$ )**. Es el tiempo que transcurre desde el punto de inyección hasta el máximo pico. El mismo pico sobre la misma columna en las mismas condiciones siempre tendrán el mismo tiempo de retención (Figura 13).
- b) **Tiempo inerte ( $t_o$ )**. Es el tiempo transcurrido desde la inyección hasta lograr un pico inerte como ser la del aire.

FIGURA 13



- c) **Tiempo de retención reducido ( $t_r'$ )**. Es el tiempo transcurrido del componente en análisis de la fase líquida.
- d) **Eficiencia del solvente vs. eficiencia de la columna**. La eficiencia de la columna se relaciona directamente con el ensanchamiento de los picos de una banda inicialmente compacta al pasar por la columna. La eficiencia del solvente o factor de separación resulta de la interacción del soluto - solvente y determina la posición relativa de las bandas del soluto en un cromatograma. (Figura 14)

FIGURA 14



- a) **Difusión molecular.** Hay difusión en la fase móvil cuando el soluto emigra de la zona de alta concentración hasta la zona de menor concentración. La difusión es inversamente proporcional a la velocidad del gas, pues a mayor flujo de gas el tiempo de difusión es menor.
- b) **Diámetro de partícula.** La eficiencia de la columna mejora si se usan partículas de soporte sólido de tamaño uniforme.
- c) **Longitud de columna.** La longitud de la columna depende de la velocidad del gas ya que existe una longitud óptima para una velocidad de flujo donde se obtiene un tiempo mínimo de análisis. (Figura 15)



## Sistema cromatográfico

Las partes básicas de un cromatógrafo son:

- Una fuente gas portador puro a presión alta
- Un regulador de presión del gas portador
- Entrada de la muestra
- Temperatura de la columna
- Columna cromatográfica
- Detector
- Registrador
- Sistema electrónico

## Gas inerte

El propósito primario del gas portador es transportar los componentes volátiles de la muestra a través de la columna. El propósito secundario es obtener una sensibilidad adecuada para que el detector mida el componente de la muestra. Los gases comúnmente usados son: Helio, nitrógeno e hidrógeno.

El gas inerte debe ser:

- Puro.** Debe ser de alta pureza porque puede alterar químicamente la fase líquida, y por ende, modificar los tiempos de retención. Por ejemplo, las columnas de poliésteres, poliglicoles y poliaminas son susceptibles de ser degradadas por el oxígeno y el agua, provocando que el detector produzcas señales de picos fantasmas.

**Cuadro 1. Especificaciones del helio**

|                        |            |
|------------------------|------------|
| Calidad                | Pureza (%) |
| Grado de investigación | 99.9999    |
| Ultra pura             | 99.999     |
| Elevada                | 99.995     |

- b) Compatible con el detector que se utiliza.** Para detectores de conductividad térmica se usa helio. Pero si se desea medir nitrógeno o helio, se usa argón o nitrógeno. Para detector de ionización de llama se usa argón o nitrógeno.

## Regulador de presión del gas portador

El propósito de la medición y el control de flujo del gas portador es esencial para la eficiencia de la columna debido a que se trabaja a bajas presiones y caídas de presión constante.

Cuando se trabaja con temperatura programada a presión de entrada constante, el caudal disminuirá a medida que aumente la temperatura en la columna, esto se debe al incremento de la viscosidad del gas portador.

Los dos dispositivos más usados para la medición son un rotámetro y un caudalímetro con burbuja de jabón.

### Entrada de la muestra

La muestra al entrar debe ser calentada para facilitar su rápida vaporización y además, para obtener la mejor forma del pico y la resolución máxima, debe usarse la mínima cantidad de muestra.

Para manejar la muestra se usa bomboletas, que son recipientes de presión.

## Temperatura de la columna

El propósito de la temperatura alta de la columna es que el análisis se efectúe en un plazo razonable y suficientemente bajo para lograr la separación deseada.

Cuando el análisis se realiza isotérmicamente a mayores temperaturas, menor es el tiempo de análisis y viceversa.

La operación isotérmica limita a muestras con punto de ebullición cercano, ya que los componentes de bajo punto de ebullición salen tan rápido que se superponen, mientras que los materiales con alto punto de ebullición salen con retraso y picos muy anchos. (Figura 16).

Debido a las dificultades del trabajo isotérmico la operación isotérmica se realiza con temperatura programada. Esto significa que para columnas donde se separan componentes isómeros se realiza a baja temperatura para que los picos queden bien resueltos y luego se aumenta la temperatura, para que los compuestos de punto de ebullición elevados salgan rápido con picos definidos. (Figura 17)

FIGURA 16

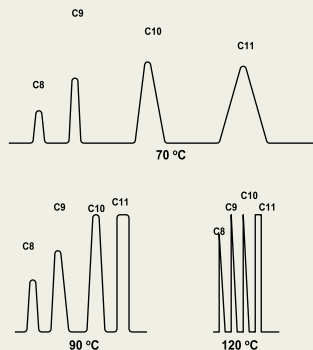
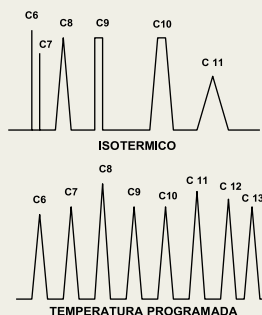


FIGURA 17



## Columnas cromatográficas

La columna es el corazón del cromatógrafo. La separación de los componentes de la muestra se efectúa en la columna.

La columna consta de un material sólido inerte que mantiene una capa muy fina de un líquido no volátil contenido en un tubo, que tiene que ser de vidrio, metal o plástico, en forma de espiral a modo que pueda ser colocado en el horno del cromatógrafo.

La fase líquida debe exhibir la capacidad como disolvente diferencial necesaria para lograr la separación de los componentes, no debe ser volátil, debe ser térmicamente estable a medida que aumente la temperatura y químicamente inerte a los solutos del análisis.

La elección de la fase líquida depende del soluto a separar. Es por ello que se los clasifica del siguiente modo:

**CLASE I:** Agua, glicol, glicerol, amino alcoholes, polifenoles, ácidos hidróxidos, ácidos dibásicos. Consiste en compuestos capaces de formar redes de enlace de hidrógeno.

**CLASE II:** Alcoholes, ácidos grasos, fenoles, aminas primarias y secundarias, nitro compuestos. Se componen de compuestos que contienen tanto un átomo dador (O; N; F) y un átomo de hidrógeno activo.

**CLASE III:** Ésteres, cetonas, aldehídos, éteres, aminas terciarias. Son las moléculas que contiene dadores pero no átomos de hidrógenos activo.

**CLASE IV:**  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{Cl}$ , etc., hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos olefinicos. Compuestos por moléculas que contienen un átomo de hidrógeno activo, pero no un átomo dador.

**CLASE V:** Hidrocarburos saturados, CS<sub>2</sub>, mercaptanos, sulfidos. Son compuestos que no presentan una capacidad de enlace de hidrógeno.

**Soporte sólido.** El propósito es sostener una película delgada y uniforme de la fase líquida dándole una superficie extensa de contacto, diámetros de poros uniforme y una resistencia mecánica. Normalmente los soportes son tierras diatomáceas.

El soporte debe tener un área de superficie específica grande (1 a 20 m<sup>2</sup>/gr), una estructura porosa con diámetros de poros medianamente uniforme en el rango de 10 micras o menos, debe ser inerte, de partículas de tamaño uniforme y de resistencia mecánica tal que no sufra trituración al manejarla.

El material de la columna normalmente es de acero inoxidable de diversas longitudes de una pulgada a 3 metros y diámetros de 0,025 cm a 1,25 cm, la eficiencia de la columna disminuye al aumentar el diámetro.

## Detectores

El detector es un dispositivo que mide la concentración de cada uno de los componentes de la muestra y genera una señal eléctrica proporcional a dicha concentración, las características y definiciones de un detector son las siguientes:

- **Sensibilidad.** Es la cantidad de señal generada para determinar la concentración de la muestra.
- **Ruido.** Se refiere a la respuesta del detector de corta duración, esta señal puede ocasionar mala interpretación de los cromatogramas, sino se controla la amplificación del ruido.
- **Respuesta universal.** Significa que el detector genera una respuesta para todos los componentes de la muestra exceptuando el gas portador.

- **Respuesta selectiva.** Significa que el detector sólo responde a determinados tipos de compuestos.

- **Recorrido lineal.** Es la región sobre la cual la señal del detector es directamente proporcional a la concentración de la muestra.

Los detectores más usados son los de conductividad térmica y los de ionización de llama.

## Detectores de conductividad térmica

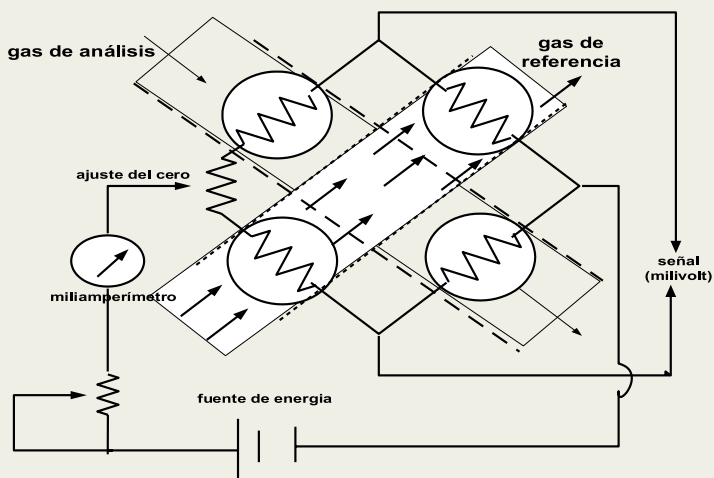
Los detectores de conductividad térmica se basan en el principio de que un cuerpo caliente perderá calor a una velocidad que depende de la composición del gas que rodea al cuerpo caliente. Así la velocidad de pérdida de calor puede usarse como medida de la composición del gas. (Figura 8)

El calor se transfiere instantáneamente por conducción al chocar las moléculas gaseosas con el filamento caliente. Mientras mayor es el número de colisiones moleculares con el filamento por unidad de tiempo, mayor es la velocidad de pérdida de calor. La diferencia de la conductividad térmica de los gases depende de la movilidad o velocidad a la cual se difunden las moléculas de gases, mientras menor es la molécula mayor es su movilidad y mayor su conductividad térmica.

**Cuadro II Conductividad térmica de compuestos**

| Compuesto | Conductividad térmica | Peso molecular |
|-----------|-----------------------|----------------|
| Hidrógeno | 41,6                  | 2              |
| Helio     | 34,8                  | 4              |
| Metano    | 7,2                   | 16             |
| Nitrógeno | 7,2                   | 28             |
| Pentano   | 3,1                   | 72             |
| Hexano    | 3                     | 86             |

FIGURA 18



## Sugerencias para operar detectores de conductividad térmica

- Cerciórese siempre de que el gas portador esté fluyendo a través del detector antes de encender la corriente del filamento.
- Desconecte la corriente de los filamentos antes de cambiar columnas o abrir el sistema de flujo a la atmósfera. La entrada de aire oxida o destruye los filamentos calientes.
- El ruido excesivo, desplazamientos de la línea base o la incapacidad para equilibrar el puente pueden deberse a la corrosión de los filamentos como también pueden ser causados por componentes de alto punto de ebullición que se condensan sobre los filamentos.
- Si trabaja con compuestos halogénicos, utilice detector de níquel recubiertos con teflón. Estos detectores son sensibles al flujo, por lo tanto, debe contar con un regulador de dos etapas.

## Detector de ionización de llama

El funcionamiento de los detectores de ionización se basa en el principio de que la conductividad eléctrica de un gas es directamente proporcional a la concentración de las partículas cargadas dentro del gas. El gas portador fluye de la columna hasta la llama la que ioniza algunas de las moléculas orgánicas presentes en la corriente gaseosa.

La presencia de las partículas cargadas en el espacio entre los electrodos origina una corriente que fluye en éste y a través de una resistencia que los mide. La disminución de potencial resultante se amplifica y se alimenta a un registrador.

Cuando un componente orgánico entra en la llama, se quema y forma partículas cargadas cuyo aumento hace que fluya corriente. Esta corriente produce una señal que es amplificada y dibuja como un pico sobre el registrador gráfico.

El hidrógeno y el gas portador se mezclan entre sí y se queman formando la llama. El aire pasa a través de la base del detector para mantenerla encendida. Este detector responde a los compuestos orgánicos y no da respuesta al aire, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO, CS<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CO.

## Detector fotométrico de llama

En este detector, el efluente de la columna se mezcla con oxígeno y se quema formando una llama rodeada por una capa de hidrógeno. La llama está asentada en el interior de una copa de paredes altas para evitar la perturbación causada por la emisión del fondo.

Las moléculas orgánicas que tiene la muestra son fragmentadas y excitadas hasta alcanzar elevados estados de energía en la atmósfera reductora de la llama. La proporción de hidrógeno con relación al oxígeno garantiza una atmósfera reductora. El plasma colocado sobre la copa se detecta mediante un tubo fotomultiplicador a través de un filtro que permite el paso de una estrecha banda de longitud de onda apropiada.

Dichos filtros se seleccionan para que tengan una máxima transmitancia de 394 nm, que es la principal longitud de onda para las emisiones de azufre. El límite de detección es de 10<sup>-9</sup> g de azufre.

## Registrador

Es un dispositivo que gráfica las señales eléctricas vs. tiempo en formas de campanas gaussianas, de donde por integración de áreas se calcula la composición de los componentes para su análisis cuantitativo.

## Sistema electrónico

Actualmente los cromatógrafos vienen con integradores de datos que integran automáticamente el área del pico en software; aplicados en computadoras personales, se obtiene directamente el valor de la concentración, y según se diseñen, los datos son transmitidos adquiridos por RTU, SCADA, etc.



## Bibliografía

Harold M. McNair. Cromatografía de gases, 1981.

GTB. Manual del operador del gasoducto Bolivia – Brasil, 1998.

Fermín Nogueira (TGS). Control de calidad, 2000.

Daniel. Manual de operación del cromatógrafo de banco, 1998.

Applied Automation. Manual de operación del cromatógrafo de línea, 1994.

Rosemount Analytical GCX. Manual de operación del cromatógrafo de línea, 2002.

Manual Moderno S.A. Cromatografía "Principios y técnicas", México 1975.

Vogel, i Arthur. Química analítica cualitativa. Buenos Aires ED. Kapeluz. pp.279.

Este Manual no deberá ser proporcionado a terceros,  
reproducido ni copiado total o parcialmente  
sin autorización escrita del autor.



