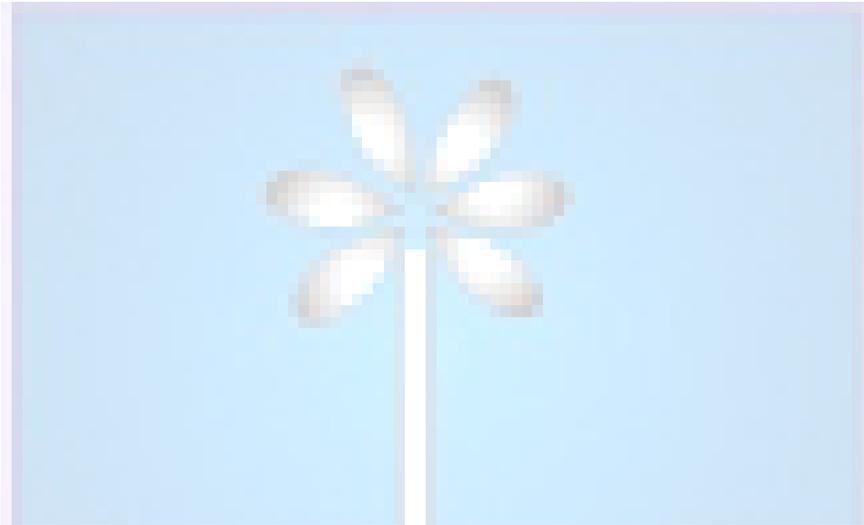
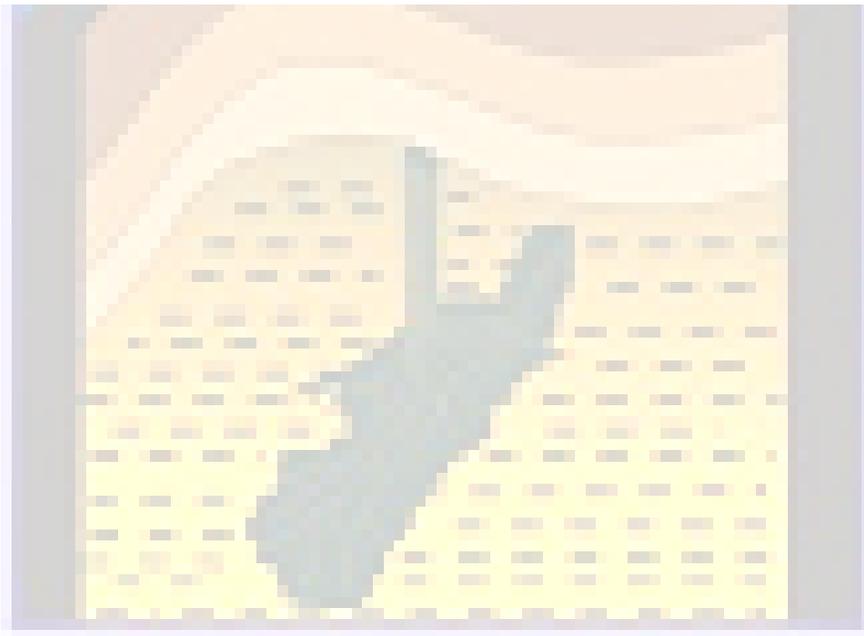


UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

UNIVERSIDAD



**MANUAL DE LABORATORIO PARA  
DETERMINAR LA COMPOSICION DEL GAS  
LICUADO DEL PETRÓLEO – GLP – POR  
CROMATOGRAFIA DE GAS EXTENDIDA**



INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**MANUAL DE LABORATORIO PARA DETERMINAR LA COMPOSICION DEL  
GAS LICUADO DEL PETRÓLEO – GLP – POR CROMATOGRAFIA DE GAS  
EXTENDIDA**

**NEIVA  
2012**

## INDICE

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<i>iii</i>
<b>OBJETIVO DEL MANUAL</b>	<i>iv</i>
<b>GENERALIDADES</b>	<i>v</i>
1. MONTAJE DE LA PRUEBA	6
1.1 DESCRIPCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	6
1.2 IMPLEMENTACIÓN Y OPERACIÓN	7
1.2.1 Ejecutar el software	8
1.2.2 Iniciar una corrida	9
1.2.3 Configuración de Batch	12
1.2.4 Inyección de la muestra de GLP	16
1.2.5 Resultados	18
1.2.5.1 Reporte del software GCSolutions	18
1.2.5.2 Reporte del software BTU	19
2. GUIA DE LABORATORIO PARA LA DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR CROMATOGRAFÍA	23
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	29

## INTRODUCCIÓN

Este documento describe el procedimiento para realizar un análisis cuantitativo y cualitativo del GLP en una prueba de laboratorio muy sencilla determinada por parámetros establecidos en el cromatógrafo de gas GC – 2014 marca SHIMADZU, de propiedad de la Universidad Surcolombiana y siguiendo la **NORMA ASTM D – 2163-91**.

Para comprender el manejo de dicho cromatógrafo, sus partes y su software, se creó un paso a paso didáctico que permite su uso para cualquier laboratorista y se elaboró la guía de laboratorio para la práctica académica. Donde la cromatografía de gas se encarga de desglosar la composición exacta de cada muestra de GLP, calculando capacidades caloríficas de mucho interés comercial en la calidad del producto dirigido al consumidor.

## **OBJETIVO DEL MANUAL**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Determinar la composición de una muestra de GLP por medio de la cromatografía de gas extendida.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Reconocer la instrumentación y procedimiento para la implementación del Cromatógrafo de gases.
- Conocer y utilizar los software para generar reportes del análisis cromatográfico Extendido.

## GENERALIDADES

Un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte (que sería la fase móvil, el gas carrier) fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La muestra se inyecta (normalmente con una microjeringa) en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de largo, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo de que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas.

Después de la columna, el gas carrier y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención.

## 1. MONTAJE DE LA PRUEBA



*Figura. 9. Cromatógrafo de Gas modelo GC-2014*

### 1.1 DESCRIPCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.

Para la realización de la cromatografía, la Universidad Surcolombiana adquirió un cromatógrafo de gases (en adelante denominado "CG") marca SHIMADZU modelo GC-2014 el cual cuenta con válvulas marca VICI® para la toma de muestras de gas y líquido, y con columnas para GN extendida y GLP.



*Figura. 10. Válvula para GLP (izquierda) y cilindros para muestras (derecha).*

El CG GC-2014 proporciona resultados analíticos con una muy buena relación costo/beneficio, permite usar columnas capilares y rellenas. De pantalla amplia, control avanzado de flujo AFC, autodiagnóstico, etc. El software "GCsolution" permite controlar el CG desde el computador, adquirir cromatogramas, determinar capacidades caloríficas, y volver a analizar los datos adquiridos en el equipo. Para su manejo se debe tener conocimiento en operaciones básicas de Windows.

## 1.2 IMPLEMENTACIÓN Y OPERACIÓN.

Este tutorial muestra la ejecución del software *GCsolution* y CG paso a paso partiendo de un equipo con Windows XP. En este artículo cada paso tiene su captura de pantalla correspondiente, con el fin de que el lector tenga un claro procedimiento. Además, la ejecución del programa en conjunto con el CG, se muestra de manera sencilla su operación, algunos detalles y las opciones posibles. Es recomendable leer el tutorial completo, sobre todo para aquellos que por primera vez lo utilicen.

Al iniciar el software, puede o no estar encendido el CG eso depende de lo que se quiere hacer; Si por ejemplo, se desea ver las pruebas que con anterioridad se corrieron, entonces no es necesario que sea encendido, si por el contrario, lo que se desea es correr una prueba se debe prender el cromatógrafo, de lo contrario, cuando ejecutemos el software aparecerá un mensaje con alerta sonora informando que no se encuentra conectado al CG, si esto ocurre, se debe asegurar que el CG esté conectado a la toma corriente en conjunto con las tres válvulas de inyección, ya que son accesorios independientes, luego, se oprime el botón de encendido en el cromatógrafo, este se localiza en la parte lateral derecha (Véase la Figura.11).De esta forma quedara encendido el CG.



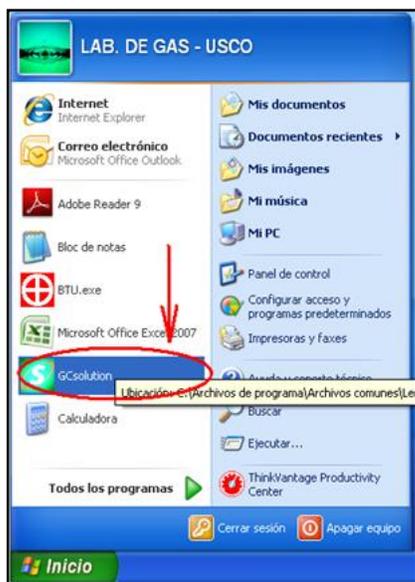
**Figura. 11.** CG, la flecha indica la posición del interruptor.

**NOTA:** Antes de encender el CG, deben abrir las válvulas de las balas con gases necesarios: Helio (gas de arrastre), Hidrogeno (gas de combustión TCD) y aire (gas para la combustión y limpieza de las columnas), se recomienda verificar las presiones y el contenido para evitar una fuga o quedar sin el suministro, lo que generaría la imposibilidad de correr pruebas. Finalmente no se debe alterar el orden del procedimiento ya que es muy probable que genere cambios en el método que se configuró.

### 1.2.1 Ejecutar el software

Para iniciar el software, se puede hacer de dos maneras:

Se pulsa el botón menú **Inicio** y se da clic en el acceso **GCsolution**. También, se puede pulsar el acceso directo del **Escritorio**.



Aparecerá la ventana menú del software con las opciones para el cromatógrafo de gases.



En este menú:

La pestaña **Operation**: muestra cuatro (4) figuras que representan el número de cromatógrafos administrados por el software, en este caso, se tiene uno (1) conectado en línea con el editor, pulsado este icono se iniciará la interfaz gráfica del software.

## 1.2.2 Iniciar una corrida.

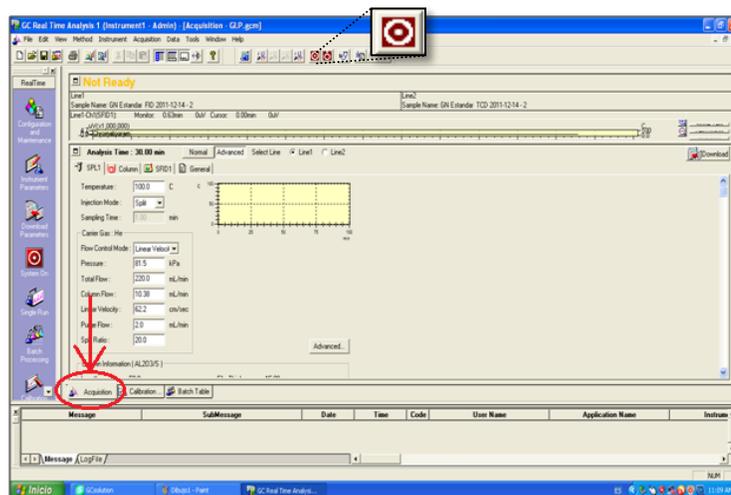
Pulsa el botón **1** del menú **Operation**,



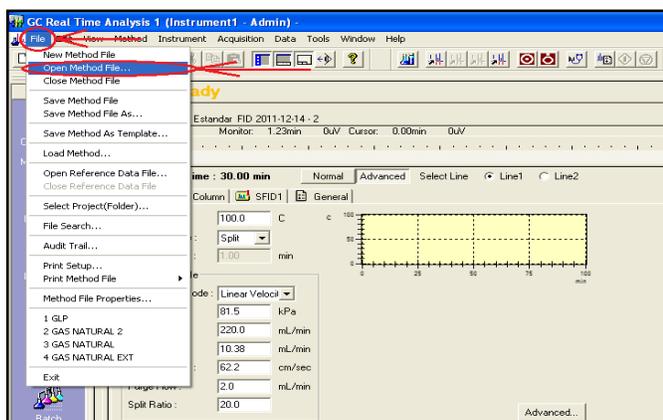
El software maneja un sistema de usuarios y contraseña para su ingreso, como aun no se han fijado los administradores, por lo tanto se pulsa **Ok**.



A continuación aparece la interfaz grafica del software y se debe encender el sistema del CG pulsando **System On** para que inicie su estabilización convencional y se pulsa en la pestaña inferior llamada **Adquisition**.

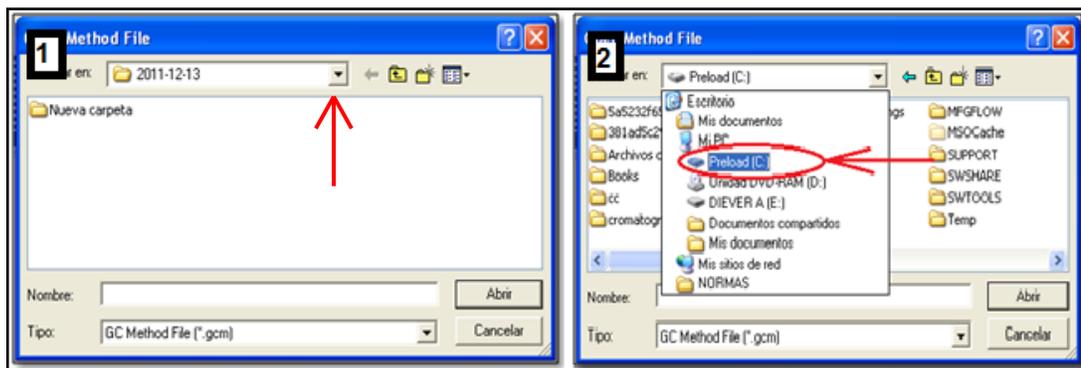


Se carga el método GLP calibrado (se usó una muestra patrón de Gas Natural), pulsando **File** de la barra de menús, y se da clic en **Open Method File**.



Aparecerá la ventana abrir, y se busca la carpeta donde se guardo el método para GLP como sigue:

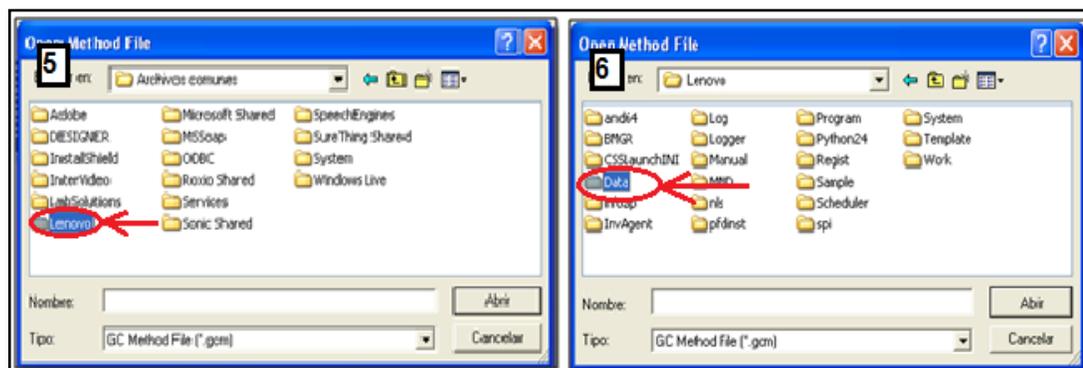
Se despliega la pestaña **Buscar en:** [1] y se da clic en **Preload(C)**[2]



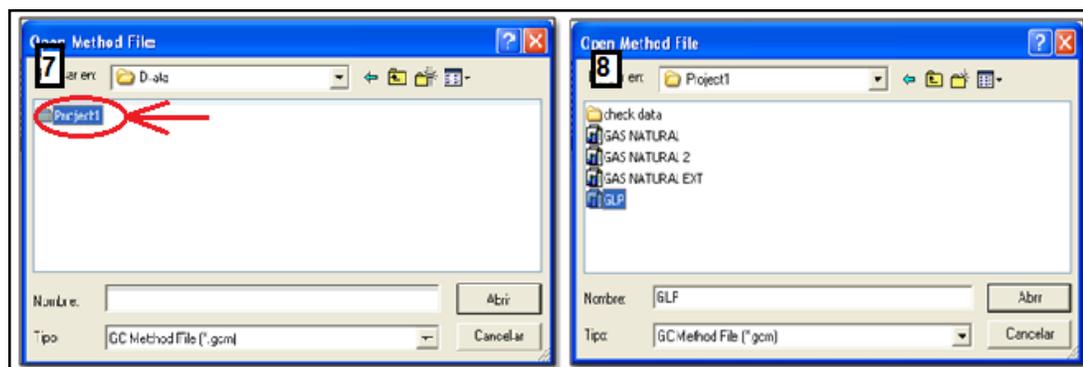
A continuación se abre la carpeta **Archivos de programa** [3] **Archivos comunes** [4]:



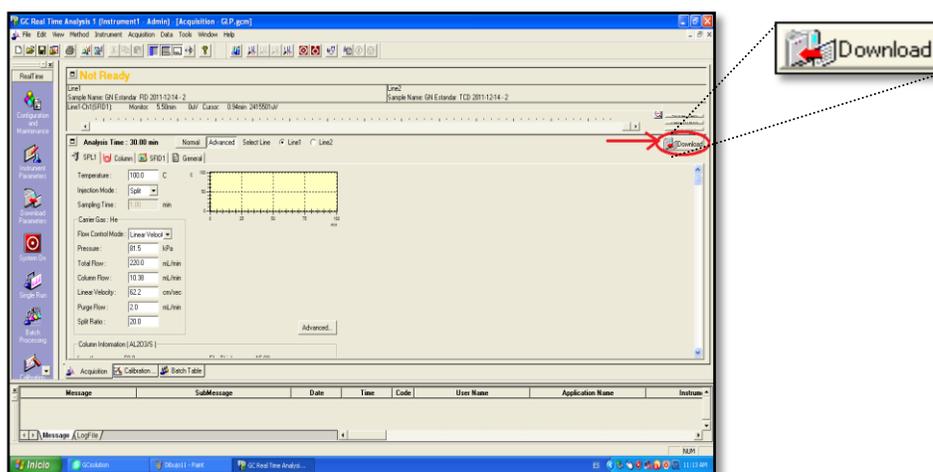
Después, se abre la carpeta **Lenovo** [5] \ **Data** [6]:



Finalmente se abre la carpeta **Project** [7], seleccionamos el método **GLP** [8] y se pulsa **Abrir**.



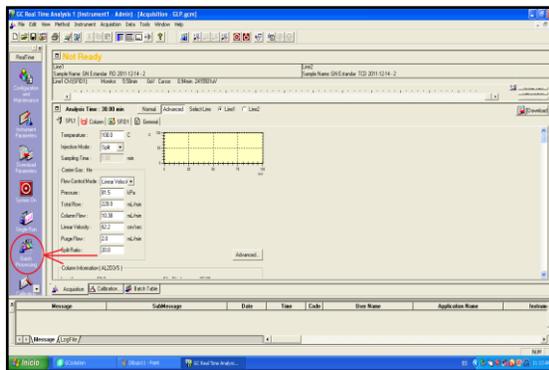
En la interfaz grafica del software pulsamos **Download**.



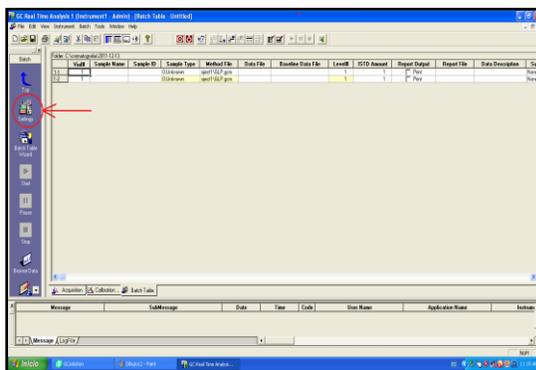
Una vez se carga los parámetros del método se empieza a configurar el Batch.

### 1.2.3 Configuración de Batch<sup>1</sup>.

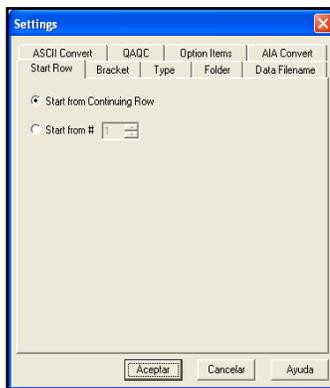
Se condiciona la prueba pulsando **Batch Processing**,



Se abre la columna Batch y a la derecha la tabla de propiedades del Batch, en menú Batch pulsamos **Settings**:

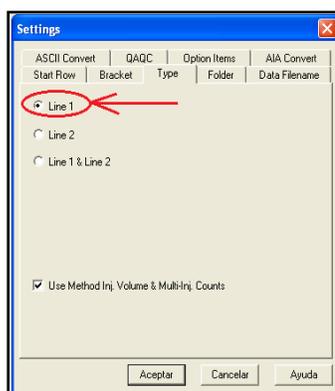


Aparece la ventana **settings**, que consta de pestañas con las características a configurar:



<sup>1</sup> Batch: Archivo de texto que contiene una serie de comandos para ser ejecutados en Microsoft Windows

Ahora se pulsa en la pestaña **Type**, para muestras de GLP, la prueba sólo utiliza el detector FID por lo tanto se da clic en la opción **Line 1**.



**NOTA:** **Line 1** y **Line 2** significa que se usaran FID y el TCD respectivamente, en el caso del análisis de GLP es prácticamente innecesario porque no contiene gases contaminantes por lo tanto no se usa el detector TCD.

En la pestaña **Folder** se especifican las carpetas donde se archiva la plantilla del batch, el método y los resultados, de la siguiente manera:

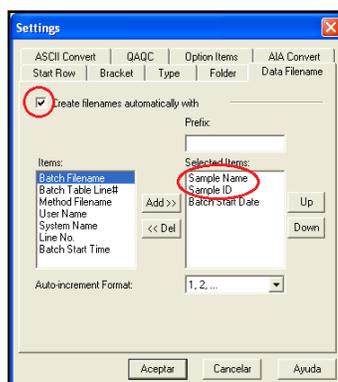
-Pulsar la opción **Use Specific Folder**

**-Data File:** C:\cromatografía\Plantillas de Batch

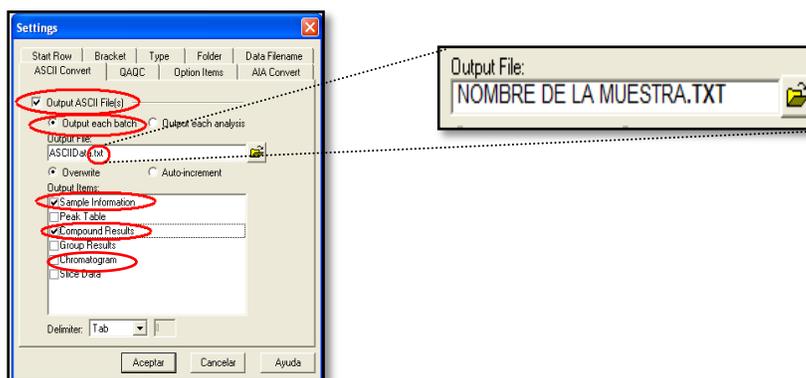
**-Method File:** C:\cromatografía\PRUEBAS

**-Report Format File:** C:\cromatografía\REPORTES

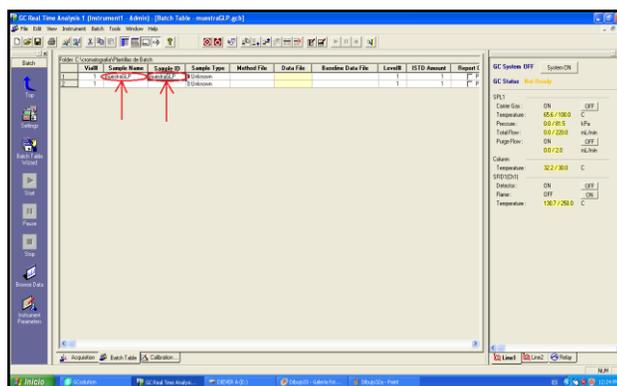
En la pestaña **Data Filename** se seleccionan los ítems que se deseen que muestre la prueba en el reporte, se recomienda seleccionar únicamente **Sample Name** y **Sample ID**.



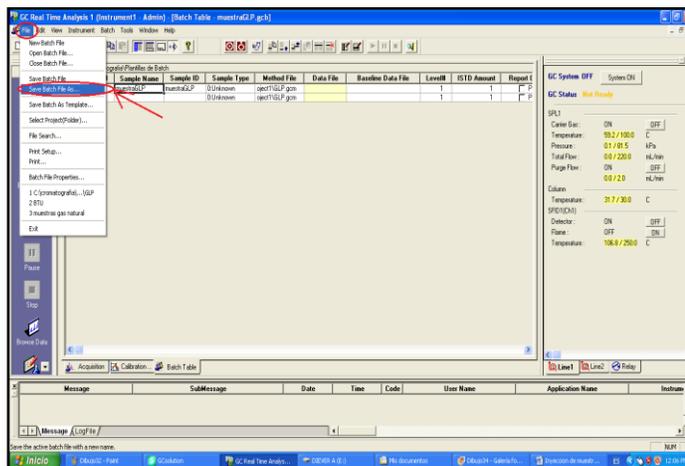
Finalmente, en el índice **ASCII Convert** se selecciona **Output ASCII File(s)** y en **Output File(s)**, se nombra el reporte del batch seguido del **.TXT** lo cual nos permitirá obtener datos en formato *block de notas*, necesario para aplicar el *software BTU*; por último, en **Output Items** se selecciona **Sample Information**, **Compound Results** y **Chromatogram** que se mostrarán en el reporte del batch. Al concluir se pulsa **Aceptar**.



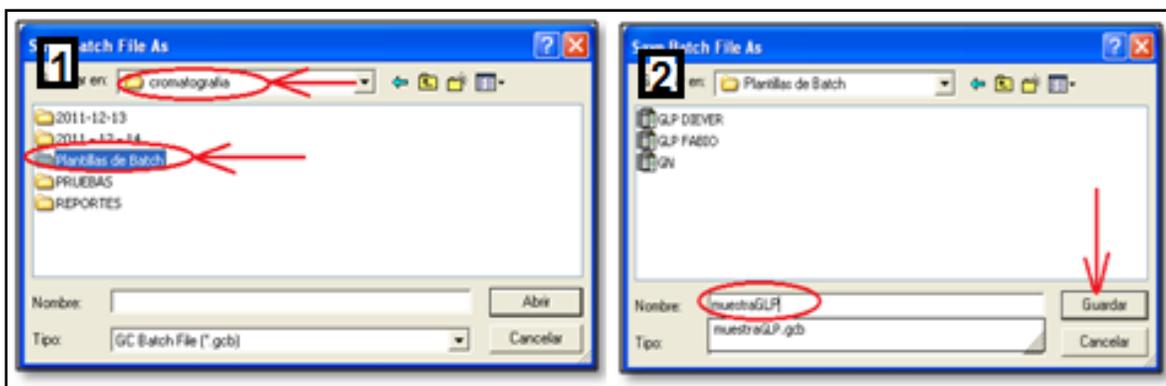
A continuación, en las casillas **Sample Name** y **Simple ID** de la tabla de batch, se escribe el nombre de la muestra y la identificación de la muestra.



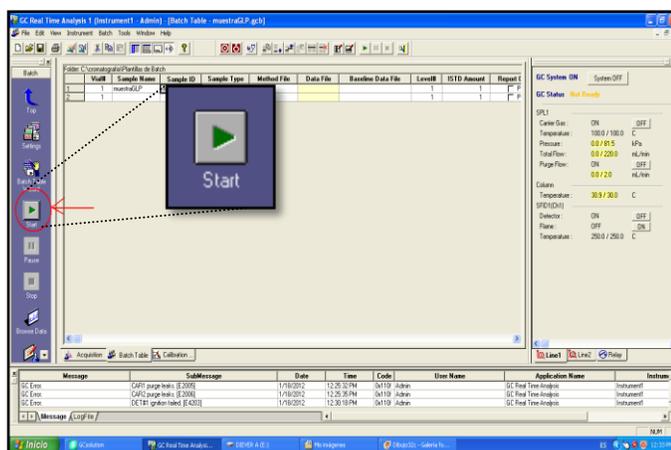
Se guarda el batch, pulsando **File**, y se da clic en **Save Batch File As**.



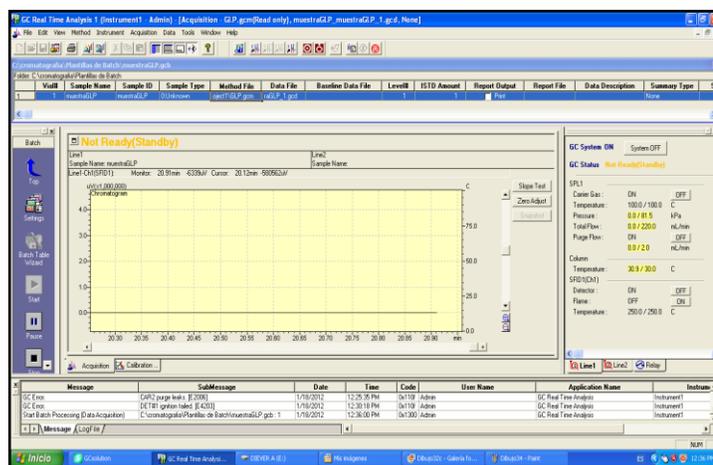
Aparece por defecto la carpeta cromatografía [1], se abre la carpeta Plantillas de Batch, se escribe el nombre de la muestra y se pulsa **Guardar** [2].



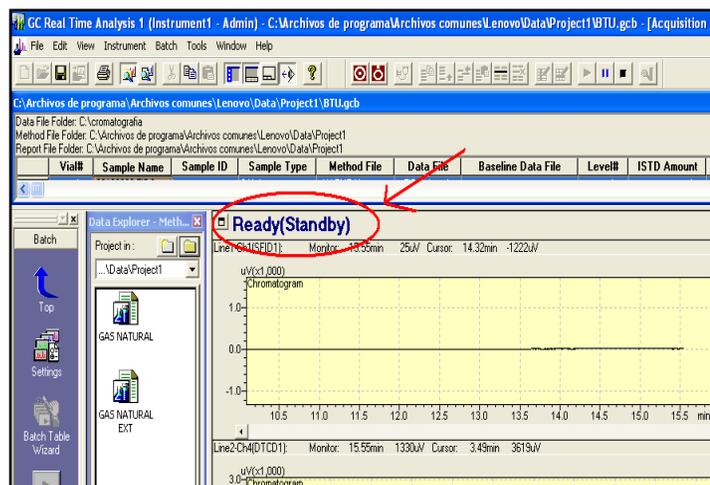
Por último, se pulsa **Start**, y se guarda la corrida dando clic en **Aceptar**.



Ya configurado el Batch, se espera que el cromatógrafo establezca la temperatura, presión y los parámetros del método para proceder a la inyección de la muestra, en la pantalla aparecerá **Not Ready(standby)** indicando que aun no se puede iniciar la inyección.

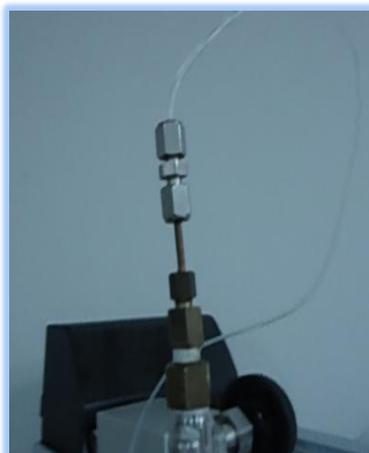


Cuando cambie en la ventana principal del software a **Ready(standby)** es el momento de inyección de la muestra, la cual se hace directamente al CG.



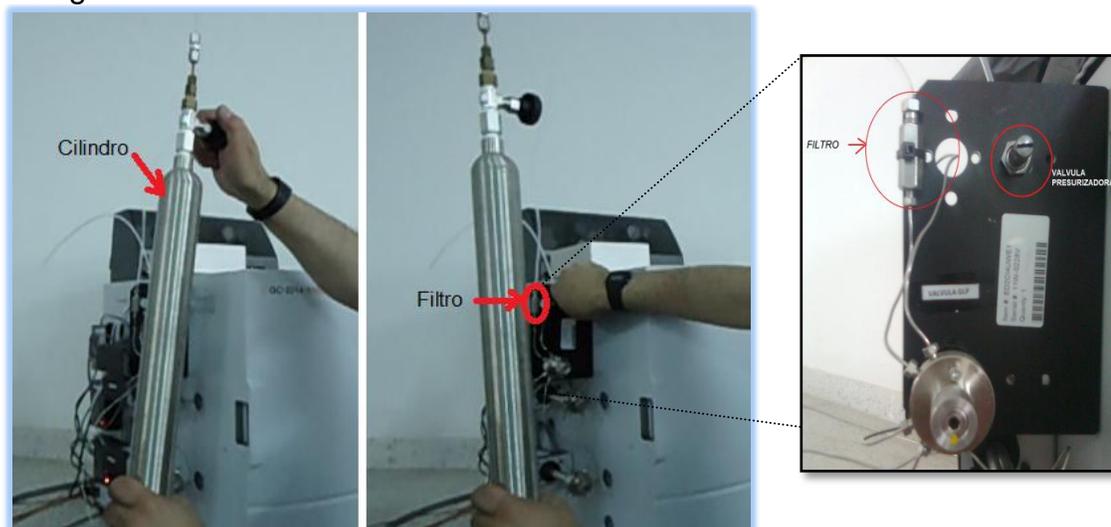
### 1.2.4 Inyección de la muestra de GLP

Antes de inyectar la muestra de GLP se debe conectar el cilindro con la válvula de inyección por medio de una unión swagelok de 1/8 In que une la manguera plástica y un filtro swagelok, seguido al filtro, se conecta a la válvula del GLP como se muestra en la Foto1.



**Foto 1.** Unión swagelok<sup>2</sup> entre cilindro y manguera.

Luego de tener conectado el cilindro con el ensamble de la válvula se procede a dejar pasar la muestra abriendo la válvula del cilindro, inmediatamente se debe cerrar la válvula de aguja (Foto 2.), ubicada frente al filtro, esta válvula presuriza la muestra para asegurar que entre solo líquidos, asegurando que no se vean burbujas en la manguera de inyección y que salga líquido por la manguera de desfogue.



**Foto 2.** Se abre la válvula del cilindro, inmediatamente se debe cerrar la válvula de aguja ubicada frente al filtro.

Finalmente y teniendo en cuenta que se debe dejar pasar suficiente gas por la válvula, se oprime **START** el botón de color verde del cromatógrafo (Foto 3.) y se procede a cerrar la válvula del cilindro y a abrir la válvula aguja para despresurizar

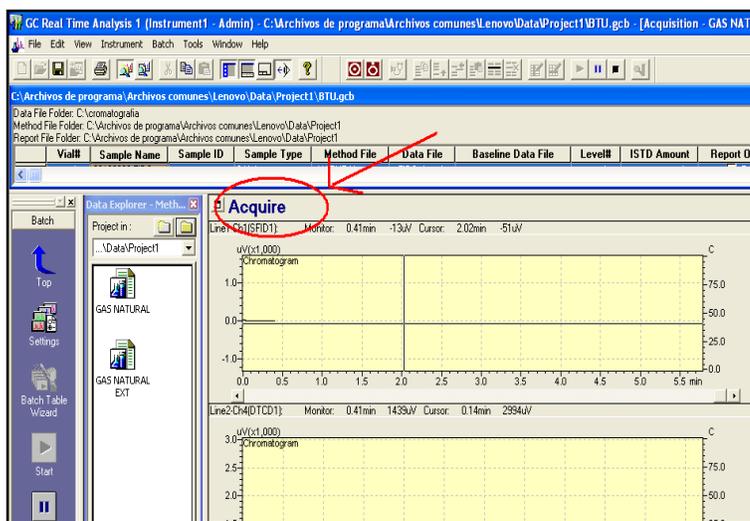
<sup>2</sup> FUENTE: [www.swagelok.com/products.aspx?ctg=62D8AE4413AC4B7094845B22CEB3303A#Catalogs](http://www.swagelok.com/products.aspx?ctg=62D8AE4413AC4B7094845B22CEB3303A#Catalogs)

lo que sobra de muestra en el sistema. En ese momento ya se ha realizado la inyección de la muestra.



**Foto 3.** Oprimir **START**, el botón de color verde del cromatógrafo y se procede a cerrar la válvula del cilindro.

Al hacer la inyección, el cromatógrafo informa que la prueba se está corriendo al cambiar su estado a **Acquire**.



Terminada la prueba, el CG automáticamente apaga el horno e inicia la estabilización de las condiciones estándar, temperatura y presión necesaria para una nueva corrida. Guarda los resultados en la carpeta configurada en el Batch y se imprime los resultados

## 1.2.5 Resultados

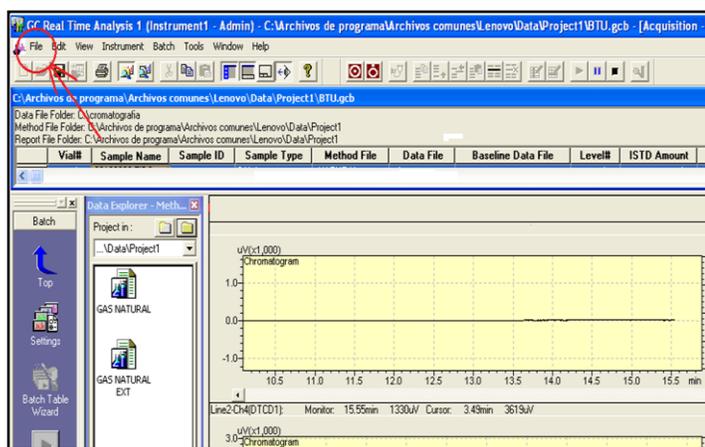
El CG genera dos reportes de forma independiente, se puede obtener información del software **GCSolutions** y el software **BTU**.

### 1.2.5.1 Reporte del software **GCSolutions**.

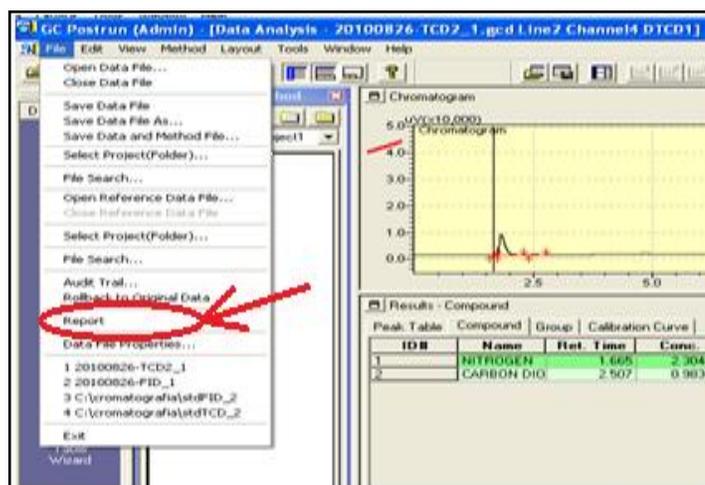
Este reporte permite visualizar el cromatograma y los resultados cuantitativos de la prueba, una vez el CG finalice la corrida se procede así:

Se abre **Inicio** /mi PC/Cromatografia/PlantillasdeBacht y se buscan los datos que por defecto tienen el nombre de la muestra y el nombre ID, aparece la interfaz grafica con el cromatograma de la prueba.

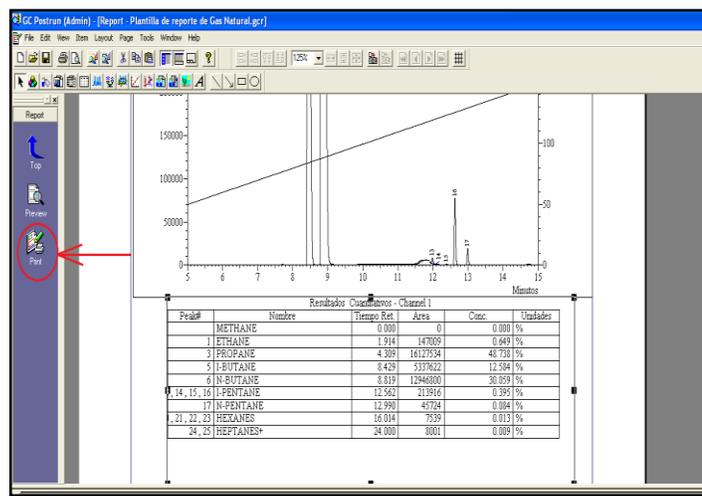
Para imprimir la prueba, se abre en **File** de la barra de menús de software



Se despliega la pestaña, se da clic en la opción **Report**.



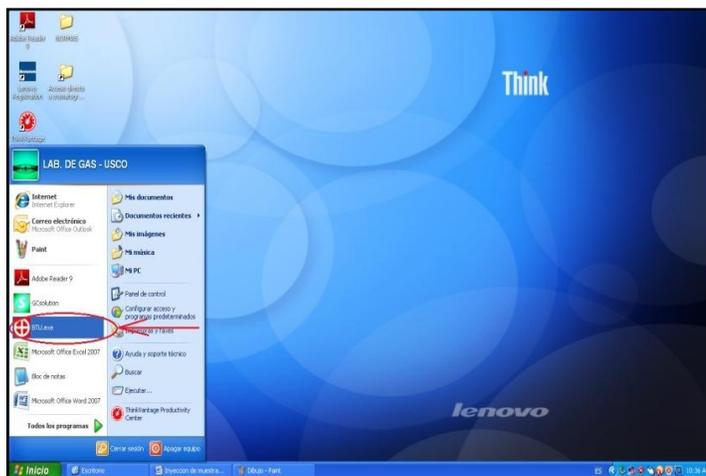
Pulsar en el icono **Print** y se imprime la hoja de resultados.



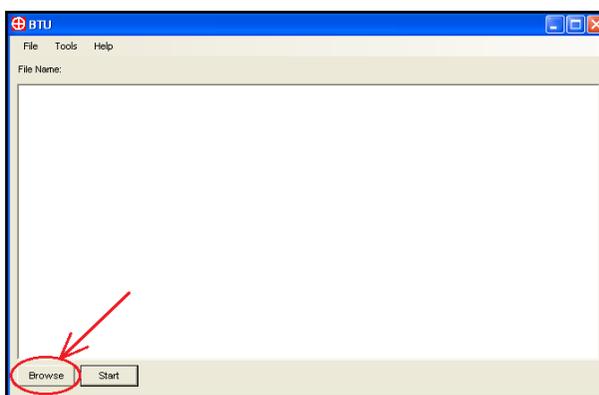
### 1.2.5.2 Reporte del software **BTU**.

Este software analiza la muestra, tomando los datos de áreas corregidas y calcula las capacidades caloríficas y otras propiedades del gas, al ser independiente solo se necesitan los resultados los cuales se guardaron cuando se creó el batch, por lo tanto es muy importante tener claro la carpeta en la cual se guardan.

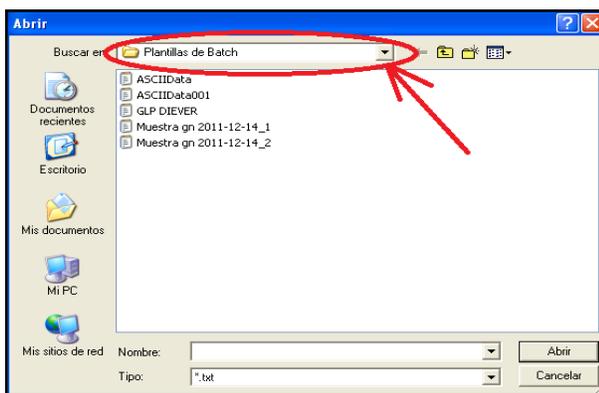
Para ejecutar el software se pulsa el botón menú **Inicio** y se da clic en el acceso **BTU.exe**.



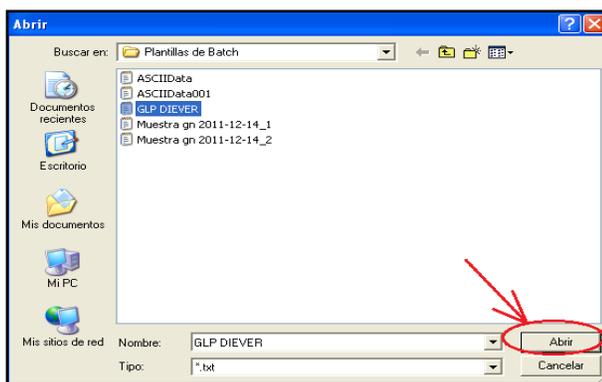
Abrir la ventana del software, pulsar **Browse**.



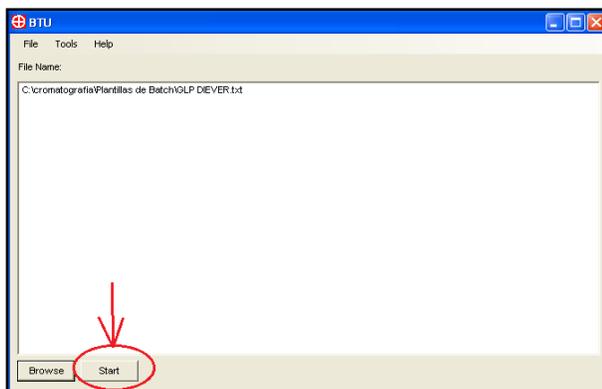
Aparece la ventana Abrir y buscamos la carpeta donde se guardan las plantillas que se genera por el Batch, ahí se encuentran los datos para que el software realice los cálculos y genere su respectivos resultados.



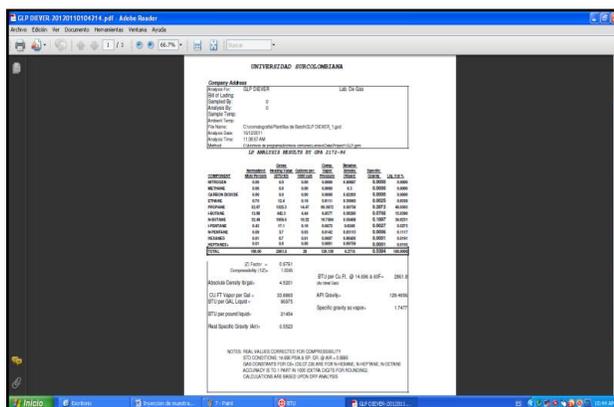
Seleccione la plantilla y pulse **Abrir**.



En este momento se han cargado los datos y procedemos a ejecutar los cálculos pulsando **Start**.



El software toma cerca de 30 segundos en procesar la información y genera una ventana para guardar la muestra, estos resultados se pueden guardar en una carpeta en el escritorio o en una unidad USB, y viene en formato PDF como se muestra.



## **2. GUIA DE LABORATORIO PARA LA DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR CROMATOGRFÍA**

**FORMATO OFICIAL DE MICRODISEÑO CURRICULAR**

FACULTAD: **INGENIERIA**

PROGRAMA: **INGENIERIA DE PETROLEOS**

NOMBRE DEL CURSO: **LABORATORIO DE GAS**

PRACTICA DE LABORATORIO: N° 1

**PRACTICA DE LABORATORIO A REALIZARSE SEGÚN LA NORMA ASTM D 2163**

NOMBRE DE LA PRACTICA DE LABORATORIO:

**DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR EL  
MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA DE GAS EXTENDIDA**

**1. JUSTIFICACION**

Debido que la composición del GLP determina la calidad y por ende su precio, la determinación de este parámetro es fundamental a la hora de su venta y transporte. De manera tal que se puede establecer los procedimientos a llevar a cabo para medir la composición del GLP y compararla con las normas de calidad.

**2. OBJETIVOS**

**2.1 OBJETIVO GENERAL**

Describir las acciones a desarrollar para la operación, verificación y ajuste del cromatógrafo de gases configurado para el análisis de GLP.

**2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Aplicar el método estándar adecuado para la cromatografía gaseosa.

Utilizar el software BTU para determinar características del GLP.

**3. MATERIALES Y EQUIPOS**

**Cromatógrafo de gases GC- 2014**

Se utiliza el cromatógrafo en conjunto con el computador donde se procesa la información y se imprimen los resultados.

**Muestras de diferentes gases licuados**

Cilindros con muestras de GLP de composición desconocida.

## 4. MARCO TEORICO

*Patrón de referencia:* Patrón que generalmente posee la máxima calidad metrológica disponible en un sitio dado o en una organización dada, a partir del cual se derivan las mediciones hechas.

*Estandar:* patrón que se utiliza rutinariamente para calibrar o comprobar medidas materializadas, instrumentos de medición o materiales de referencia.

*Detector:* éste monitorea lo que fluye de la columna y produce una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de cada componente que es eluído. El detector FID (Detector de Ionización de llama) es el detector más utilizado en cromatografía.

*Alumina:* Compuesto utilizado como fase estacionaria en la columna que hace la separación de hidrocarburos livianos (C1 – C5).

## 5. PROCEDIMIENTO

### 5.1 CONDICIONES GENERALES

- Antes de iniciar cualquier análisis se debe verificar las condiciones del equipo y que el método apropiado esté cargado en el software del cromatógrafo
- La calibración se deberá realizar cada vez que se haga el mantenimiento preventivo a los equipos.
- Se verificará semanalmente la concentración del patrón de trabajo requerido.
- Se verificará mensualmente la concentración del Patrón de referencia.
- Antes de iniciar la calibración se debe asegurar que las condiciones de operación del equipo están dentro de lo especificado en la hoja de datos del equipo (temperatura del horno, presión de aire, presión de gas de arrastre, escapes).
- Se deberá conservar el cromatograma como evidencia de la condición actual del equipo una vez sea calibrado
- Después de efectuar un ajuste es necesario realizar la calibración del mismo antes de colocarlo nuevamente en funcionamiento.

### 5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

- El equipo utiliza Helio como gas de arrastre, aire e hidrogeno para el detector FID.
- Patrón de referencia: se recomienda utilizar una mezcla patrón de GLP para determinar los tiempos de retención y las cantidades de cada uno de los compuestos.

- El cromatógrafo se encuentra acoplado a un Software que tiene control del equipo.

### 5.3 DESARROLLO Y OPERACIÓN

El analista de laboratorio:

- a. Verifica que este cargado en el software el método apropiado para la muestra a analizar, con esto se cargan al equipo las condiciones de temperatura que debe tener la columna, el detector y el inyector. En el software se puede visualizar el método que está cargado.  
Si se desea se puede observar el valor de los parámetros configurados en el equipo utilizando el teclado del cromatógrafo.
- b. Verifica la estabilidad de la línea base de los dos detectores, esto se puede hacer mediante observación de las ventanas de señal en el software e identifica la muestra a analizar en el software.
- c. Conecta la cilindro de la muestra liquida a la válvula de muestreo del cromatógrafo
- d. Abre la llave de paso de muestra a la válvula de muestreo.
- e. Purga con la muestra el sistema de entrada del Cromatógrafo. Se debe ver la salida de liquido por la línea de salida de muestra
- f. Cierra la válvula de la línea de salida para presurizar la muestra
- g. Oprime el botón START ubicado en el cromatógrafo, para dar inicio a la corrida
- h. El accionamiento de las válvula es automático y esta programado en cada uno de los métodos
- i. Una vez finalizada la corrida el software muestra el cromatograma y los resultados.
- j. Retira la muestra
- k. Obtiene del software la concentración de la muestra, esta concentración la calcula el software con base en la calibración del método.

### 5.4 CALIBRACIÓN

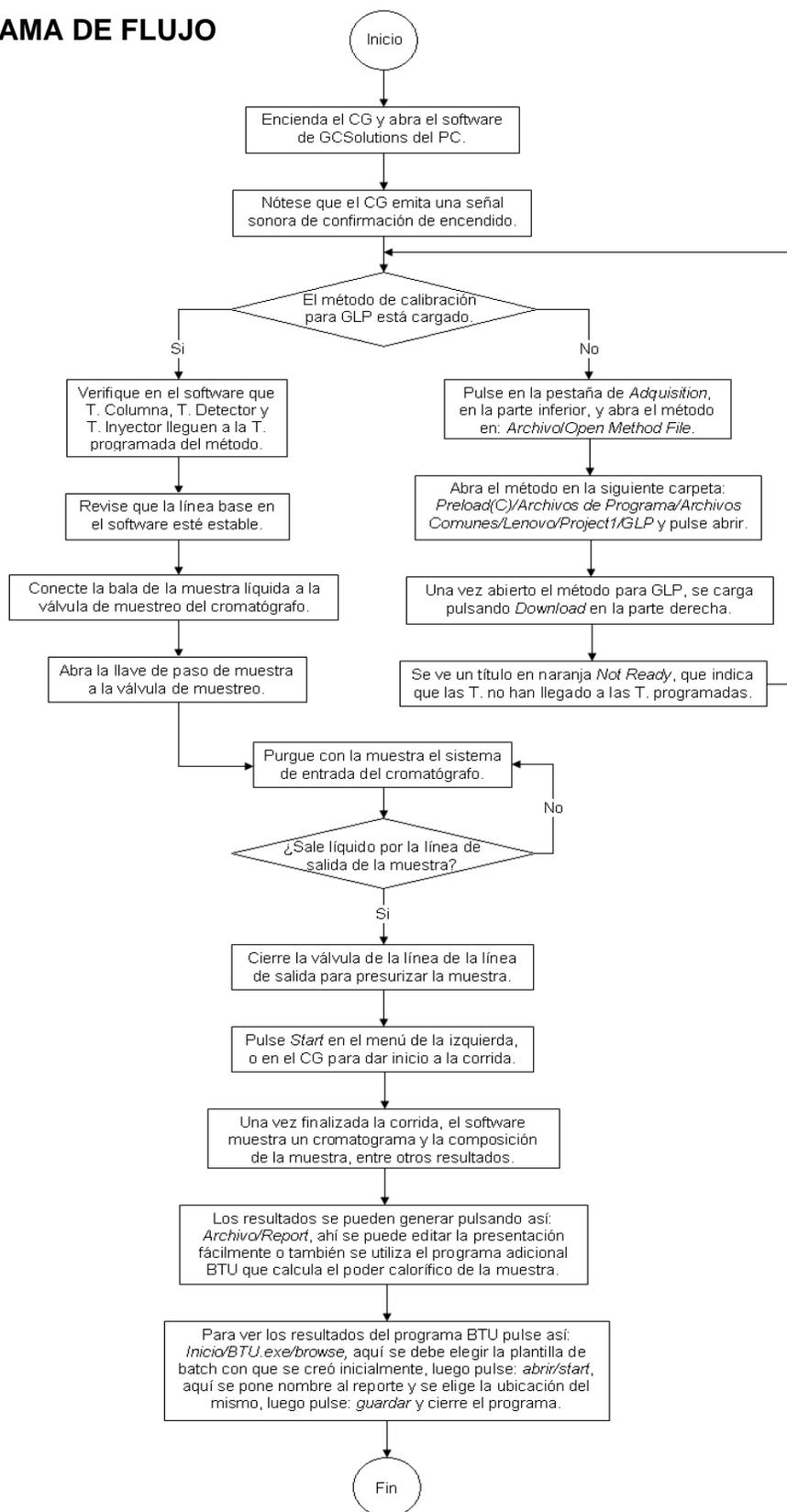
El analista del laboratorio

De acuerdo al programa de calibración que tenga el laboratorio así mismo se correrá la muestra patrón para verificar la calibración del equipo.

## 6. CUESTIONARIO

- a. ¿Cuántas plantas de gas funcionan en Colombia y cuanto GLP produce cada una?
- b. ¿Cuáles son las especificaciones técnicas para comercializar GLP en Colombia?
- c. ¿Qué tipo de válvula se debe utilizar para inyectar la muestra de GLP al cromatógrafo?
  
- d. ¿Qué tipo de columna se debería instalar para poder realizar la cromatografía de GN extendida?, ¿Cuántos componentes podría identificar?
  
- e. ¿Qué condiciones han de cumplir las muestras para poder someterlas a esta técnica?
  
- f. ¿Es válida esta técnica para la determinación de estructuras moleculares?
  
- g. ¿Son recuperables los componentes de la muestra tras realizar el análisis?  
¿Por qué?
  
- h. ¿Qué factores influyen en la separación de los componentes? ¿Cómo afecta cada uno?
  
- i. ¿Cuál es la relación existente entre el área del pico correspondiente a un compuesto y su concentración en la muestra?
  
- j. ¿Se pueden establecer comparaciones respecto al área dentro de un mismo cromatograma para los diferentes compuestos? ¿Por qué?
  
- k. ¿Cómo se podrían llevar a cabo análisis cualitativo?

## 7. DIAGRAMA DE FLUJO



## BIBLIOGRAFÍA

- ARCE PEREZ, Fabio - ARCOS LEBAZA, Diever. Montaje de prueba de laboratorio para determinar la composición del gas licuado del petróleo – GLP – por Cromatografía de gas extendida, Neiva, Colombia: Universidad Surcolombiana, 2012, pág. 27-44.
- M. McNAIR, Harold -. M. MILLER, James. BASIC GAS CHROMATOGRAPH/ Techniques in Analytical chemistry, United States of America, 1997.
- Norma Técnica ASTM D 2163 – 91 (Reprobada en 1996): Método de prueba estándar para el análisis de gases licuados de petróleo (GLP) y propano concentrados por cromatografía de gases.
- Norma Técnica ASTM D 1265 – 04: Práctica estándar para el muestreo de gas licuado de petróleo (GLP), método manual.

**MONTAJE DE PRUEBA DE LABORATORIO PARA DETERMINAR LA  
COMPOSICION DEL GAS LICUADO DEL PETRÓLEO – GLP – POR  
CROMATOGRAFIA DE GAS EXTENDIDA**

**HÉCTOR FABIO ARCE PÉREZ  
CODIGO: 2005101272**

**DIEVER ARTURO ARCOS LEBAZA  
CODIGO: 2005104588**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
NEIVA  
2012**

**MONTAJE DE PRUEBA DE LABORATORIO PARA DETERMINAR LA  
COMPOSICION DEL GAS LICUADO DEL PETRÓLEO – GLP – POR  
CROMATOGRAFIA DE GAS EXTENDIDA**

**HÉCTOR FABIO ARCE PÉREZ  
CODIGO: 2005101272**

**DIEVER ARTURO ARCOS LEBAZA  
CODIGO: 2005104588**

**DIRECTOR  
HERNANDO RAMIREZ PLAZAS  
INGENIERO QUIMICO  
ESPECIALISTA EN ING DE GAS**

**Proyecto para optar al título de Ingeniero de Petróleos.**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
NEIVA  
2012**

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

HERNANDO RAMIREZ PLAZAS  
DIRECTOR

---

RICARDO PARRA PINZON  
JURADO

---

LUZ MARINA BOTERO ROJAS  
JURADO

Neiva, 25 de Enero de 2012

## DEDICATORIA

A Dios principalmente por ser mi creador, a mi mamá Luz Marina quien me entregó su incondicional apoyo y todo lo mejor para llevar a cabo mis estudios, a mis amigos con quien compartí esta etapa tan importante en este proyecto de vida, a todos los profesores que con sus enseñanzas forjaron mi mente y espíritu para ser un profesional con ética y responsabilidad, al Ingeniero Ervin Aranda quien me enseñó su excelencia y me dio sus consejos, a Patricia Sanmiguel por su amistad y apoyo en los momentos más difíciles, y a Hugo Ferney Chávarro quien me asesoró e instruyó para terminar este proceso y quien me dio su amistad incondicional.

*Diever Arturo Arcos Lebaza*

Dedico este trabajo de Grado a Dios, quien me permitió tener la salud, la energía y la vida misma para poder llegar a este punto, a mi padres María Zulma y Héctor Hernando, quienes me brindaron su apoyo e invirtieron en mi educación desde muy temprana edad, así como el resto de familiares y amigos que estuvieron pendientes y al tanto de mi formación profesional contando con ellos siempre, a mis profesores quienes se esmeraron por compartir su conocimiento conmigo, finalmente, a Marlio quien me acompañó en esta última etapa de mi carrera y me ofreció su más sincera amistad.

*Héctor Fabio Arce Pérez*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a las siguientes personas:

Ing. Hernando Ramírez Plazas, director del proyecto de grado quien prestó la asesoría para hacer posible este trabajo.

Ing. Luz Marina Botero, codirectora del proyecto quien nos asesoró y ayudó a gestionar, y solicitar los equipos necesarios para el desarrollo del proyecto.

Ing. Guiber Olaya Marín, Director Departamento del Programa de Ingeniería de petróleos, quien agilizó los tramites de la compra de los equipos y muestras.

Químico Álvaro Ortiz, quien nos capacitó en el manejo del cromatógrafo de gas y nos prestó asesoría en las pruebas.

Ing. Hernando Barba, Jefe Planta de Gas Dina, quien facilitó las muestras de GLP.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCION</b>	13
1. GENERALIDADES	14
1.1 GENERALIDADES DEL GAS NATURAL	14
1.2 COMPOSICION DEL GAS NATURAL	15
1.3 TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL (GN)	16
1.4 PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL	16
1.5 GAS LICUADO DEL PETROLEO	18
1.6 ESPECIFICACIONES DEL GLP	19
2. CROMATOGRAFIA DE GASES	20
2.1 CROMATOGRAFO DE GASES	20
2.1.1 Sistemas de inyección de muestra	21
2.1.2 Detectores	21
2.1.2.1 Principio de operación del FID	22
2.1.2.2 Principio de operación del TCD	23
2.2 CONFIGURACIONES COLUMNAS Y HORNOS	24
2.2.1 Columnas	24
2.2.2 Hornos (o estufas)	25
3. MONTAJE DE LA PRUEBA	27
3.1 DESCRIPCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES	27

3.2 CAPACITACIÓN POR PARTE DE CASA CIENTÍFICA LTDA PARA EL MANEJO DEL EQUIPO.	27
3.3 IMPLEMENTACIÓN Y OPERACIÓN	28
3.3.1 Ejecutar el software	29
3.3.2 Iniciar una corrida	31
3.3.3 Configuración de Batch	34
3.3.4 Inyección de la muestra de GLP	39
3.3.5 Resultados	41
3.3.5.1 Reporte del software <i>GCsolutions</i>	41
3.3.5.2 Reporte del software <i>BTU</i>	42
4. ESTUDIO DE MERCADO	45
4.1 PRODUCCIÓN DE GLP EN COLOMBIA	45
4.2 ADECUACIONES LOCATIVAS DEL LABORATORIO	48
4.3 COSTO DE LA PRUEBA	48
4.3.1 Estructura de costos para servicios de laboratorio prestados en las instalaciones de la Universidad Surcolombiana – determinación de la composición de una muestra de GLP por el método de Cromatografía de Gas Extendida-.	48
4.4 GESTIÓN DE CALIDAD	49
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>51</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>52</b>

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición típica del GN	15
<b>Tabla 2.</b> Especificaciones del GLP	19
<b>Tabla 3.</b> Gases utilizados comúnmente en detectores	22
<b>Tabla 4.</b> Conductividad Térmica $k$ ( $\times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a temperatura ambiente, 300K	24
<b>Tabla 5.</b> Propiedades y características de las columnas para cromatografía de gases	25
<b>Tabla 6.</b> Campos con plantas de gas y producción de condensados en Colombia	47

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Reservas de gas natural comprobadas a finales de 2010, por región. Medio Oriente es la región que contiene grandes reservas de gas natural.	14
<b>Figura 2.</b> Impurezas del GN	15
<b>Figura 3.</b> Etapas del procesamiento de gas natural	17
<b>Figura 4.</b> Diagrama general de equipo de cromatografía de gas	20
<b>Figura 5.</b> Con la válvula en la posición A la muestra fluye a través de la línea externa, mientras que el gas de arrastre pasa directamente a través de la columna cromatográfica. Cuando la válvula se conecta a la posición B, la muestra contenida en la línea y el paso del flujo de la válvula se inyecta en la columna.	21
<b>Figura 6.</b> Principio de operación del detector FID	23
<b>Figura 7.</b> Cromatograma del Gas Natural	23
<b>Figura 8.</b> Principio de operación del TCD	24
<b>Figura 9.</b> Cromatógrafo de Gas modelo GC-2014	27
<b>Figura 10.</b> Válvula para GLP y cilindros para muestras	27
<b>Figura 11.</b> CG, la flecha indica la posición del interruptor	28
<b>Figura 12.</b> Gráfica de la producción de GLP en Colombia en los últimos 10 años.	45

## LISTA DE FOTOS

	pág.
<b>Foto 1.</b> Unión swagelok entre cilindro y manguera	39
<b>Foto 2.</b> Se abre la válvula del cilindro, inmediatamente se debe cerrar la válvula de aguja ubicada frente al filtro.	39
<b>Foto 3.</b> Oprimir <b>START</b> , el botón de color verde del cromatógrafo y se procede a cerrar la válvula del cilindro.	40

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>A.</b> Guía de laboratorio para la determinación de la composición de una muestra de GLP por cromatografía.	52
<b>B.</b> Normas referenciadas para la determinación de la Composición del GLP.	59
<b>B.1.</b> Norma ASTM D – 2163-91	59
<b>B.2.</b> Norma ASTM D – 1265-04	65
<b>C.</b> Cotizaciones	71
<b>C.1.</b> Cotización prueba del ICP	71
<b>C.2.</b> Cotización contenido de gases utilizados en las pruebas	83
<b>D.</b> Ficha de Seguridad del GLP	85
<b>E.</b> Análisis de Cromatografía	93
<b>E.1.</b> Cromatografía del GL de Campo Dina	93
<b>E.2.</b> Cromatografía del GLP Laboratorio de Gas, USCO	95

## RESUMEN

La World LP Gas Association, única asociación mundial que representa a la industria del GLP y cuya misión es de promover una energía limpia y moderna, ha desarrollado aparatos para quemar GLP con una eficiencia total del 85% y reduciendo en un 15% las emisiones de CO<sub>2</sub>, acelerando la integración social y diversificando la generación de energía, calor y frío de forma competitiva y de bajo impacto ambiental.

Es importante recalcar que Colombia cuenta con 4 plantas productoras de GLP a partir del Gas Natural (Refinería de Barrancabermeja y Cartagena, las plantas de Apiay y Dina), promoviendo un alto uso de este producto energético, impulsando el uso de esta energía confiable, generando competitividad y desarrollo al país; actualmente, las empresas Operadoras mayoristas de GLP realizan el monitoreo de los parámetros de calidad con cromatografía de gas; sin embargo, las empresas transportadoras y distribuidores de la región surcolombiana no cuenta con un laboratorio que preste este servicio, la Universidad Surcolombiana sería la institución más indicada para prestar el servicio de análisis cromatográfico del GLP por contar con los equipos y el personal idóneo ya que tiene un Laboratorio de Gas para realizar pruebas de análisis cromatográfico.

La cromatografía de gas es una práctica muy sencilla pero indispensable para la comercialización del GLP, y nos permite realizar el análisis de la composición del GLP con cromatografía de gas extendida, la cual se basa en la norma ASTM D 2163 (Véase el Anexo B.1). El montaje de esta prueba aporta al desarrollo del sector investigativo de la Universidad Surcolombiana y del sector industrial del GLP, abriendo las puertas para un desarrollo sostenible, además de la generación de proyectos para el tratamiento en campo del GLP, normatizado por la CREG según el decreto 23 del 2008.

Para la realización del análisis cromatográfico, la Universidad Surcolombiana adquirió un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU modelo GC-2014 por intermedio de la compañía Casa Científica Ltda., certificada como representante de la marca SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC. con 30 años de experiencia, quien suministró a la Universidad Surcolombiana todo el equipo para la cromatografía de gas extendida, dando una capacitación integral en el manejo del equipo, reconocimiento de software y montaje de la prueba para GN y GLP a cargo de personal especializado de la compañía.

## INTRODUCCIÓN

Este documento describe el procedimiento para realizar un análisis cuantitativo y cualitativo del GLP en una prueba de laboratorio muy sencilla determinada por parámetros establecidos en el cromatógrafo de gas GC – 2014 marca SHIMADZU, de propiedad de la Universidad Surcolombiana y siguiendo la **NORMA ASTM D – 2163-91**.

Esto conlleva múltiples beneficios económicos para los usuarios de este servicio, ya que, realizar dichos análisis en la Universidad Surcolombiana y no en otras ciudades del país, demandada un menor tiempo y costo. Así, este proyecto se vuelve beneficioso, tanto para la universidad como para las empresas productoras y distribuidoras de GLP. Ésta prueba hará parte del portafolio de servicios que ofrece el programa de Ingeniería de Petróleos.

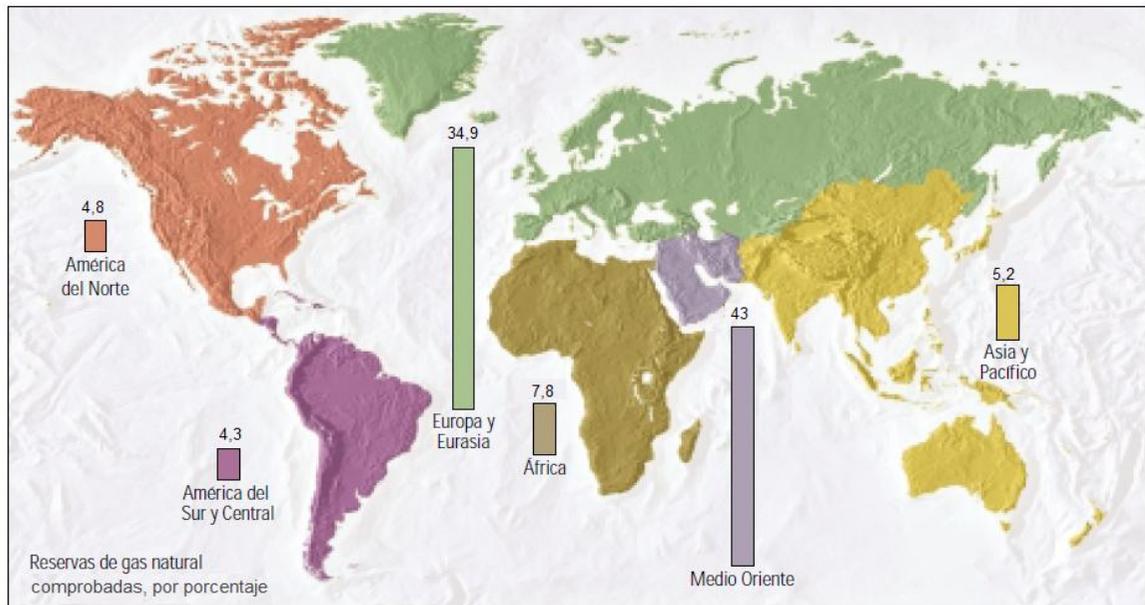
Para comprender el manejo de dicho cromatógrafo, sus partes y su software, se creó un paso a paso didáctico que permite su uso para cualquier laboratorista. Se planteó un manual de procedimientos donde la cromatografía de gas se encarga de desglosar la composición exacta de cada muestra de GLP, calculando capacidades caloríficas de mucho interés comercial en la calidad del producto dirigido al consumidor.

# 1. GENERALIDADES

## 1.1 GENERALIDADES DEL GAS NATURAL (GN)

El gas natural asociado a la producción de petróleo, es una importante fuente de GLP, el cual se obtiene en modernas plantas de gas. Sin embargo, se ha recorrido un largo camino desde la época en que sólo era un subproducto de la explotación petrolera, una molestia que se eliminaba quemándolo. Dentro de medio siglo, el gas natural podría convertirse en el combustible más importante del mundo debido a su abundancia, limpieza y diversidad de aplicaciones.

Se espera que en los próximos 20 años, la demanda general de energía proveniente del petróleo, el gas y otras fuentes llegue a ser más del doble que la actual. Además, habrá cambios masivos en el modelo de demanda. Según un estudio de BP, el mundo cuenta con unos  $167 \times 10^{12}$  de  $m^3$  [ $5913 \times 10^{12}$  de  $ft^3$ ] de reservas probadas de gas natural. De este recurso mundial, aproximadamente un 43% se halla en Medio Oriente, 34,9% en Europa y Eurasia, 7,8% en África y en la región de Sur y Centro América con 4,3 % (Véase la Figura. 1).



**Figura. 1.** Reservas de gas natural comprobadas a finales de 2010, por región. Medio Oriente es la región que contiene grandes reservas de gas natural<sup>1</sup>.

Algunas reservas de gas remotas son explotadas y enviadas por gasoductos a las plantas de gas natural licuado (GNL), donde son enfriadas hasta  $-162^{\circ}C$  [ $-259^{\circ}F$ ],

<sup>1</sup> Fuente: " <http://mariobernardiconsultores.blogia.com/2010/011202-reservas-mundiales-de-gas-2010.php>"

transferidas a costosas embarcaciones de GNL aisladas térmicamente y presurizadas, y despachadas a las terminales donde se las devuelve a su estado gaseoso natural. Desde estas terminales, el gas es utilizado para generar electricidad o distribuido por gasoducto como combustible de uso doméstico, calefacción y uso industrial.

La viabilidad económica del método de transporte de GNL depende del gas natural entrante de baja cotización, la instalación y la operación eficaz desde el punto de vista de los costos de la infraestructura de licuefacción y almacenamiento, la accesibilidad a flotas de embarcaciones de transporte especiales, y el gas de alta cotización colocado en el mercado final.

## 1.2 COMPOSICION DEL GAS NATURAL

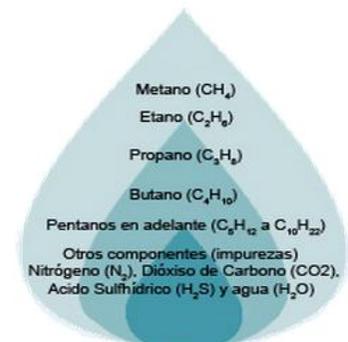
El GN es una mezcla natural de gases hidrocarburos la cual es altamente compresible y expansible. El metano es su principal constituyente con más del 90% y cantidades pequeñas de C<sub>2</sub> hasta el C<sub>6</sub> (Véase la tabla Tabla 1).

Componente	Nomenclatura	Estado Natural
Metano	CH <sub>4</sub>	Gas
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Gas
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gas licuable (GLP)
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gas licuable (GLP)
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Recuperable como condensado
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Recuperable como condensado
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Gas
Gas Carbónico	CO <sub>2</sub>	Gas

**Tabla 1.** Composición típica del GN.

Además, contiene impurezas como Dióxido de carbono, Nitrógeno, Sulfuro de Hidrógeno y vapor de agua (Véase la Figura. 2).

Este es el tipo de gas que se extrae de los yacimientos de Colombia en varios campos de producción de gas natural, las cuencas de la Guajira y de los Llanos Orientales son las de mayor producción; en el año 2008 contribuyeron con alrededor del 60% y del 25% de la producción nacional respectivamente<sup>2</sup>.



**Figura. 2.** Impurezas del GN

<sup>2</sup> ECOPETROL: [www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=42613&catID=358](http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=42613&catID=358)

El gas natural en Colombia aporta un 24 % como fuente primaria de energía, superado por el petróleo que participa con el 44% del total de la oferta energética correspondiente a 35.27 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MTEP) en 2010.

### 1.3 TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL (GN)

El gas natural es tratado principalmente para eliminar el vapor de agua (humedad) y las impurezas ácidas por medio de cinco procesos, los cuales varían en complejidad, dependiendo de si es necesario recuperar o no los gases removidos y el material usado para eliminarlos. Las cinco categorías<sup>3</sup> son:

- Absorción química. (procesos con aminas y carbonato de potasio). La regeneración se hace con incremento de temperatura y decremento de presión.
- Híbridos. Utiliza una mezcla de solventes químicos y físicos. El objetivo es aprovechar las ventajas de los absorbentes químicos en cuanto a capacidad para remover los gases ácidos y de los absorbentes físicos en cuanto a bajos requerimientos de calor para regeneración.
- Procesos de conversión directa. El H<sub>2</sub>S es convertido directamente a azufre.
- Procesos de lecho seco. El gas agrio se pone en contacto con un sólido que tiene afinidad por los gases ácidos. Se conocen también como procesos de adsorción.

Aunque son muchos los criterios a tener en cuenta para establecer cual categoría puede ser mejor que otra, uno de estos criterios y quizás el más importante desde el punto de vista de capacidad para remover el H<sub>2</sub>S, es su presión parcial.

### 1.4 PROCESAMIENTO DEL GAS NATURAL

El procesamiento consiste en transformar el Gas Natural producido en los campos petroleros, en productos comerciales como gas residual (metano + etano), y productos líquidos como GLP (mezcla de propano y butanos) y la gasolina natural (C<sub>5</sub>+). A partir de diferentes procesos de recobro de hidrocarburos líquidos, se obtienen los siguientes productos<sup>4</sup>:

- Gas Residual o Pobre. Compuesto por metano básicamente y en algunos casos cuando no interesa el etano, habrá porcentajes apreciables de éste.

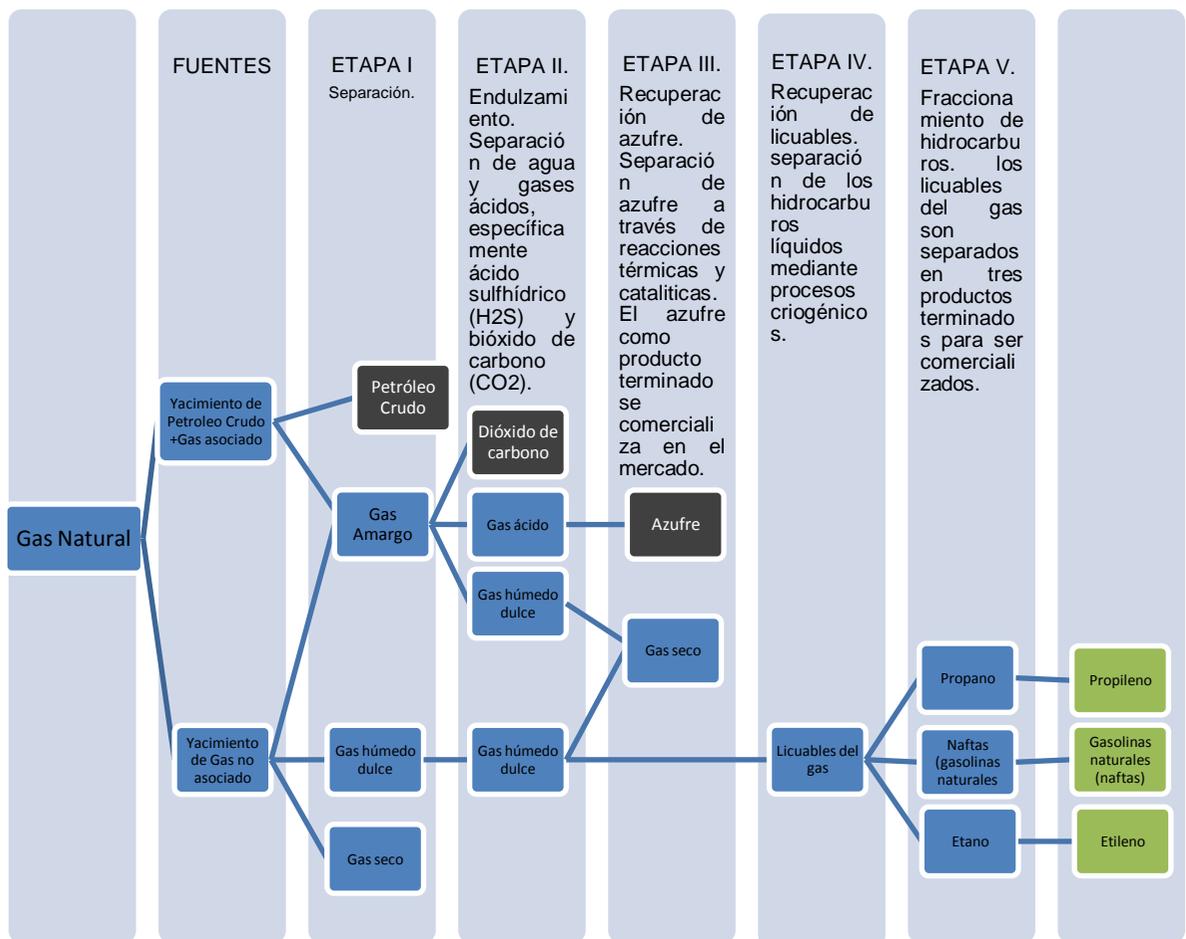
---

<sup>3</sup> FUENTE: [es.wikipedia.org/wiki/Plantas\\_de\\_procesamiento\\_del\\_gas\\_natural](http://es.wikipedia.org/wiki/Plantas_de_procesamiento_del_gas_natural)

<sup>4</sup> Arnold, K and Stewart, M. "Surface Production Operations" (Vol. 2, Design of Gas – Handling Systems and Facilities), Chap. 7, Gulf Publishing Company. Book Division, Houston, TX, USA, 1988.

- Gas Licuados del Petróleo (GLP). Compuestos por C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>; pueden ser compuestos de un alto grado de pureza (propano y butano principalmente) o mezclas de éstos.
- Condensados del Gas Natural. Es la fracción del gas natural compuesta por pentanos y componentes más pesados; conocida también como gasolina natural.

El caso más sencillo de procesamiento del gas natural consiste en remover sus componentes recuperables en forma de líquidos del gas natural (LGN) y luego esta mezcla líquida separarla en GLP y Gasolina natural (Véase la Figura. 3). Cuando del procesamiento se obtienen con un alto grado de pureza C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>'s se conoce como fraccionamiento.



**Figura. 3.** Etapas del procesamiento de gas natural

El procesamiento del gas natural se hace por varias razones:

- Se necesitan para carga en la refinería o planta petroquímica materiales como el etano, propano, butanos.
- El contenido de componentes livianos en el gas es apreciable y es más económico removerlos para mejorar la calidad de los líquidos.
- El gas debe tener un poder calorífico determinado para garantizar una combustión eficiente en los gasodomésticos, y con un contenido alto de hidrocarburos intermedios el poder calorífico del gas puede estar bastante por encima del límite exigido.

Se conocen técnicamente tres métodos de procesamiento del gas natural: Absorción, Refrigeración y Criogénico. El proceso criogénico es el más eficiente de los tres, realiza un enfriamiento criogénico (a temperaturas muy bajas, menores de -100 °F) y se aplica a gases donde el contenido de intermedios no es muy alto pero requiere un gas residual que sea básicamente metano.

### **1.5 GAS LICUADO DEL PETROLEO**

El gas licuado de petróleo también conocido como GLP por sus siglas en castellano, es un combustible integrado por una mezcla esencialmente de C3's (propanos y compuestos derivados de éste) y C4's (butanos y compuestos derivados de éstos) a condiciones normales es gaseosa y al comprimirla pasa a estado líquido. Las fuentes de obtención de este combustible son refinerías de petróleo y plantas de proceso de gas natural.

Indudablemente el GLP es un recurso de notable importancia en el mundo por su doble condición como energético y como materia prima para procesos químicos que permiten el suministro de productos intermedios que requiere la industria de cualquier país.

Sus bondades como energético en los sectores residencial e industrial son innegables y permiten a los hogares del mundo suplir una de las necesidades básicas de la población como lo es la cocción de alimentos. Al mismo tiempo ha sido precursor de los procesos de sustitución de energéticos que vienen evitando la devastación del medio ambiente, como en el caso colombiano.

A presión atmosférica y temperatura ambiente (1 atmósfera y 20°C), el GLP se encuentra en estado gaseoso. Para obtener líquido a presión atmosférica, la temperatura del butano debe ser inferior a -0,5°C y la del propano a -42,2°C. En cambio, para obtener líquido a temperatura ambiente, se debe someter al GLP a presión. Para el butano, la presión debe ser de más de 2 atmósferas. Para el propano, la presión debe ser de más de 8 atmósferas. Un litro de líquido se transforma en 272,6 litros de gas para el propano y 237,8 litros de gas para el butano.

## 1.6 ESPECIFICACIONES DEL GLP<sup>5</sup> TABLA 2.

Producto : Gas Licuado del Petróleo (GLP)				
Grado	Gas combustible doméstico			
Referencia	ASTM D 1835 / NTC 2303 (Norma Técnica Colombiana)			
Actualización	19 de Mayo, 2010			
Características	Unidades	Métodos	Mínimo	Máximo
Presión de Vapor a 37.8°C (100°F),	Kpa	ASTM D 2598 <sup>i</sup>		1434 <sup>ii</sup>
Residuo volátil:		ASTM D 2163		
Pentano y más pesados.	mL/100 mL			2,0
Material Residual:		ASTM D 2158		
Residuo por evaporación de 100mL	mL			0,05
Observación mancha de aceite			Pasa	
Densidad relativa a 15.6°C/15.6°C		ASTM D 2598 <sup>iii</sup>	Reportar	
Corrosión a la lámina de Cobre	Clasificación	ASTM D 1838		1 <sup>iv</sup>
Azufre	mg/Kg	ASTM D 6667 <sup>v</sup>		140
Sulfuro de Hidrógeno		ASTM D 2420	Pasa	
Poder calorífico	kJ/kg	ASTM D 3588 <sup>vi</sup>	Reportar	
Contenido de agua libre		Visual	Nada <sup>vii</sup>	

**Tabla 2. Especificaciones del GLP.**

<sup>5</sup> ECOPELROL: [www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=37389&catID=223](http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=37389&catID=223)

## 2. CROMATOGRAFÍA DE GASES

Es un tipo común de cromatografía utilizado en química analítica para separar y analizar los compuestos que pueden ser vaporizados sin descomposición. Incluyen la separación de los diferentes componentes de una mezcla, es decir, las cantidades relativas de estos componentes que también se pueden determinar. En algunas situaciones, la CG puede ayudar en la identificación de un compuesto, se puede utilizar para obtener los compuestos puros de una mezcla.

En la cromatografía de gases, la fase móvil (o "fase en movimiento") es un gas portador, generalmente un gas inerte como el helio o un gas no reactivo, como el nitrógeno. La fase estacionaria es una capa microscópica de líquido o de polímero sobre un soporte sólido inerte, dentro de un tubo de vidrio o de metal llamada columna (en homenaje a la columna de fraccionamiento utilizada en la destilación). Los compuestos gaseosos que se analizan, interactúan con las paredes de la columna que está recubierta con diferentes fases estacionarias. Esto hace eluir cada compuesto en un tiempo diferente, conocido como el tiempo de retención del compuesto. La comparación de los tiempos de retención es lo que da al CG su utilidad analítica. El instrumento utilizado para realizar la cromatografía de gases se llama *cromatógrafo de gases*.

### 2.1 CROMATOGRAFO DE GASES

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil), permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye,



contener la longitud apropiada de fase estacionaria, mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura), detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna, y proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

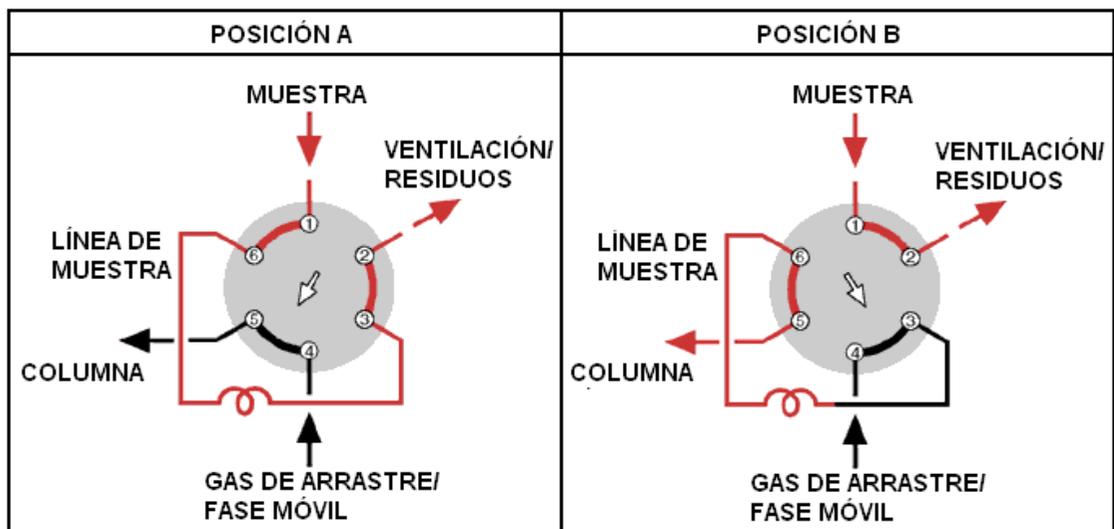
**Figura. 4.** Diagrama general de equipo de cromatografía de gas<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> FUENTE: [Quimicalibre.com/separación-de-mezclas-cromatografia-y-centrifugacion/](http://Quimicalibre.com/separación-de-mezclas-cromatografia-y-centrifugacion/)

### 2.1.1 Sistemas de inyección de muestra.

El modo estándar, adecuado para aproximadamente 95% de las aplicaciones de las columnas empacadas (o empaquetadas), es la inyección directa. La muestra es inyectada con una jeringa hipodérmica a través de un septum de goma (o hule) de silicona autosellante, a un alineador de vidrio (glass insert) contenido en un bloque metálico, donde es vaporizada y barrida hacia la columna. El bloque se calienta a una temperatura que se fija en un valor suficientemente alto para convertir prácticamente en forma instantánea la muestra líquida en vapor. La cantidad de muestra inyectada es del orden de  $\mu\text{L}$  para líquidos y algo superior para gases.

Las muestras, líquidas y gaseosas, también pueden introducirse con un lazo (o bucle) calibrado, introduciéndolas después a la corriente del gas que fluye por medio de una válvula (Véase la Figura. 5.)



**Figura. 5.** Con la válvula en la posición A la muestra fluye a través de la línea externa, mientras que el gas de arrastre pasa directamente a través de la columna cromatográfica. Cuando la válvula se conecta a la posición B, la muestra contenida en la línea y el paso del flujo de la válvula se inyecta en la columna.

### 2.1.2 Detectores

Durante el desarrollo de la cromatografía de gases se han investigado y utilizado docenas de detectores. En las secciones que siguen a continuación, se describen los utilizados más frecuentemente (Ver Tabla 3.).

En cromatografía de gases, un detector ideal tiene las siguientes características<sup>7</sup>:

1. Adecuada sensibilidad. Lo que constituye una adecuada sensibilidad no se puede evaluar de forma cuantitativa. Por ejemplo, las sensibilidades de los

<sup>7</sup> FUENTE: [rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf](http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf)

detectores que se van a describir difieren por un factor de 107. Aunque todos se utilizan extensamente y son adecuados en ciertos casos; sin embargo, en algunas aplicaciones los menos sensibles no resultan convenientes. En general, las sensibilidades de los detectores actuales se encuentran en el intervalo de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-15</sup> g de analito/s.

2. Buena estabilidad y reproducibilidad.
3. Una respuesta lineal para los analitos que se extienda a varios órdenes de magnitud.
4. Un intervalo de temperaturas de trabajo comprendido desde la temperatura ambiente hasta al menos 400°C.
5. Un tiempo de respuesta corto que lo haga independiente del caudal.
6. Alta fiabilidad y manejo sencillo. Hasta el punto de estar a prueba de la impericia de operadores inexpertos.
7. Respuesta semejante para todos los analitos, o por el contrario, una respuesta selectiva y altamente predecible para una o más clases de analitos.
8. No destructivo de la muestra.

En realidad, en la actualidad no existe detector que reúna todas esas características, y parece probable que pueda llegar a diseñarse nunca.

Detector	Gas de Arrastre	Gas Combustible	Gas Auxiliar
ECD	nitrógeno, argón/ 5% metano	ninguno	nitrógeno, argón/ 5% metano
ECD	helio	ninguno	argón/ 5% metano
FID	helio, hidrógeno, nitrógeno	aire + hidrógeno	nitrógeno, helio, hidrógeno
FPD	nitrógeno, helio	aire + hidrógeno	igual que el gas de arrastre
HID	helio	ninguno	helio
NPD	helio, nitrógeno, hidrógeno	aire + hidrógeno	helio
PID	helio, hidrógeno, nitrógeno	ninguno	nitrógeno, helio
TCD	helio, hidrógeno	ninguno	igual que el gas de arrastre

**Tabla 3.** Gases utilizados comúnmente en detectores.

**2.1.2.1 Principio de operación del FID.** En el detector de ionización de llama de hidrógeno (FID), el gas hidrógeno se mezcla en la salida de la columna con el gas en una proporción determinada, como se muestra en la Figura. 6, la mezcla de gases arde en con el aire inyectado. Existe un electrodo en cada extremo del jet FID, y el voltaje DC se aplica entre los electrodos.

Si sólo el gas de arrastre puro (nitrógeno, helio o argón), y el gas de hidrógeno se mezclan, se produce poca corriente entre los electrodos. Cuando un compuesto orgánico que se mezcla con el gas de arrastre, la corriente se produce en proporción a la cantidad de compuestos orgánicos presentes. Esto se debe a los iones (principalmente iones de carbono) que se generan cuando un compuesto

orgánico arde en la llama de hidrógeno y los iones generados son capturados por el colector.

Para los isómeros, la cantidad de iones generados es casi proporcional al número de átomos de carbono contenido en el compuesto. Sin embargo, los átomos de carbono en forma de "C=O" no crea una señal. La presencia de halógenos en el compuesto disminuye la sensibilidad. Debido a que la corriente de iones obtenidos por el FID es muy baja, es amplificado en un voltaje adecuado, luego estos datos son enviados a un computador.

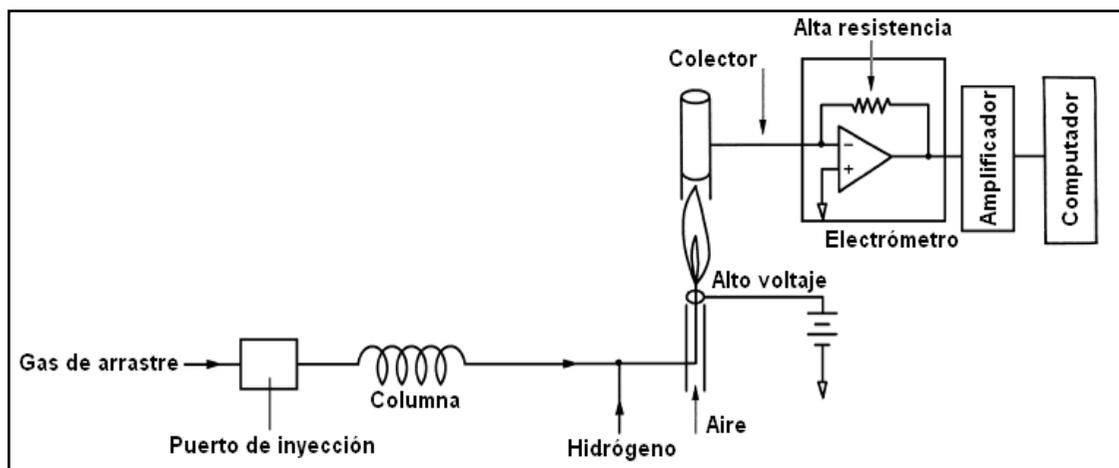


Figura. 6. Principio de operación del detector FID.

**2.1.2.2 Principio de operación del TCD.** El detector de conductividad térmica (TCD) puede detectar todos los compuestos excepto el gas de arrastre. El filamento metálico TCD es calentado por la aplicación de corriente. El gas de arrastre utilizado tiene una alta conductividad térmica, como el helio. Cuando los compuestos de una muestra pasa por el filamento, la temperatura del filamento aumenta, debido a que la conductividad térmica de los compuestos de la muestra es menor que la del gas de arrastre. Los cambios de temperatura del filamento afectan su resistencia, la resistencia se mide y se produce un cromatograma (Véase la Figura.7).

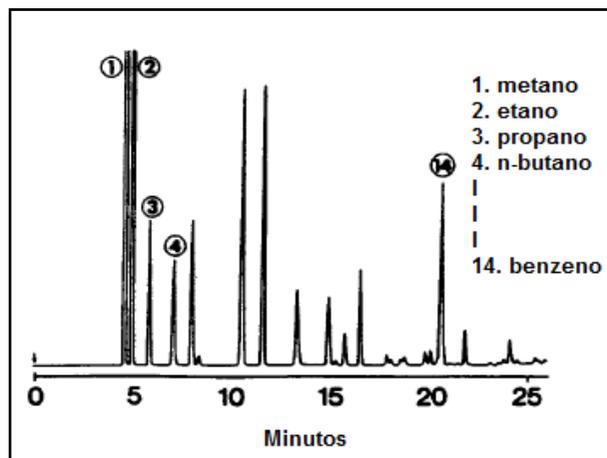
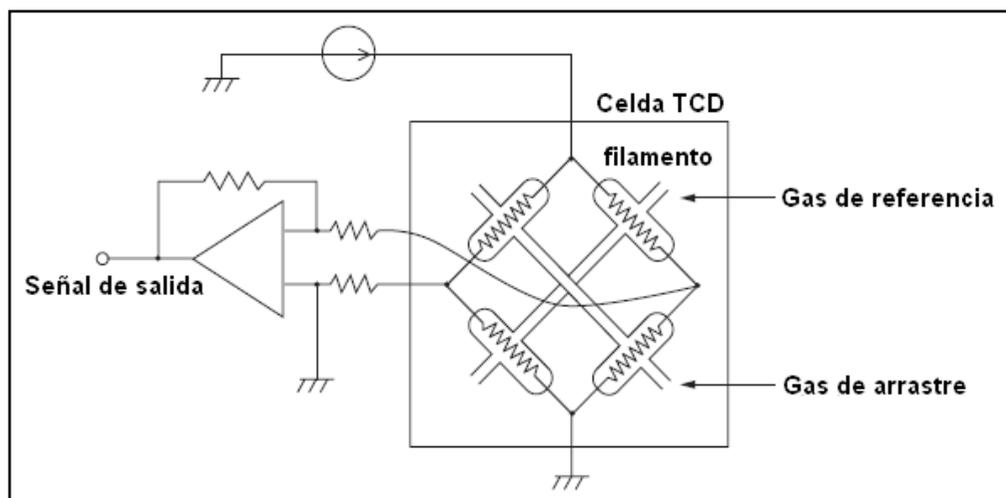


Figura. 7. Cromatograma del Gas Natural<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> M. McNAIR, Harold -. M. MILLER, James. BASIC GAS CHROMATOGRAPH/ Techniques in Analytical chemistry, United States of America, 1997. Pág. 94, Figura. 6.7.

También existe un filamento de referencia, donde sólo el gas de arrastre fluye para eliminar la resistencia de las fluctuaciones de fondo.



**Figura 8.** Principio de operación del TCD

La sensibilidad del TCD es proporcional a la diferencia de la conductividad térmica entre la muestra y el gas de arrastre. Debido a que la conductividad térmica de la muestra es menor que la del gas de arrastre, la sensibilidad TCD aumenta a medida que la conductividad térmica del gas de arrastre aumenta. Para el análisis de alta sensibilidad, se usa helio con una pureza de 99,9995% o más (Véase la Tabla 4).

Gas		Conductividad Térmica	Gas		Conductividad Térmica
Compuestos Simples	He	1499	Compuestos Inorgánicos	CO <sub>2</sub>	166.2
	H <sub>2</sub>	1815		H <sub>2</sub> O	181
	N <sub>2</sub>	259.8	Compuestos Orgánicos	acetona	115
	Ar	177.2		hexano	128

**Tabla 4.** Conductividad Térmica  $k$  ( $\times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a temperatura ambiente, 300 K<sup>9</sup>

## 2.2 CONFIGURACIONES COLUMNAS Y HORNOS

### 2.2.1. Columnas.

En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas, las empaquetadas, o de relleno y las tubulares abiertas, o capilares. Hasta la fecha, la mayor parte de la cromatografía de gases se ha realizado con columnas de relleno, Sin embargo, en la actualidad esta situación está cambiando rápidamente, y parece probable que en un futuro próximo, excepto para ciertas

<sup>9</sup> INSTRUCTION MANUAL GC-2014 Gas Chromatograph/SHIMADZU CORP. Kyoto – Japan, 2004-2006. Pág. 164.

aplicaciones especiales, las columnas de relleno serán sustituidas por las más eficaces y rápidas columnas capilares.

Las columnas cromatográficas varían en longitud desde menos de 2 hasta 50 m, o más. Se construyen de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida, o Teflón. A fin de poder colocarse en el interior de un termostato, normalmente se configuran como helicoides con diámetros de 10 a 30 cm. En una sección posterior se encuentra una discusión detallada acerca de las columnas, rellenos de columna y fases estacionarias.

	Tipo de columna*			
	FSOT	WCOT	SCOT	Relleno
<b>Longitud, m</b>	10-100	10-100	10-100	1-6
<b>Diámetro interno, mm</b>	0,1-0,53	0,25-0,75	0,5	2-4
<b>Eficacia, platos/m</b>	2000-4000	1000-4000	600-1200	500-1000
<b>Tamaño de la muestra, ng</b>	10-75	10-1000	10-1000	10-10 <sup>6</sup>
<b>Presión relativa</b>	Baja	Baja	Baja	Alta
<b>Velocidad relativa</b>	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
<b>Inactividad química</b>	Mejor			Peor
<b>¿Flexible?</b>	Si	No	No	No

\*FSOT Columna capilar de sílice fundida

WCOT Columna capilar de pared recubierta

SCOT Columna capilar con soporte recubierto

*Tabla 5. Propiedades y características de las columnas para cromatografía de gases*

### 2.2.2 Hornos (o estufas).

La temperatura de la columna es una variable importante que para un trabajo preciso ha de regularse a las décimas de grado, por ello la columna normalmente se introduce dentro de un horno termostatzado. La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. En la práctica, con una temperatura igual o ligeramente superior al punto de ebullición promedio de la muestra, se obtienen tiempos de elución razonables (2 a 30 min). Para muestras con un amplio intervalo de ebullición, a menudo es conveniente emplear una programación de temperatura, con lo que se aumenta la temperatura de la columna bien de forma continua bien por etapas, al mismo tiempo que tiene lugar la separación.

Las columnas cromatográficas se enrollan y sujetan en una canasta que se monta en el interior de un horno. El horno de la columna debe poder ser calentado y enfriado rápidamente. Esto requiere de un sistema de flujo de aire adecuado y bien diseñado. En la mayoría de los diseños el chorro de aire pasa a través de las resistencias de calentamiento, después por medio de deflectores que conforman la pared interior del horno, pasan por la columna y de vuelta al ventilador para recalentarse y recircular. Los hornos se construyen usualmente con acero inoxidable delgado. Para la programación de temperatura es deseable disponer

de un intervalo de velocidades de programación desde 0.1 hasta 50°C/min. Debe ser posible sostener la temperatura en cualquier momento dentro del programa durante un tiempo.

En general, la resolución óptima se asocia con una menor temperatura; sin embargo, la consecuencia de una reducción de temperatura es un aumento en el tiempo de elución, y por tanto del tiempo que se necesita para completar un análisis.

Las temperaturas iniciales subambientales son útiles cuando se trabaja con columnas capilares. Las temperaturas se deben mantener alrededor de la temperatura deseada con precisión de  $\pm 1^\circ\text{C}$  en el caso de trabajo isotérmico y de  $\pm 2^\circ\text{C}$  durante la programación de temperatura.

### 3. MONTAJE DE LA PRUEBA



*Figura. 9. Cromatógrafo de Gas modelo GC-2014*

#### 3.1 DESCRIPCIÓN DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.

Para la realización de la cromatografía, la Universidad Surcolombiana adquirió un cromatógrafo de gases (en adelante denominado "CG") marca SHIMADZU modelo GC-2014 el cual cuenta con válvulas marca VICI® para la toma de muestras de gas y líquido, y con columnas para GN extendida y GLP.



*Figura. 10. Válvula para GLP (izquierda) y cilindros para muestras (derecha).*

El CG GC-2014 proporciona resultados analíticos con una muy buena relación costo/beneficio, permite usar columnas capilares y rellenas. De pantalla amplia, control avanzado de flujo AFC, autodiagnóstico, etc. El software "GCsolution" permite controlar el CG desde el computador, adquirir cromatogramas, determinar capacidades caloríficas, y volver a analizar los datos adquiridos en el equipo. Para su manejo se debe tener conocimiento en operaciones básicas de Windows.

#### 3.2 CAPACITACIÓN POR PARTE DE CASA CIENTÍFICA LTDA. PARA EL MANEJO DEL EQUIPO.

La compañía *Casa Científica Ltda.* certificada como representante de la marca *SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC.* con 30 años de experiencia en el mercado nacional, suministró a la Universidad Surcolombiana todo el equipo para la cromatografía de gas extendida, dando una capacitación para el manejo del equipo, reconocimiento de software y montaje de la prueba para GN y GLP a cargo del Químico Álvaro Ortiz empleado de la compañía.

El alcance de la cromatografía extendida se basa a partir de una mezcla de referencia estándar de composición conocida o patrón de referencia que se adquirió en conjunto al equipo de cromatografía.

### 3.3 IMPLEMENTACIÓN Y OPERACIÓN.

Este tutorial muestra la ejecución del software *GCsolution* y *CG* paso a paso partiendo de un equipo con Windows XP. En este artículo cada paso tiene su captura de pantalla correspondiente, con el fin de que el lector tenga un claro procedimiento. Además, la ejecución del programa en conjunto con el *CG*, se muestra de manera sencilla su operación, algunos detalles y las opciones posibles. Es recomendable leer el tutorial completo, sobre todo para aquellos que por primera vez lo utilicen.

Al iniciar el software, puede o no estar encendido el *CG* eso depende de lo que se quiere hacer; Si por ejemplo, se desea ver las pruebas que con anterioridad se corrieron, entonces no es necesario que sea encendido, si por el contrario, lo que se desea es correr una prueba se debe prender el cromatógrafo, de lo contrario, cuando ejecutemos el software aparecerá un mensaje con alerta sonora informando que no se encuentra conectado al *CG*, si esto ocurre, se debe asegurar que el *CG* esté conectado a la toma corriente en conjunto con las tres válvulas de inyección, ya que son accesorios independientes, luego, se oprime el botón de encendido en el cromatógrafo, este se localiza en la parte lateral derecha (Véase la Figura.11).De esta forma quedara encendido el *CG*.



**Figura. 11.** *CG*, la flecha indica la posición del interruptor.

**NOTA:** Antes de encender el CG, deben abrir las válvulas de las balas con gases necesarios: Helio (gas de arrastre), Hidrogeno (gas de combustión TCD) y aire (gas para la combustión y limpieza de las columnas), se recomienda verificar las presiones y el contenido para evitar una fuga o quedar sin el suministro, lo que generaría la imposibilidad de correr pruebas. Finalmente no se debe alterar el orden del procedimiento ya que es muy probable que genere cambios en el método que se configuró.

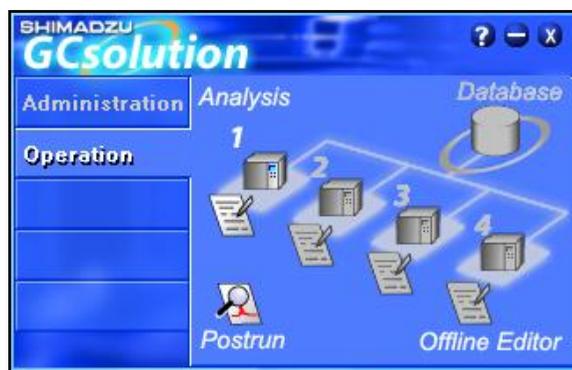
### 3.3.1 Ejecutar el software

Para iniciar el software, se puede hacer de dos maneras:

Se pulsa el botón menú **Inicio** y se da clic en el acceso **GCsolution**. También, se puede pulsar el acceso directo del **Escritorio**.

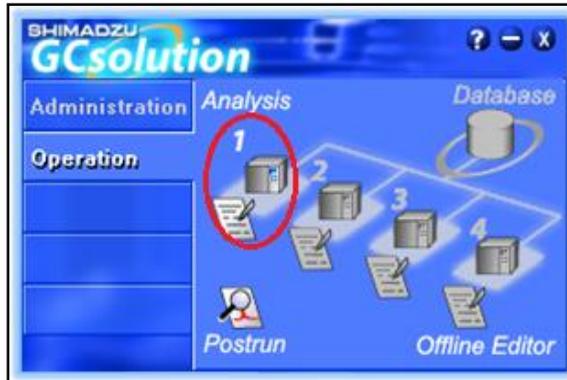


Aparecerá la ventana menú del software con las opciones para el cromatógrafo de gases.

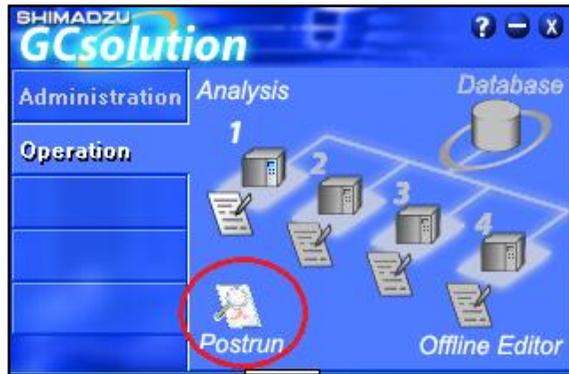


Este menú consiste de dos pestañas:

La pestaña **Operation**: muestra cuatro (4) figuras que representan el número de cromatógrafos administrados por el software, en este caso, se tiene uno (1) conectado en línea con el editor, pulsado este icono se iniciará la interfaz grafica del software.



El botón de **Postrun**, abre la ventana del editor donde se encuentran los datos de las pruebas realizadas por el CG, para realizar cambios en los métodos estándar e imprimir reportes cualitativos.



La pestaña **Administration**: permite ingresar como usuario privado y administrar datos, resultados y métodos estandarizados por dicho usuario.



### 3.3.2 Iniciar una corrida.

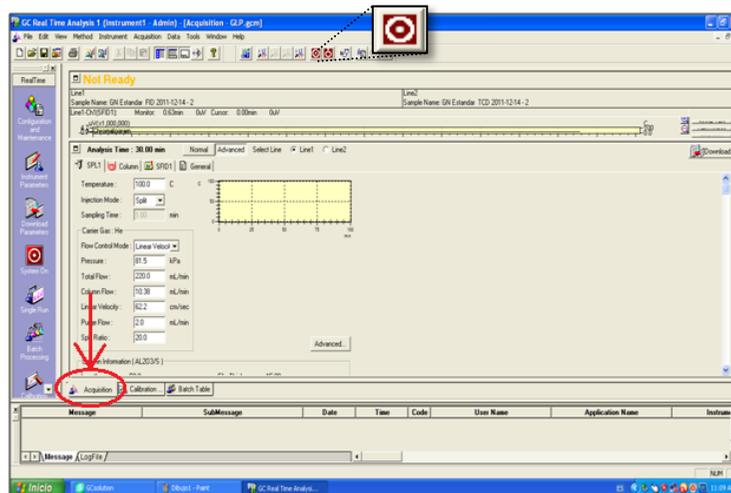
Pulsa el botón **1** del menú **Operation**,



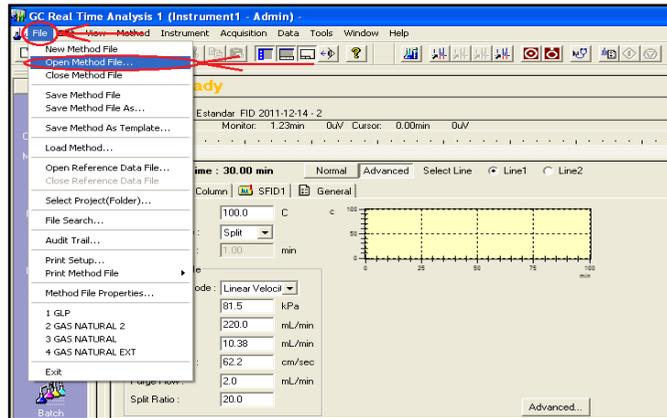
El software maneja un sistema de usuarios y contraseña para su ingreso, como aun no se han fijado los administradores, por lo tanto se pulsa **Ok**.



A continuación aparece la interfaz grafica del software y se debe encender el sistema del CG pulsando **System On** para que inicie su estabilización convencional y se pulsa en la pestaña inferior llamada **Adquisición**.

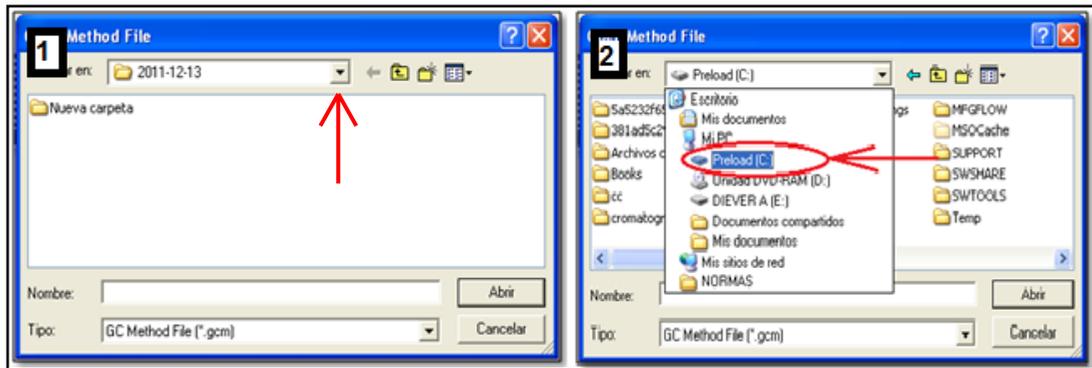


Se carga el método GLP calibrado (se usó una muestra patrón de Gas Natural), pulsando **File** de la barra de menús, y se da clic en **Open Method File**.



Aparecerá la ventana abrir, y se busca la carpeta donde se guardo el método para GLP como sigue:

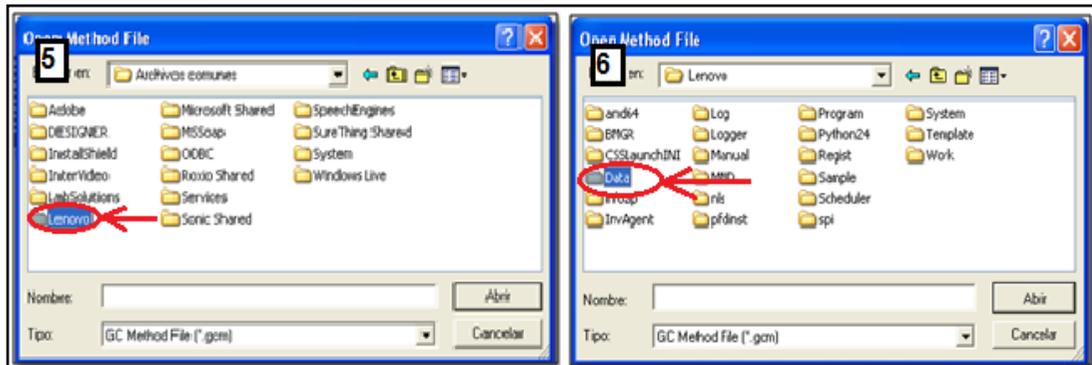
Se despliega la pestaña **Buscar en:** [1] y se da clic en **Preload(C)**[2]



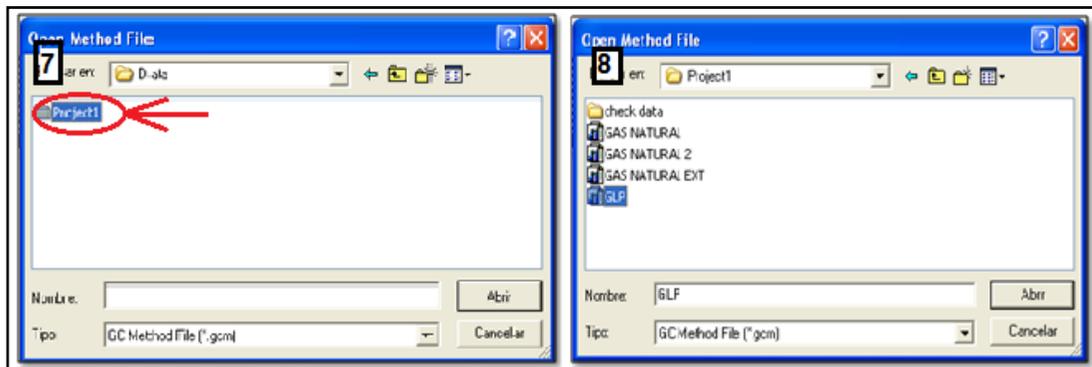
A continuación se abre la carpeta **Archivos de programa** [3] \ **Archivos comunes** [4]:



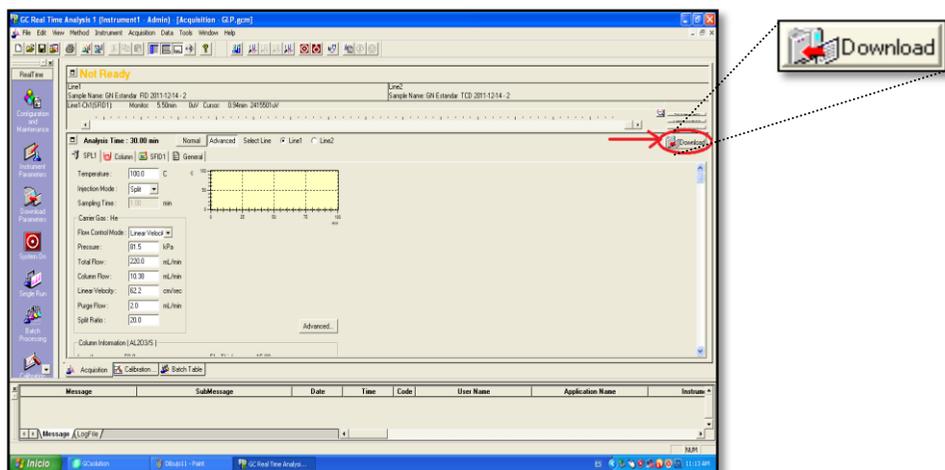
Después, se abre la carpeta **Lenovo** [5]\ **Data** [6]:



Finalmente se abre la carpeta **Project** [7], seleccionamos el método **GLP** [8] y se pulsa **Abrir**.



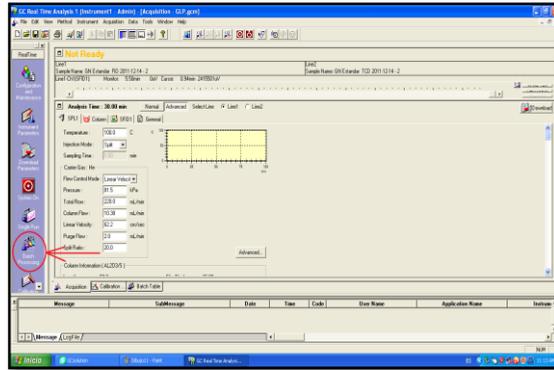
En la interfaz grafica del software pulsamos **Download**.



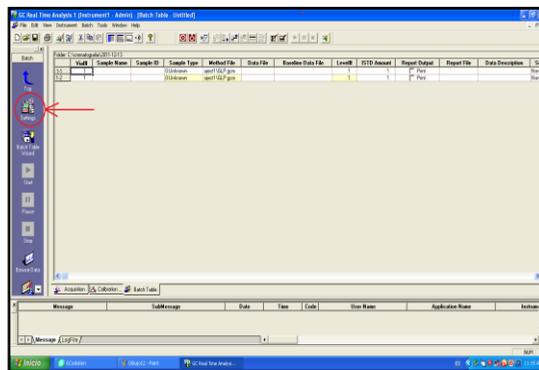
Una vez se carga los parámetros del método se empieza a configurar el Batch.

### 3.3.3 Configuración de batch<sup>10</sup>.

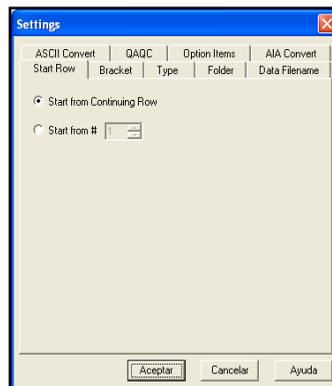
Se condiciona la prueba pulsando **Batch Processing**,



Se abre la columna Batch y a la derecha la tabla de propiedades del Batch, en menú Batch pulsamos **Settings**:

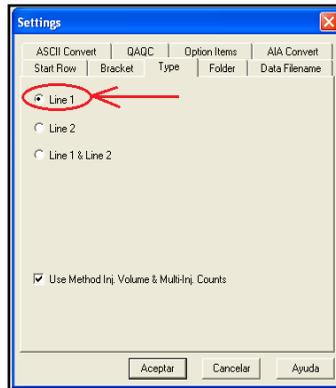


Aparece la ventana **settings**, que consta de pestañas con las características a configurar:



<sup>10</sup> Batch: Archivo de texto que contiene una serie de comandos para ser ejecutados en Microsoft Windows

Ahora se pulsa en la pestaña **Type**, para muestras de GLP, la prueba sólo utiliza el detector FID por lo tanto se da clic en la opción **Line 1**.



**NOTA:** **Line 1** y **Line 2** significa que se usaran FID y el TCD respectivamente, en el caso del análisis de GLP es prácticamente innecesario porque no contiene gases contaminantes por lo tanto no se usa el detector TCD.

En la pestaña **Folder** se especifican las carpetas donde se archiva la plantilla del batch, el método y los resultados, de la siguiente manera:

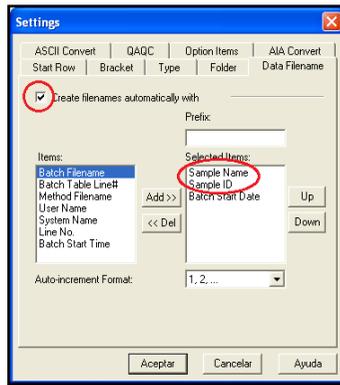
-Pulsar la opción **Use Specific Folder**

-Data File: C:\cromatografía\Plantillas de Batch

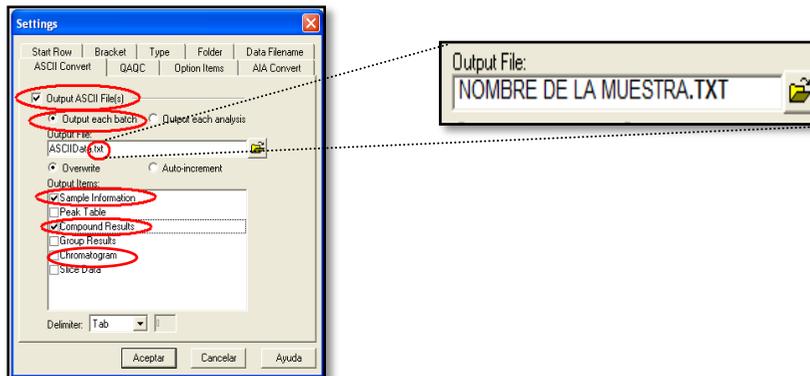
-Method File: C:\cromatografía\PRUEBAS

-Report Format File: C:\cromatografía\REPORTES

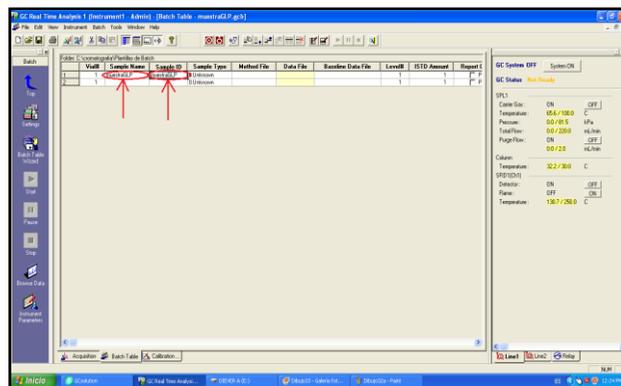
En la pestaña **Data Filename** se seleccionan los ítems que se deseen que muestre la prueba en el reporte, se recomienda seleccionar únicamente **Sample Name** y **Sample ID**.



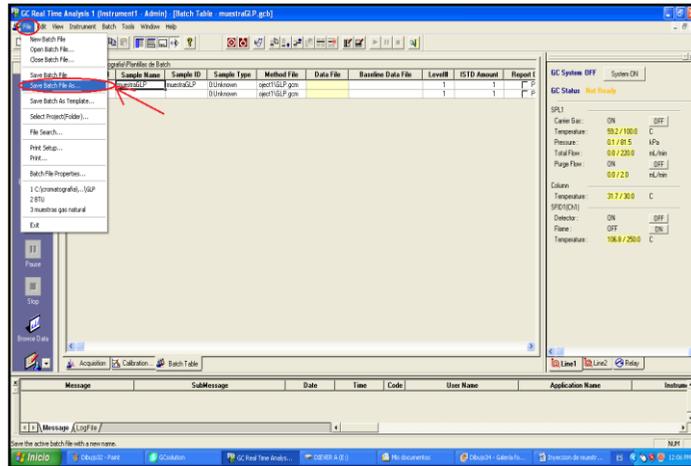
Finalmente, en el índice **ASCII Convert** se selecciona **Output ASCII File(s)** y en **Output File(s)**, se nombra el reporte del batch seguido del **.TXT** lo cual nos permitirá obtener datos en formato *block de notas*, necesario para aplicar el *software BTU*; por último, en **Output Items** se selecciona **Sample Information**, **Compound Results** y **Chromatogram** que se mostrarán en el reporte del batch. Al concluir se pulsa **Aceptar**.



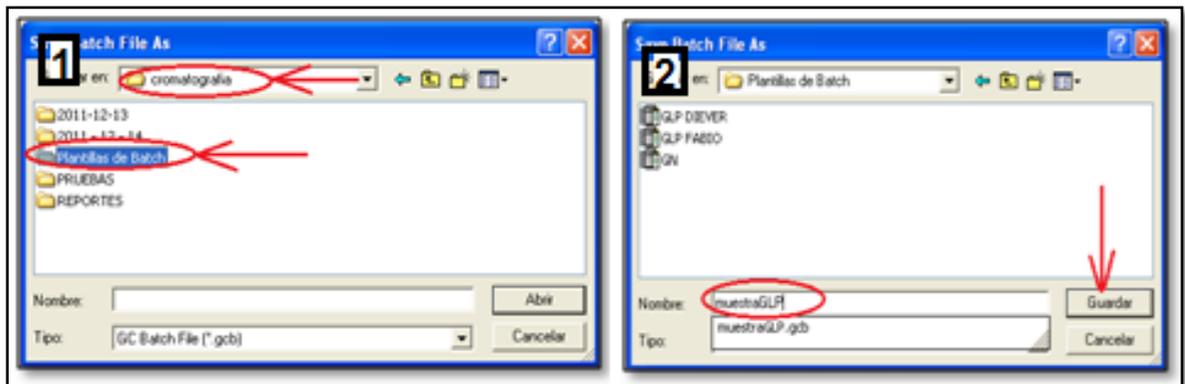
A continuación, en las casillas **Sample Name** y **Simple ID** de la tabla de batch, se escribe el nombre de la muestra y la identificación de la muestra.



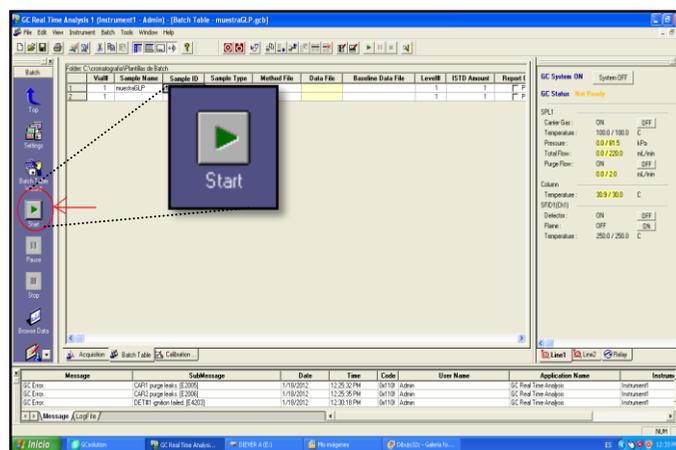
Se guarda el batch, pulsando **File**, y se da clic en **Save Batch File As**.



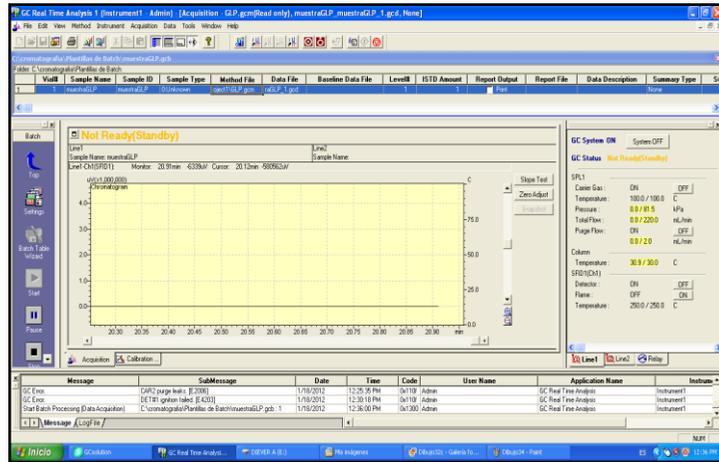
Aparece por defecto la carpeta cromatografía [1], se abre la carpeta Plantillas de Batch, se escribe el nombre de la muestra y se pulsa **Guardar** [2].



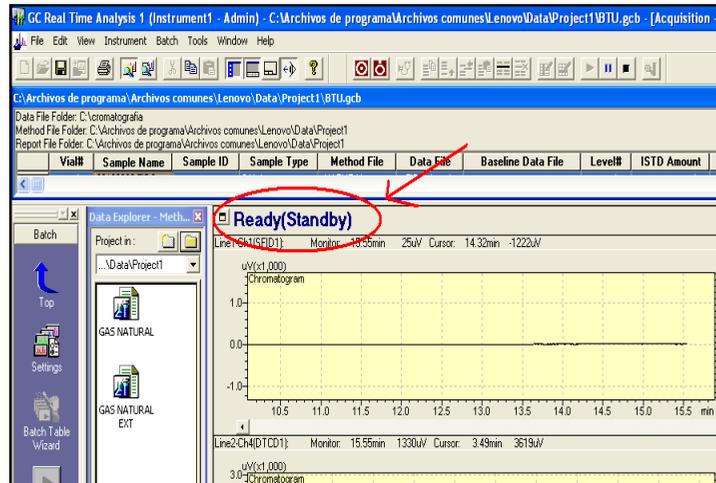
Por último, se pulsa **Start**, y se guarda la corrida dando clic en **Aceptar**.



Ya configurado el Batch, se espera que el cromatógrafo establezca la temperatura, presión y los parámetros del método para proceder a la inyección de la muestra, en la pantalla aparecerá **Not Ready(standby)** indicando que aun no se puede iniciar la inyección.

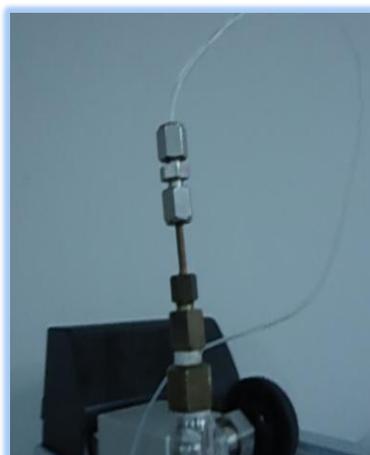


Cuando cambie en la ventana principal del software a **Ready(standby)** es el momento de inyección de la muestra, la cual se hace directamente al CG.



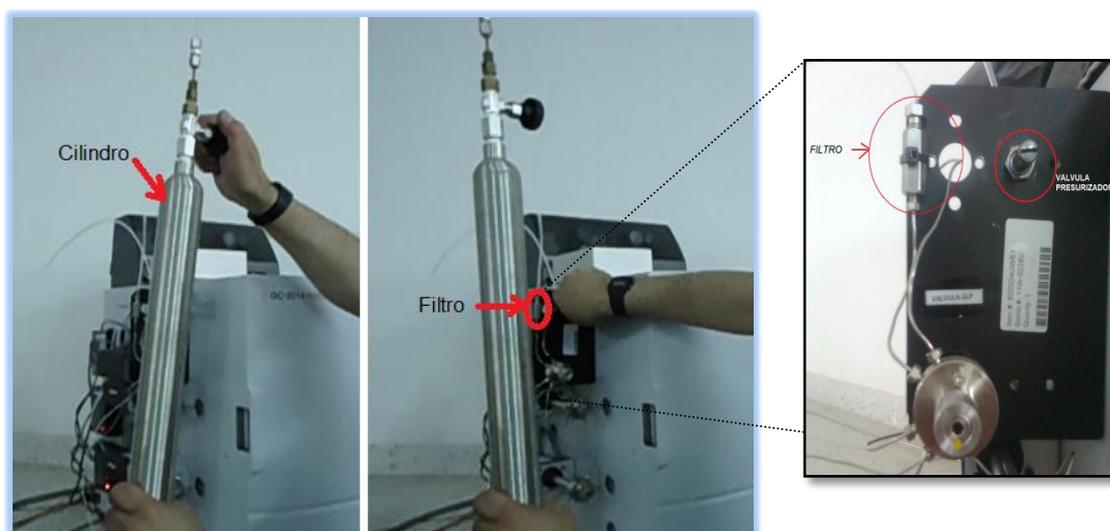
### 3.3.4 Inyección de la muestra de GLP

Antes de inyectar la muestra de GLP se debe conectar el cilindro con la válvula de inyección por medio de una unión swagelok de 1/8 In que une la manguera plástica y un filtro swagelok, seguido al filtro, se conecta a la válvula del GLP como se muestra en la Foto1.



**Foto 1.** Unión swagelok<sup>11</sup> entre cilindro y manguera.

Luego de tener conectado el cilindro con el ensamble de la válvula se procede a dejar pasar la muestra abriendo la válvula del cilindro, inmediatamente se debe cerrar la válvula de aguja (Foto 2.), ubicada frente al filtro, esta válvula presuriza la muestra para asegurar que entre solo líquidos, asegurando que no se vean burbujas en la manguera de inyección y que salga líquido por la manguera de desfogue.

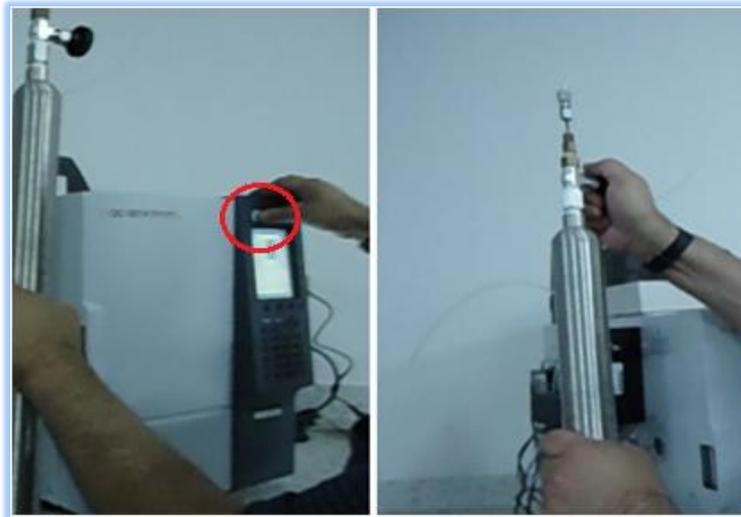


**Foto 2.** Se abre la válvula del cilindro, inmediatamente se debe cerrar la válvula de aguja ubicada frente al filtro.

Finalmente y teniendo en cuenta que se debe dejar pasar suficiente gas por la válvula, se oprime **START** el botón de color verde del cromatógrafo (Foto 3.) y se procede a cerrar la válvula del cilindro y a abrir la válvula aguja para despresurizar

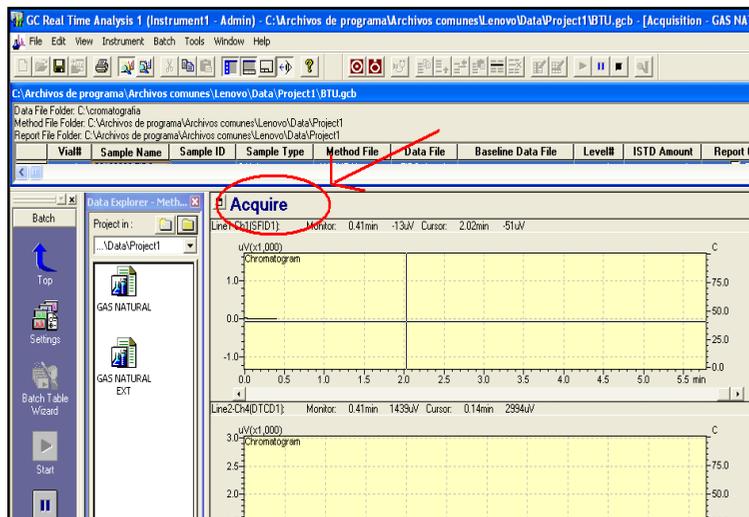
<sup>11</sup> FUENTE: [www.swagelok.com/products.aspx?ctg=62D8AE4413AC4B7094845B22CEB3303A#Catalogs](http://www.swagelok.com/products.aspx?ctg=62D8AE4413AC4B7094845B22CEB3303A#Catalogs)

lo que sobra de muestra en el sistema. En ese momento ya se ha realizado la inyección de la muestra.



**Foto 3.** Oprimir **START**, el botón de color verde del cromatógrafo y se procede a cerrar la válvula del cilindro.

Al hacer la inyección, el cromatógrafo informa que la prueba se está corriendo al cambiar su estado a **Acquire**.



Terminada la prueba, el CG automáticamente apaga el horno e inicia la estabilización de las condiciones estándar, temperatura y presión necesaria para una nueva corrida. Guarda los resultados en la carpeta configurada en el Batch y se imprime los resultados

### 3.3.5 Resultados

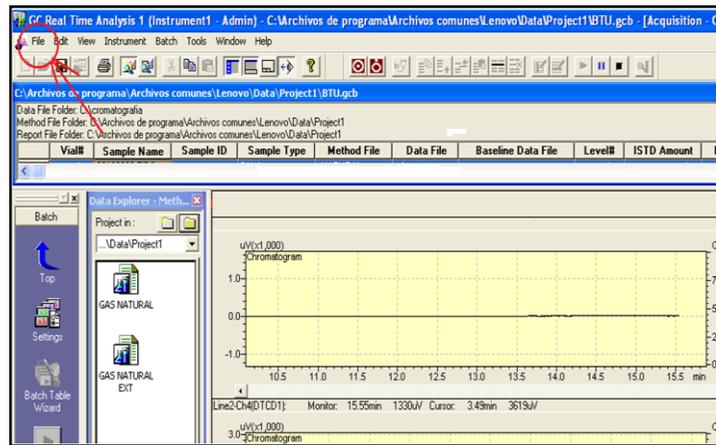
El CG genera dos reportes de forma independiente, se puede obtener información del software **GCSolutions** y el software **BTU**.

#### 3.3.5.1 Reporte del software **GCSolutions**.

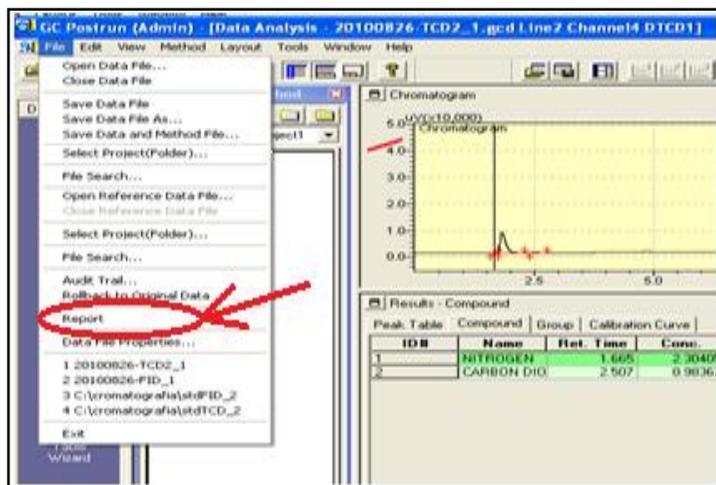
Este reporte permite visualizar el cromatograma y los resultados cuantitativos de la prueba, una vez el CG finalice la corrida se procede así:

Se abre **Inicio** /mi PC/Cromatografia/PlantillasdeBacht y se buscan los datos que por defecto tienen el nombre de la muestra y el nombre ID, aparece la interfaz grafica con el cromatograma de la prueba.

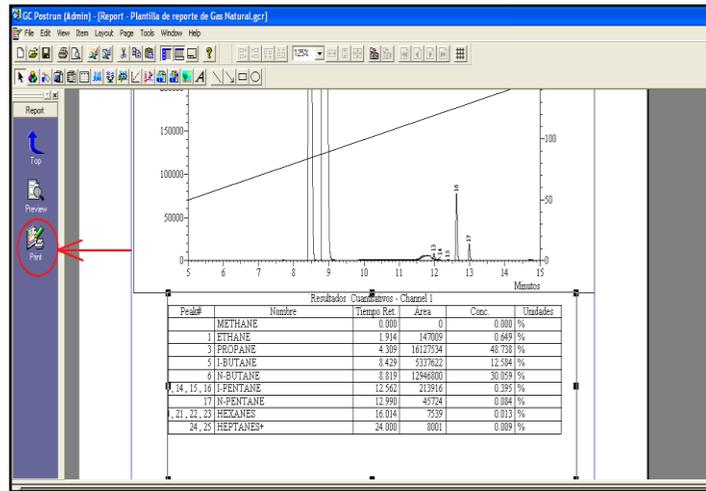
Para imprimir la prueba, se abre en **File** de la barra de menús de software



Se despliega la pestaña, se da clic en la opción **Report**.



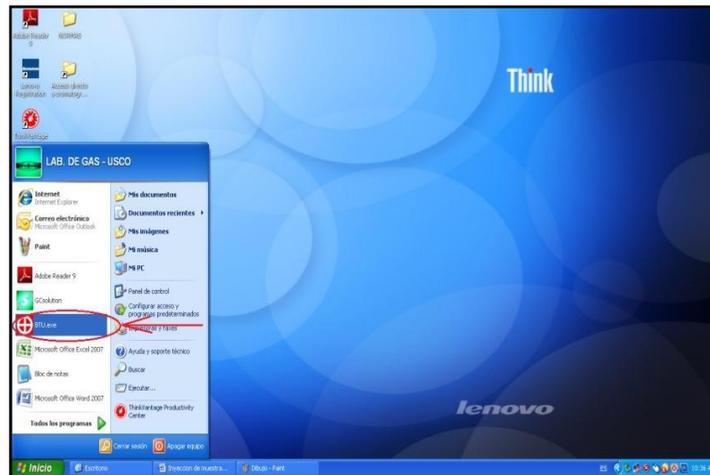
Pulsar en el icono **Print** y se imprime la hoja de resultados.



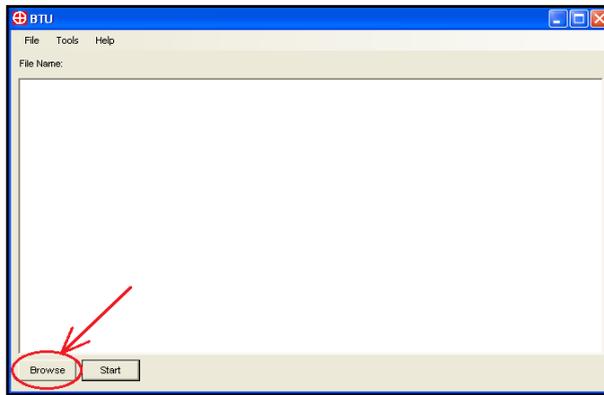
### 3.3.5.2 Reporte del software **BTU**.

Este software analiza la muestra, tomando los datos de áreas corregidas y calcula las capacidades caloríficas y otras propiedades del gas, al ser independiente solo se necesita los resultados los cuales se guardaron cuando se creó el batch, por lo tanto es muy importante tener claro la carpeta en la cual se guardan.

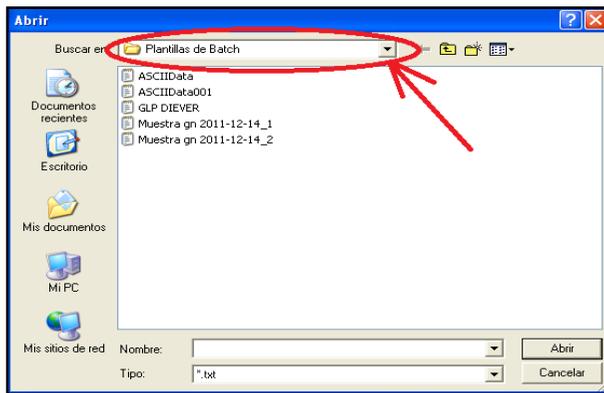
Para ejecutar el software se pulsa el botón menú **Inicio** y se da clic en el acceso **BTU.exe**.



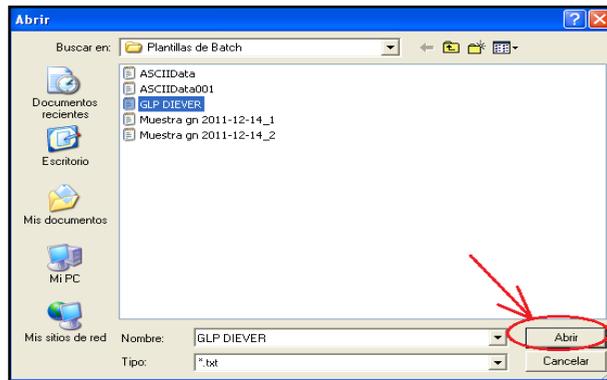
Abrir la ventana del software, pulsar **Browse**.



Aparece la ventana Abrir y buscamos la carpeta donde se guardan las plantillas que se genera por el Batch, ahí se encuentran los datos para que el software realice los cálculos y genere su respectivos resultados.



Seleccione la plantilla y pulse **Abrir**.



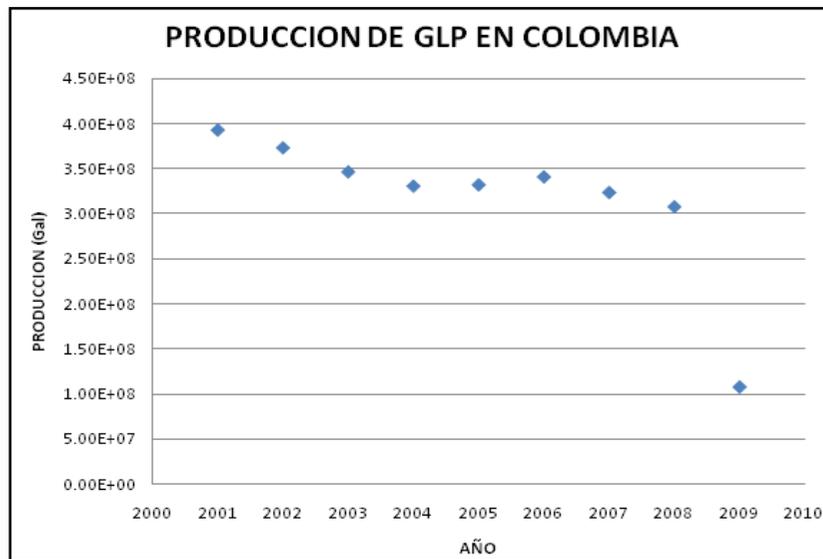
En este momento se han cargado los datos y procedemos a ejecutar los cálculos pulsando **Start**.



## 4. ESTUDIO DEL MERCADO

### 4.1 PRODUCCIÓN DE GLP EN COLOMBIA

La figura 13, muestra la producción del GLP en Colombia en los últimos años, y evidencia que el GLP tiene una producción considerable, y una muy buena comercialización.



**Figura 12.** Gráfica de la producción de GLP en Colombia en los últimos 10 años.<sup>12</sup>

La producción de GLP en los últimos diez (10) años en Colombia ha sido buena; supera los mil millones (1.000.000.000) de galones por año, haciendo una comparación con las ventas en el mismo periodo, estas también son considerables.

En Colombia se está buscando nuevas reservas ya que para el comportamiento de consumo se pronostica que hay reservas hasta el año 2025. Esto es una buena oportunidad para la universidad, debido a que las compañías de exploración podrían hacerle el estudio a las nuevas reservas en nuestros laboratorios y no tendrían que contratar empresas extranjeras.

<sup>12</sup> Fuente: Comisión de Regulación de Energía y Gas. CREG

Dentro de las principales fuentes de producción de GLP se destacan; Refinería de Barrancabermeja y Cartagena, además de la planta de Apiay. Es de destacar que existe una gran diferencia con respecto a los campos o plantas de gas que producen condensados, ya que su desarrollo está encaminado a la producción y transporte de estos condensados a las respectivas refinerías, las cuales son el destino final de estos fluidos para convertirlos mediante procesos petroquímicos en Gas Licuado del Petróleo.

Dentro de los campos productores de condensados y/o aceite volátil más importante y donde estará concentrado la demanda de pruebas de laboratorio del análisis con cromatografía de gas Extendida, los campos de: Apiay Cusiana, Cupiagua, Dina, Gibraltar, cuya ubicación geográfica, serán los más indicados para ofrecerles la prueba con un valor agregado, siendo ECOPETROL el principal socio en estos campos.

De acuerdo a consultas realizadas directamente con los laboratorios nacionales más importantes como: ICP, Corelab, Laboratorios de las universidades; Nacional, UIS y América, únicamente el ICP ofrece esta prueba con la norma ASTM D 2163 (Véase el Anexo B.1), de esta manera se ratificó que la demanda es alta y la oferta es mínima, que además la USCO tiene la posibilidad de ofrecer la prueba de CG Extendida a las compañías de la región surcolombiana; por ejemplo: en la actualidad, Campo Dina cuenta con una moderna planta de gas, la cual demanda de la USCO una gran cantidad de pruebas entre ellas la de CG Extendida tanto para el GN como para el GLP.

Como **ECOPETROL** tiene la mayor producción de GLP en Colombia, esto justifica la necesidad de que se implemente la prueba en la universidad, además de eso **ECOPETROL** ha sido un aliado con la docencia, en gran medida para el programa de ingeniería de petróleos de la USCO; ellos siempre han buscado tener una buena relación entre la industria y la docencia, es por esto que han solicitado de manera formal la prueba, y requieren que, en lo posible, sea la universidad la que la implemente.

Otro aspecto importante es que a partir del 2008 la comisión reguladora de energía y gas (**CREG**) modificó el esquema y las normas de comercialización de las fuentes de energía a nivel nacional; facilitando la competitividad y el acceso a nuevos usuarios, que no están dentro de las áreas urbanas. Esto permitió que nuevas empresas entraran al mercado y se afianzaran en la industria no solo en la parte de producción sino también en la parte de comercialización y distribución.

Para la universidad este es un punto a favor ya que más empresas necesitarían contratar la prueba de CG Extendida para GLP, no solo en el campo de producción sino también para la comercialización, transporte y distribución.

A continuación, se presenta el listado de campos y compañías productoras de GLP y condensados en el país, destacando las empresas que prestan el servicio de laboratorio en cada una de ellas, con el fin de definir la oferta de la prestación del servicio.

CAMPOS CON PLANTA DE GAS Y PRODUCCION DE CONDENSADOS									
CAMPO	CUENCA	OPERADOR	PRODUC	GAS REINYEC	GAS QUEMADO	CONSUMO EN CAMPO	ENVIADO A PLANTA	GLP	LAB
Cupiagua	Llanos orientales	ECOPETROL	730,00	704,08	0,472	5,25	0,00	0,00	INTERTEK
		ECOPETROL	239,45	230,51	0,40	8,46	0,00	0,00	
		BP	185,93	179,09	0,28	6,55	0,00	0,00	
Chuchupa	Guajira	CHEVRON	653,41	0,00	0,00	6,67	0,00	0,00	
Cusiana	Llanos orientales	BP	587,64	374,05	7,51	21,03	0,00	0,17	INTERTEK
		ECOPETROL	229,65	159,02	4,03	8,92	0,00	0,00	
Payoa	VMM	PETROSANT	12,77	0,27	0,22	2,87	0,00	1,08	
Apiay	Llanos Orientales	ECOPETROL	10,52	0,00	0,02	5,12	0,00	4,36	ICP
Dina	VSM	ECOPETROL	5,32	0,00	2,52	1,18	0,43	0,42	
Libertad Norte	Llanos Orientales	ECOPETROL	3,26	0,00	0,01	1,58	0,00	1,34	
Tenay	VSM	ECOPETROL	3,66	0,00	0,93	1,22	0,55	0,59	
Opon	VMM	COPP S.A.	1,53	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	
De mares	VMM	ECOPETROL	14,23	0,00	8,4	3,38	0,00	1,98	
Las Monas	VMM	PETROSANT	18,23	0,35	0,55	4,33	0,00	1,48	
Guepaje	VIM	SOLANA	2,83	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	
Suria	Llanos Orientales	ECOPETROL	8,03	0,00	0,02	3,9	0,00	3,31	
<b>TOTAL</b>			<b>650.89</b>	<b>374.4</b>	<b>19.91</b>	<b>41.74</b>	<b>0.98</b>	<b>13.65</b>	

**Tabla 6.** Campos con plantas de gas y producción de condensados en Colombia<sup>13</sup>.

Es claro, como ECOPETROL podría ser el principal demandante de esta prueba, sin embargo, se puede abrir el mercado por medio de la divulgación de los servicios de la Universidad Surcolombiana, del mismo modo, gestionar en las compañías para que realicen análisis por cromatografía extendida más confiable por medio de la norma ASTM D 2163 generando mayor exactitud que la cromatografía convencional.

## 4.2 ADECUACIONES LOCATIVAS DEL LABORATORIO

<sup>13</sup> POLANIA ALZATE, Karen – SUAREZ MENDEZ, Oscar. Estudio técnico - económico para el montaje de la prueba presión de vapor reid para líquidos del gas natural, Neiva, Colombia: Universidad Surcolombiana, 2011, pág. 52.

El laboratorio necesita el soporte para los cilindros toma muestras, de esta forma garantizamos el manejo adecuado (Véase el Anexo B.2), sin embargo, cabe resaltar que el Laboratorio de Gas cuenta con buena ventilación y espacios adecuados para el ingreso de los estudiantes y realización de las distintas pruebas que forman parte de la formación académica.

La excelente ventilación es garantizada, ya que es amplio y está diseñado para la realización de pruebas con manipulación de líquidos con alto contenido de volátiles peligrosos y explosivos como son las gasolinas y sus derivados. Ahora para la manipulación de gases la prueba está ubicada con suficiente espacio, cuenta con tres lavamanos, una ducha, cerca a la entrada y al extractor.

### **4.3 COSTO DE LA PRUEBA**

En estos momentos el ICP está cobrando (\$351.480) trescientos cincuenta y un mil cuatrocientos ochenta pesos M/CTE con la prueba certificada y realizada en las instalaciones del ICP (Véase Anexo C.1).

Con el fin de ser competitivos, teniendo en cuenta la demanda, equipos, personal y demás, el precio sugerido para la Universidad es de (\$220.000) doscientos veinte mil pesos M/CTE, cuyo cálculo de costos se hizo con base al Acuerdo **No. 022** del 26 de abril de 2006 y teniendo en cuenta que el desarrollo de la prueba es de aproximadamente 1 hora para el cálculo de los diferentes egresos, esto siempre y cuando se tengan las muestras puestas en laboratorio y que la empresa contratante haga llegar la muestra hasta la Universidad.

#### **4.3.1 ESTRUCTURA DE COSTOS PARA SERVICIOS DE LABORATORIO PRESTADOS EN LAS INSTALACIONES DE LA UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA – DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR EL MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA DE GAS EXTENDIDA**

<b>A.</b>	<b>INGRESOS</b>	
	Servicios de laboratorio	\$220.000,00
	<b>TOTAL INGRESOS;</b>	<b>\$220.000,00</b>
<b>B.</b>	<b>EGRESOS</b>	
	- Mano de obra	\$25.000,00

- Viáticos de transporte	\$3.000,00
- Materiales e insumos	\$5.829,66
- Análisis de laboratorio externo	\$0,00
- Papelería, fotocopias y útiles de oficina	\$4.000,00
- Portes y mensajería	\$20.000,00
- Gastos legales	\$0,00
- Alquiler de equipos	\$30.381,94
- Planta física	\$8.500,50
- Costos bancarios	\$880,00
- Imprevistos	\$2.927,76
<b>TOTAL DE EGRESOS</b>	<b>\$100.519,86</b>
<b>EXCEDENTES A-B</b>	<b>\$119.480,13</b>

Mano de obra: Costo de 1 hora de laboratorista \$25.000

Materiales e insumos: 5.829,66 /1 hora de prueba: \$5.829,66

Alquiler de equipos: Valor equipo/ (11520\*#horas utilizadas): \$30.381,94

Planta física: 1,5%SMMLV \* HORAS DE USO: \$8.500,50

Imprevistos: 3% del total de egresos: \$2.927,76

En caso de que la empresa necesite que la prueba sea realizada en sus locaciones o en campo directamente, esta deberá asumir los costos de que se generen por desplazamiento del personal de laboratorio y los viáticos de estos.

#### **4.4 GESTION DE CALIDAD**

Para la certificación de calidad de la prueba, se aplica la Norma Técnica Colombia ISO/IEC 17025. Dicha certificación de calidad de la prueba se ve limitada en cuanto a disponibilidad de equipos y personal administrativo, sin embargo, una buena disposición de los recursos necesarios pudiese contribuir de las competencias necesarias para la realización de ensayos y calibración de la prueba en el Laboratorio de gas, tener el patrón de GLP extendido, instrumentos necesarios (Soporte para cilindros toma muestras, Auxiliares, etc.) y una aplicación de normalización, posibilitan la ejecución de la Cromatografía de Gas Extendida de una manera confiable, segura y coherente.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La cromatografía es básicamente un método de separación, y de cada cromatograma se obtiene información cualitativa a partir de la posición de los picos, y cuantitativa, a partir de la medida de su altura o de su área.
- La elaboración de este manual es un importante aporte para identificar y resaltar los puntos que se deben seguir en la implementación de la prueba, obteniendo un análisis exitoso del GLP por medio de una adecuada práctica.
- De acuerdo al estudio de mercado, se considera viable implementar el análisis de la composición del GLP con cromatografía de gas extendida, ya sea porque la Universidad venda este servicio, o que se implemente en el laboratorio de gas para fines académicos, como parte del proceso de formación de los estudiantes de ingeniería de petróleos.
- La demanda de la prueba relacionada con el análisis de la composición del GLP con cromatografía de gas extendida por parte de las compañías productoras, transportadoras y distribuidoras de GLP es bastante alta, teniendo en cuenta que la producción de GLP y condensados en el país viene creciendo paulatinamente, y que además requieren mantener sus fluidos dentro de especificaciones técnicas para ser competitivos.
- De acuerdo al estudio económico, se establece como rango del costo de la prueba en la USCO, \$220.000 - \$250.000 mil pesos M/CTE, comparado con el costo de este servicio (\$351.480), según oferta del ICP.
- Dentro de los puntos que se consideran tiene más importancia en la aplicación de este manual, son:
  - Identificar las necesidades reales de las empresas del sector del GLP en la región surcolombiana, respecto al servicio de la cromatografía gaseosa;
  - Adquirir el Gas Patrón para el análisis y calibración de la prueba de cromatografía extendida del GLP, ya que dicho método se calibró con un patrón de Gas Natural.
  - Realizar un mantenimiento y calibración oportuna, adecuado y por empresas certificadas a los equipos que tiene el laboratorio, ya que para la certificación de calidad de la prueba se necesita utilizar métodos normalizados, métodos no normalizados, y el método del laboratorio de Gas, según la norma ISO 17025.

## BIBLIOGRAFIA

- M. McNAIR, Harold -. M. MILLER, James. BASIC GAS CHROMATOGRAPH/ Techniques in Analytical chemistry, United States of America, 1997.
- POLANIA ALZATE, Karen – SUAREZ MENDEZ, Oscar. Estudio técnico - económico para el montaje de la prueba presión de vapor Reid para líquidos del gas natural, Neiva, Colombia: Universidad Surcolombiana, 2011, pág. 48-55.
- Norma Técnica ASTM D 2163 – 91 (Reprobada en 1996): Método de prueba estándar para el análisis de gases licuados de petróleo (GLP) y propano concentrados por cromatografía de gases.
- Norma Técnica ASTM D 1265 – 04: Práctica estándar para el muestreo de gas licuado de petróleo (GLP), método manual.
- Pagina web de la Asociación Gremial Colombiana de Comercializadores de Gas AGREMGAS:  
[www.agremgas.com/files/PREGUNTAS%20Y%20RESPUESTAS%20SOBRE%20EL%20GLP%20.pdf](http://www.agremgas.com/files/PREGUNTAS%20Y%20RESPUESTAS%20SOBRE%20EL%20GLP%20.pdf)
- Pagina web de la World LP Association, GAS LP opción moderna para promover el desarrollo sostenible: [www.aiglp.org/iiencuentro/jarovsky.pdf](http://www.aiglp.org/iiencuentro/jarovsky.pdf)
- Pagina web de la SIGMA- ALDRICH: sistema para el manejo de gases en cromatografía de gases:  
[www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Bulletin/6723.Par.0001.File.tmp/6723.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Bulletin/6723.Par.0001.File.tmp/6723.pdf)
- Páginas web Universidad de Murcia, España:
  - [ocw.um.es/ciencias/experimentacion-en-quimica-organica-avanzada/material-de-clase-1/eqoa-tema-2.4.pdf](http://ocw.um.es/ciencias/experimentacion-en-quimica-organica-avanzada/material-de-clase-1/eqoa-tema-2.4.pdf).
  - [ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course\\_files/Tema\\_11.pdf](http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_11.pdf).

## **ANEXOS**

### **A. GUIA DE LABORATORIO PARA LA DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR CROMATOGRAFÍA.**

## FORMATO OFICIAL DE MICRODISEÑO CURRICULAR

FACULTAD: **INGENIERIA**

PROGRAMA: **INGENIERIA DE PETROLEOS**

NOMBRE DEL CURSO: **LABORATORIO DE GAS**

PRACTICA DE LABORATORIO: N° 1

**PRACTICA DE LABORATORIO A REALIZARSE SEGÚN LA NORMA ASTM D 2163**

NOMBRE DE LA PRACTICA DE LABORATORIO:

### **DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN DE UNA MUESTRA DE GLP POR EL MÉTODO DE CROMATOGRAFÍA DE GAS EXTENDIDA**

#### **1. JUSTIFICACION**

Debido que la composición del GLP determina la calidad y por ende su precio, la determinación de este parámetro es fundamental a la hora de su venta y transporte. De manera tal que se puede establecer los procedimientos a llevar a cabo para medir la composición del GLP y compararla con las normas de calidad.

#### **2. OBJETIVOS**

##### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Describir las acciones a desarrollar para la operación, verificación y ajuste del cromatógrafo de gases configurado para el análisis de GLP.

##### **2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

Aplicar el método estándar adecuado para la cromatografía gaseosa.

Utilizar el software BTU para determinar características del GLP.

#### **3. MATERIALES Y EQUIPOS**

##### **Cromatógrafo de gases GC- 2014**

Se utiliza el cromatógrafo en conjunto con el computador donde se procesa la información y se imprimen los resultados.

##### **Muestras de diferentes gases licuados**

Cilindros con muestras de GLP de composición desconocida.

## 4. MARCO TEORICO

*Patrón de referencia:* Patrón que generalmente posee la máxima calidad metrológica disponible en un sitio dado o en una organización dada, a partir del cual se derivan las mediciones hechas.

*Estandar:* patrón que se utiliza rutinariamente para calibrar o comprobar medidas materializadas, instrumentos de medición o materiales de referencia.

*Detector:* éste monitorea lo que fluye de la columna y produce una señal eléctrica que es proporcional a la cantidad de cada componente que es eluído. El detector FID (Detector de Ionización de llama) es el detector más utilizado en cromatografía.

*Alumina:* Compuesto utilizado como fase estacionaria en la columna que hace la separación de hidrocarburos livianos (C1 – C5).

## 5. PROCEDIMIENTO

### 5.1 CONDICIONES GENERALES

- Antes de iniciar cualquier análisis se debe verificar las condiciones del equipo y que el método apropiado esté cargado en el software del cromatógrafo
- La calibración se deberá realizar cada vez que se haga el mantenimiento preventivo a los equipos.
- Se verificará semanalmente la concentración del patrón de trabajo requerido.
- Se verificará mensualmente la concentración del Patrón de referencia.
- Antes de iniciar la calibración se debe asegurar que las condiciones de operación del equipo están dentro de lo especificado en la hoja de datos del equipo (temperatura del horno, presión de aire, presión de gas de arrastre, escapes).
- Se deberá conservar el cromatograma como evidencia de la condición actual del equipo una vez sea calibrado
- Después de efectuar un ajuste es necesario realizar la calibración del mismo antes de colocarlo nuevamente en funcionamiento.

### 5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

- El equipo utiliza Helio como gas de arrastre, aire e hidrogeno para el detector FID.

- Patrón de referencia: se recomienda utilizar una mezcla patrón de GLP para determinar los tiempos de retención y las cantidades de cada uno de los compuestos.
- El cromatógrafo se encuentra acoplado a un Software que tiene control del equipo.

### 5.3 DESARROLLO Y OPERACIÓN

El analista de laboratorio:

- Verifica que este cargado en el software el método apropiado para la muestra a analizar, con esto se cargan al equipo las condiciones de temperatura que debe tener la columna, el detector y el inyector. En el software se puede visualizar el método que está cargado.  
Si se desea se puede observar el valor de los parámetros configurados en el equipo utilizando el teclado del cromatógrafo.
- Verifica la estabilidad de la línea base de los dos detectores, esto se puede hacer mediante observación de las ventanas de señal en el software e identifica la muestra a analizar en el software.
- Conecta la cilindro de la muestra líquida a la válvula de muestreo del cromatógrafo
- Abre la llave de paso de muestra a la válvula de muestreo.
- Purga con la muestra el sistema de entrada del Cromatógrafo. Se debe ver la salida de líquido por la línea de salida de muestra
- Cierra la válvula de la línea de salida para presurizar la muestra
- Oprime el botón START ubicado en el cromatógrafo, para dar inicio a la corrida
- El accionamiento de las válvula es automático y esta programado en cada uno de los métodos
- Una vez finalizada la corrida el software muestra el cromatograma y los resultados.
- Retira la muestra
- Obtiene del software la concentración de la muestra, esta concentración la calcula el software con base en la calibración del método.

### 5.4 CALIBRACIÓN

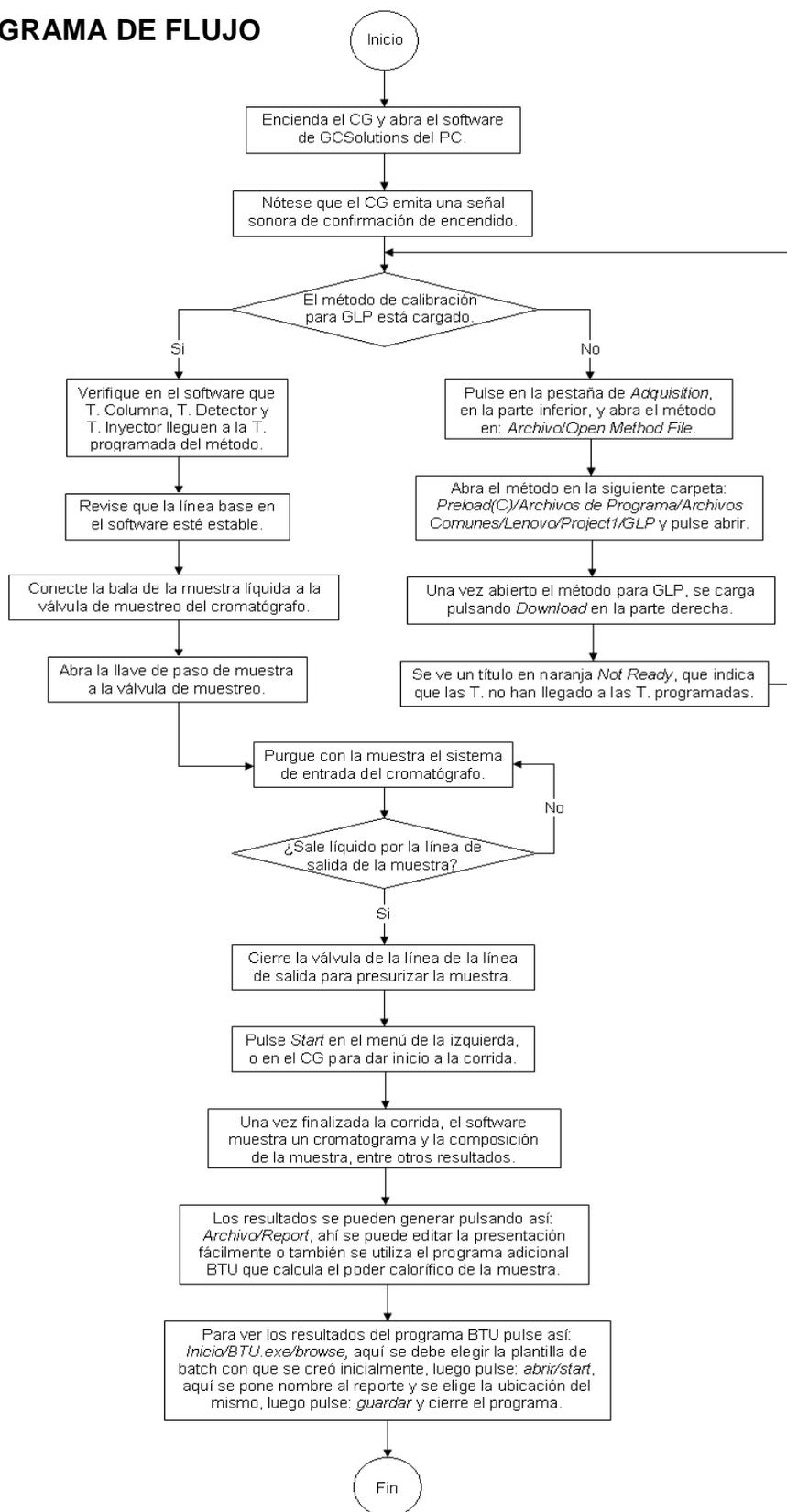
El analista del laboratorio

De acuerdo al programa de calibración que tenga el laboratorio así mismo se correrá la muestra patrón para verificar la calibración del equipo.

## 6. CUESTIONARIO

- a. ¿Cuántas plantas de gas funcionan en Colombia y cuanto GLP produce cada una?
- b. ¿Cuáles son las especificaciones técnicas para comercializar GLP en Colombia?
- c. ¿Qué tipo de válvula se debe utilizar para inyectar la muestra de GLP al cromatógrafo?
- d. ¿Qué tipo de columna se debería instalar para poder realizar la cromatografía de GN extendida?, ¿Cuántos componentes podría identificar?
- e. ¿Qué condiciones han de cumplir las muestras para poder someterlas a esta técnica?
- f. ¿Es válida esta técnica para la determinación de estructuras moleculares?
- g. ¿Son recuperables los componentes de la muestra tras realizar el análisis?  
¿Por qué?
- h. ¿Qué factores influyen en la separación de los componentes? ¿Cómo afecta cada uno?
- i. ¿Cuál es la relación existente entre el área del pico correspondiente a un compuesto y su concentración en la muestra?
- j. ¿Se pueden establecer comparaciones respecto al área dentro de un mismo cromatograma para los diferentes compuestos? ¿Por qué?
- k. ¿Cómo se podrían llevar a cabo análisis cualitativo?

## 7. DIAGRAMA DE FLUJO



## BIBLIOGRAFÍA

- Norma Técnica ASTM D 2163 – 91 (Reprobada en 1996): Método de prueba estándar para el análisis de gases licuados de petróleo (GLP) y propano concentrados por cromatografía de gases.
- Norma Técnica ASTM D 1265 – 04: Práctica estándar para el muestreo de gas licuado de petróleo (GLP), método manual.

**B. NORMAS REFERENCIADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA  
COMPOSICIÓN DEL GLP**

**B.1. NORMA ASTM D – 2163-91 “Standard Test Method for Analysis of Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propene Concentrates by Gas Chromatography”.**



Designation: D 2163 – 91 (Reapproved 1996)

An American National Standard



Designation: 264/72(85)

## Standard Test Method for Analysis of Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propene Concentrates by Gas Chromatography<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 2163; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the composition of liquefied petroleum (LP) gases. It is applicable to analysis of propane, propene, and butane in all concentration ranges 0.1 % and above.

1.2 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

D 2421 Practice for Interconversion of Analysis of C<sub>5</sub> and Lighter Hydrocarbons to Gas-Volume, Liquid-Volume, or Weight Basis<sup>2</sup>

D 2598 Practice for Calculation of Certain Physical Properties of Liquefied Petroleum (LP) Gases from Compositional Analysis<sup>2</sup>

D 3700 Practice for Containing Hydrocarbon Fluid Samples Using a Floating Piston Cylinder<sup>3</sup>

### 3. Terminology

#### 3.1 Definitions:

3.1.1 *propene concentrate*—concentrate containing more than 50 % propene.

### 4. Summary of Test Method

4.1 Components in a sample of LP gas are physically separated by gas chromatography and compared to correspond-

ing components separated under identical operating conditions from a reference standard mixture of known composition or from use of pure hydrocarbons. The chromatogram of the sample is interpreted by comparing peak heights or areas with those obtained on the reference standard mixture of pure hydrocarbons.

### 5. Significance and Use

5.1 The component distribution of liquefied petroleum gases and propene concentrates is often required as a specification analysis for end-use sale of this material. Its wide use as chemical feedstocks or as fuel, require precise compositional data to ensure uniform quality of the desired reaction products.

5.2 The component distribution data of liquefied petroleum gases and propene concentrates can be used to calculate physical properties such as relative density, vapor pressure, and motor octane (see Practice D 2598). Precision and accuracy of compositional data are extremely important when these data are used to calculate various properties of these petroleum products.

### 6. Gas Chromatograph System

6.1 *Detector*—The detector shall be a thermal conductivity type or its equivalent in sensitivity and stability. The system shall be capable of detecting 0.1 % concentration of any component of interest. For calculation techniques utilizing a recorder, the signal for the concentration shall be at least 5 chart divisions above the noise level on a 0 to 100 scale chart. Noise level must be restricted to a maximum of 1 chart division. When electronic integration is employed the signal for 0.1 % concentration must be at least twice the noise level.

6.2 *Recorder*—A strip-chart recorder and integrator with a full-scale range of 10 mV or less shall be required. A maximum full-scale balance time of 2 s and a minimum chart speed of ½ in. (12.7 mm)/min shall be required.

6.3 *Attenuator*—A multistep attenuator for the detector output signal shall be necessary to maintain maximum peaks within the recorder chart range. The attenuator system must be accurate to 0.5 % in any position.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.D0.03 on C4 Test Methods Liquefied Petroleum Gas.

Current edition approved Oct. 15, 1991. Published December 1991. Originally published as D 2163 – 63. Last previous edition D 2163 – 87.

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.01.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 05.02.

6.4 *Sample Inlet System*—Provision shall be made to introduce up to 0.50 mL of the sample. The sample volume must be repeatable such that successive runs agree within 1 mm or 1 % (whichever is larger) on each component peak height.

6.5 *Temperature Control*—The analyzer columns shall be maintained at a temperature constant to 0.3°C during the course of the sample and corresponding reference standard runs.

6.6 *Carrier Gas*—The instrument shall be equipped with suitable facilities to provide a flow of carrier gas through the analyzer column at a flow rate that is constant to 1.0 % throughout the analysis.

6.7 *Columns*—Any column may be used provided all component peaks for compounds present in concentration of more than 5 % are resolved so that the ratio  $A/B$  shall not be less than 0.8, Fig. 1

where:

$A$  = depth of the valley on either side of peak  $B$ , and

$B$  = height above the baseline of the smaller of any two adjacent peaks (see Fig. 1).

For compounds present in concentrations of 5 % or less, the ratio of  $A/B$  shall not be less than 0.4. In case the small-component peak is adjacent to a large one, it may be necessary to construct the baseline of the small peak tangent to the curve as shown in Fig. 2.

### 7. Calibration Standard

7.1 Pure components or calibration standard mixtures<sup>4</sup> may be used for calibration. If pure components are used, identical volumes of each component are injected into the chromatograph and relative area response factors are determined. These factors are valid for a given instrument and operating conditions and should be redetermined periodically. If pure components are used for calibration, the calculation should be made in mole percent and converted to liquid volume percent (Note 1). Factors repeatable to within 1 % are required. The concentration of each component in the calibration standard mixtures shall be known to within 0.1 %. The concentration of the major component in the calibration standard mixture shall not differ from that of the like component in the sample to be analyzed

<sup>4</sup> Suitable reference standard mixtures of pure hydrocarbons are available from Scott Specialty Gases, Inc., Plumsteadville, PA.

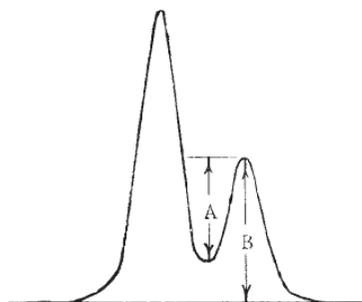


FIG. 1 Illustration of  $A/B$  Ratio

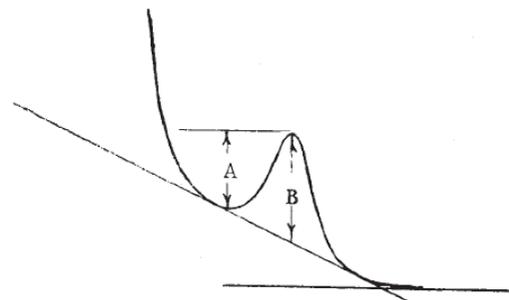


FIG. 2 Illustration of  $A/B$  Ratio for Small-Component Peak

by more than 10 % if the peak height method of calculation is used. On propene concentrates, the calibration standard mixtures shall not differ from that of like component in the sample to be analyzed by more than 5 %. Typical composition ranges of suitable calibration standard mixtures are given in Table 1.

NOTE 1—Test Method D 2421 may be used whenever a need exists for such translations.

### 8. Procedure

8.1 *Apparatus Preparation*—Mount the column suitable for the analysis desired (see Appendix X1) in the chromatograph and adjust the conditions to optimum for the column selected (Table 2). Allow sufficient time for the instrument to reach equilibrium as indicated by a stable base line.

8.1.1 The test method allows the user a wide latitude in choice of instrumentation to make the analysis, and most commercial instrumentation easily meets the requirements defined in the test method. However, only by strict adherence to the calibration procedures outlined in the method can reproducibility between instruments expect to be achieved.

8.1.2 Proper maintenance of instrumentation is critical to continued satisfactory performance of this analysis. Clean sample containers, clean sample inlet systems and clean detectors are mandatory to achieve the precision and accuracy capabilities of this method.

NOTE 2—**Warning:** Samples and reference mixtures are extremely flammable. Keep away from heat, sparks, and flames. Use with adequate ventilation. Cylinders must be supported at all times. Hydrocarbon vapors that may be vented must be controlled to assure compliance with applicable safety and environmental regulations. Vapor reduces oxygen available for breathing. Liquid causes cold burns.

8.2 *Preparation and Introduction of Sample*—Attach the cylinder containing the gas mixture to the sampling valve of the chromatograph so that a liquid phase sample is withdrawn. Adjust the flow rate from the sample cylinder so that complete vaporization of the liquid occurs at the cylinder valve. (An alternative technique is to trap a sample of only liquid phase in a short section of tubing, and then permit the entire sample to vaporize into an evacuated container). Adjust the ratio of the two volumes so that a gage pressure of 69 to 138 kPa (10 to 20 psi) is obtained in the final container. Then use this sample for the analysis. Flush the sample loop for 1 to 2 min at a flow rate of 5 to 10 mL/min before introducing the sample into the carrier gas stream.

**TABLE 1 Reference Standard Mixtures, Liquid Volume Percent<sup>A</sup>**

Component	Propane with No Unsaturation	Propane with Low Propene	Propane with High Propene	Butane	Propane-Butane Mixtures	Propene with Low Propene	Propene with High Propene
Ethane	4	4	3	...	2	0.2	0.1
Propane	93	87	57	3	45	4.8	22.6
Propene	...	4	35	...	6	94.9	76.6
<i>n</i> -Butane	1	1	1	64	30	0.1	0.5
Isobutane	1	3	3	25	15	...	...
Butene	...	...	...	6	...	...	0.2
Isopentane	1	1	1	2	2	...	...

<sup>A</sup>The composition values recorded in this table are offered as a guide to laboratories preparing their own mixtures from pure hydrocarbons or to commercial suppliers of standards. In either case, an accurate composition of the standards must be known to analyst.

**TABLE 2 Instrument Conditions**

	Column Length, m	Column Diameter, mm, OD	Substrate, Mass, %	Temperature, °C	Flow Rate, mL/min	Carrier G
Silicon 200/500	4	6.4	27	90	60 to 70	helium
Benzyl cyanide—silver nitrate	9	6.4	36	40	45 to 55	helium
Hexamethylphosphoramide	9	6.4	17	30	60 to 70	helium
Dimethylsulfolane plus benzyl cyanide and silver nitrate	7	6.4	36	35	60 to 70	helium
Dimethylsulfolane	15	6.4	30	25	30	helium
Hexamethyl phosphoramide	6	3.2	25	28	12	helium
Di- <i>n</i> -butyl maleate	4	6.4	25	28	60	helium
Tricresyl phosphate plus silicone, 550	9	6.4	30	35	70	helium
Methoxy ethoxy ethyl ether	9	6.4	30	30	60	helium

8.2.1 On propene concentrates, the sample may be introduced as a liquid by means of a liquid sample valve or by vaporization of the liquid as above. On propene concentrates having a propene content of less than 80 %, only the alternative technique of trapping a sample of liquid and vaporizing the entire sample into an evacuated container shall be used.

8.2.2 Sampling at the sample source and at the chromatograph must always be done in a manner that ensures that a representative sample is being analyzed. Lack of precision and accuracy in using this method can most often be attributed to improper sampling procedures. (See Test Method D 3700.)

8.3 *Preparation of the Chromatogram*—Obtain duplicate chromatograms of the sample. Adjust the attenuator at each peak for maximum peak height within the recorder chart range. Peak heights of like components shall agree within 1 mm or 1 % (whichever is larger). If a reference standard mixture is used for calibration, obtain duplicate chromatograms of the proper reference standard in a similar manner. Use the same sample size for all runs.

## 9. Calculation

9.1 *Peak Height Method*—Measure the peak height of each component and adjust this value to the attenuation of the same component in the reference standard mixture. Calculate the percentage by mole or liquid volume of each component as follows:

$$\text{Concentration, liquid volume or mol percent} = (P_s/P_o) \times S \quad (1)$$

where:

$P_s$  = peak height of component in the sample,

$P_o$  = peak height of component in reference standard mixture, and

$S$  = percentage of mole or liquid volume of component in reference standard mixture.

9.2 *Area Method*—Measure the area of each component by multiplying the height of the peak by the width at half height. The width should be measured with the aid of a magnifying glass (Note 3). Adjust the area to the attenuation of the same component in the reference standard mixture.

NOTE 3—The use of planimeters or integrators is permissible provided their repeatability has been established and the resulting repeatability does not adversely affect the repeatability and reproducibility limits of the method given in Section 10.

9.2.1 Calculate the percentage by mole or liquid volume of each component as follows:

$$\text{Concentration, liquid volume or mol percent} = (A_s/A_o) \times S \quad (2)$$

where:

$A_s$  = area of component in sample,

$A_o$  = area of component in reference standard mixture, and

$S$  = percentage by mole or liquid volume of component in reference standard mixture.

9.2.2 If pure components are used for calibration, calculate the composition as follows:

$$\text{Concentration, mol percent} = A_s/A_p \quad (3)$$

where:

$A_s$  = area of component in sample, mm<sup>2</sup>, and

$A_p$  = area sensitivity of component, mm<sup>2</sup> per percent.

9.2.3 Total the results and normalize to 100 %.

9.3 *Normalization*—Normalize the mole or liquid volume percent values obtained in 9.1 or 9.2 by multiplying each value by 100 and dividing by the sum of the original values. The sum of the original values should not differ from 100.0 % by more than 2.0 %.

**10. Precision and Bias <sup>5</sup>**

10.1 The data in Table 3 and Fig. 3 shall be used for judging the acceptability of results (95 % confidence) on samples containing less than 50 % propene. The data in Table 4 shall be used for judging the acceptability of results on samples containing more than 50 % propene.

10.1.1 *Repeatability*—The difference between successive test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test

material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method exceed the values shown in Table 3 or Fig. 3 in only one case in twenty.

10.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results, obtained by different operators working in different laboratories on identical test material, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown in Table 3 or Fig. 3 and Table 4 in only one case in twenty.

10.2 *Bias*—Since there is no accepted reference material suitable for determining the bias for the procedure in this test method, no statement on bias is being made.

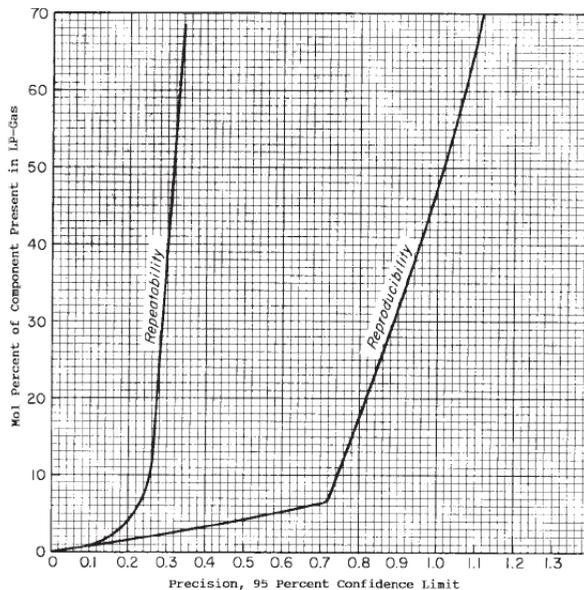
**11. Keywords**

11.1 analysis; liquified petroleum gas

<sup>5</sup> The data from which this precision statement is based are not available.

**TABLE 3 Precision Data for LPG Containing Less Than 50 % Propene**

Concentration Range of Components, mol %	Repeatability	Reproducibility
0 to 70	use repeatability curve in Fig. 3	use reproducibility curve in Fig. 3
Above 70	0.2	1 % of amount present



**FIG. 3 Precision Curves**

**TABLE 4 Precision Data for Propene Concentrates**

Compound	Concentration, mol %	Repeatability	Reproducibility
Ethane	0.0 to 0.1	0.02	0.04
	0.2	0.05	0.06
Propene	70 to 77	0.38	1.5
	93 to 95	0.34	1.0
Propane	5 to 7	0.33	1.0
	22 to 29	1.0	1.7
Butanes	0.0 to 0.1	0.04	0.08
	0.5	0.04	0.2
	0.6	0.1	0.3
Butenes	1	0.1	0.5
	0.2	0.07	0.2

## APPENDIX

### (Nonmandatory Information)

#### X1. PARTITION COLUMNS

X1.1 The following four partition columns have been cooperatively tested and found suitable for use with materials given in the scope of this test method.

X1.1.1 *Silicone 200/500 Column*—This column separates ethane, propane, *n*-butane, isobutane, *n*-pentane, and isopentane and is therefore suitable for analyzing LP gases free from unsaturated hydrocarbons.

X1.1.2 *Benzyl Cyanide-Silver Nitrate Column*—This column separates isobutane, *n*-butane, the butenes, *n*-pentane and isopentane, and accordingly is best suited for use with LP gas butane containing unsaturated C<sub>4</sub> hydrocarbons.

X1.1.3 *Hexamethylphosphoramide (HMPA) Column*—This column separates ethane, propane, propene, isobutane, *n*-

butane, the butenes, *n*-pentane, and isopentane, and accordingly is suitable for use with all types of LP gases.

X1.1.4 *Dimethylsulfolane (DMS)-Benzyl Cyanide-Silver Nitrate Column*—This column separates all components in commercial LP gases.

NOTE X1.1—There are commercial suppliers of gas chromatography equipment and columns who can make (and guarantee) that the columns they provide will meet the specifications (see 6.7 Columns) of this test method.

NOTE X1.2—**Warning:** toxic. **Precaution**—See the product safety bulletins from the supplier of the chemicals used in preparing these columns or before Benzyl Cyanide-Silver Nitrate Column; X1.1.3 Hexamethylphosphoramide (HMPA) column, and X1.1.4 Dimethylsulfolane (DMS) Benzyl Cyanide-Silver Nitrate Column.

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).*

**B.2. NORMA ASTM D – 1265-04 “Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method”**



## Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1265; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This practice covers equipment and procedures for obtaining a representative sample of specification Liquefied Petroleum Gas (LPG), such as specified in Specification D 1835, GPA 2140, and comparable international standards.

1.2 This practice is suitable for obtaining representative samples for all routine tests for LP gases required by Specification D 1835.

1.3 This practice may also be used for other Natural Gas Liquid (NGL) products that are normally single phase (NGL mix, field butane, etc.), defined in other industry specifications or contractual agreements. It is not intended for non-specification products that contain significant quantities of undissolved gases ( $N_2$ ,  $CO_2$ ), free water or other separated phases, such as raw or unprocessed gas/liquids mixtures and related materials. The same equipment can be used for these purposes, but additional precautions are generally needed to obtain representative samples of multiphase products (see Appendix A of Practice D 3700).

NOTE 1—Practice D 3700 describes a recommended practice for obtaining a representative sample of a light hydrocarbon fluid and the subsequent preparation of that sample for laboratory analysis when dissolved gases are present. Use of Practice D 1265 will result in a small but predictable low bias for dissolved gases due to the liquid venting procedure to establish the 20 % ullage.

1.4 This practice includes recommendations for the location of a sample point in a line or vessel. It is the responsibility of the user to ensure that the sampling point is located so as to obtain a representative sample.

1.5 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appro-*

*priate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*<sup>2</sup>

D 1835 Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases  
D 3700 Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder

### 3. Terminology

3.1 *Definitions:*

3.1.1 *high pressure sample cylinder*—a receptacle used for storage and transportation of a sample obtained at pressures above atmospheric pressure. Also referred to as a “pressurized sample container” or “sample bomb.” The term “sample bomb” is not preferred.

3.1.2 *maximum fill density (reduced fill density)*—the volume of a container occupied by the sample, usually expressed as a percentage of the total capacity. Transportation legislation such as U.S. CFR 49, Canadian Transportation of Dangerous Goods Regulations and IATA regulations limit the percent fill of containers used for shipping LPG, and may quote this requirement as a reduced fill density or maximum fill density (normally 80 % liquid fill at 15°C). Lower percent fill (lower fill density) may be required if sampling at lower temperatures.

### 4. Summary of Practice

4.1 A liquid sample of LPG is transferred from the source into a sample container by purging the container and filling it with liquid, then providing 20 % outage by venting liquid, so that 80 % of the liquid volume remains.

### 5. Significance and Use

5.1 Samples of liquefied petroleum gases are examined by various test methods to determine physical and chemical characteristics and conformance with specifications.

<sup>1</sup> This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum and Petroleum Products and is the direct responsibility of Subcommittee D02.H0 on Liquefied Petroleum Gas.

Current edition approved May 1, 2004. Published June 2004. Originally approved in 1953. Last previous edition approved in 1997 as D 1265–97.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

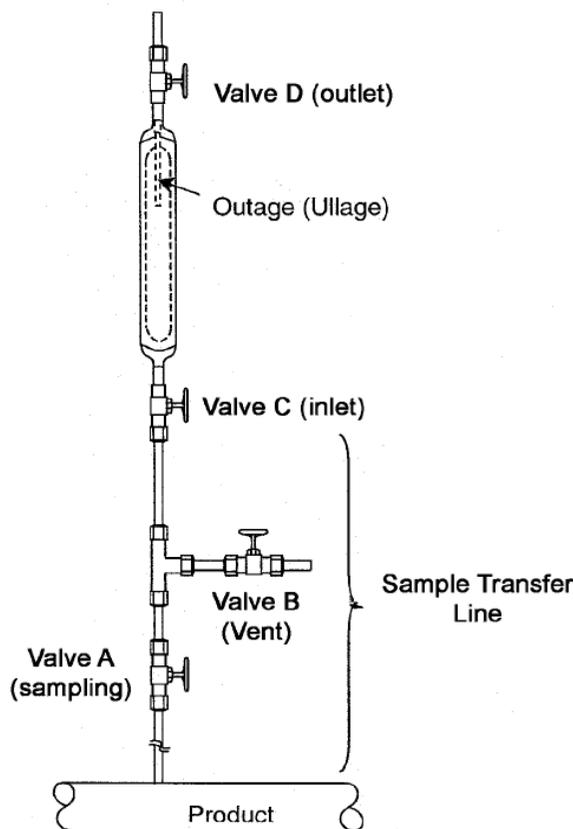


FIG. 1 Typical Sample Container and Sampling Connections

5.2 Equipment described by this practice may be suitable for transportation of LPG samples, subject to applicable transportation regulations.

**6. General Information**

6.1 Considerable effort is required to obtain a representative sample, especially if the material being sampled is a mixture of liquefied petroleum gases. The following factors must be considered:

6.1.1 Obtain samples of the liquid phase only.

6.1.2 When it is definitely known that the material being sampled is composed predominantly of only one liquefied petroleum gas, a liquid sample may be taken from any part of the vessel.

6.1.3 When the material being sampled has been mixed or circulated until it is homogeneous, a liquid sample may be taken from any part of the vessel.

6.1.4 Because of wide variation in the construction details of containers for liquefied petroleum gases, it is difficult to specify a uniform method for obtaining representative samples of heterogeneous mixtures. If it is not practicable to homogenize a mixture to ensure uniformity, obtain liquid samples by a procedure which has been agreed upon by the contracting parties.

6.1.5 Directions for sampling cannot be made explicit enough to cover all cases. They must be supplemented by judgment, skill and sampling experience. Extreme care and good judgment are necessary to ensure samples which represent the general character and average condition of the material. Because of the hazards involved, liquefied petroleum gases should be sampled by, or under the supervision of, persons familiar with the necessary safety precautions.

NOTE 2—Samples to be tested for presence of corrosive compounds or sulfur compounds should be taken in inert containers equipped with stainless steel valves; otherwise, determinations of mercaptans and hydrogen sulfide, for example, can be misleading. Internal surfaces of sample containers and associated lines and fittings may be surface coated to reduce bare metal surfaces reacting with trace reactive components.

6.1.6 Hydrocarbon vapors vented during sampling must be controlled to assure compliance with applicable safety and environmental regulations.

**7. Apparatus**

7.1 *Sample Container*—Use corrosion resistant metal sample containers certified by the authority having jurisdiction for pressure vessels with adequate pressure rating for the product being sampled. Suitable materials include stainless steel, Monel, and possibly other materials. The size of the

container depends upon the amount of sample required for the laboratory tests to be made. If the container is to be transported, it must also conform to specifications published in Tariff No. 10, "I.C.C. Regulations for Transportation of Explosives and Other Dangerous Articles," its supplements, or reissues, or similar regulations in other jurisdictions.

7.1.1 The sample container should be fitted with an internal outage (ullage) tube to permit release of 20 % of the container capacity as a liquid. The end of the container fitted with the outage (ullage) tube shall be clearly marked. Typical sample containers are shown in Figs. 1 and 2.

7.1.2 Sample containers without an internal outage (ullage) tubes are acceptable. Alternative purging and venting procedures to obtain 20 % ullage in the container, as described in 11.2.1, are required.

NOTE 3—It has been common practice to refer to LPG sample containers as "sample bombs." Use of this term is discouraged because of obvious misunderstanding by many people. Alternate names such as "pressurized sample containers" or "high pressure sample cylinders" are preferred.

7.2 *Sample Transfer Line* made of stainless steel tubing or other flexible metal hose, impervious to the product being

sampled, is required. The most satisfactory line is one equipped with two valves on the sample-container end, Fig. 1, a sampling valve, *A*, and a vent valve, *B*.

**PROCEDURE**

**8. Purging Sample Transfer Line**

8.1 Connect the ends of the sample transfer line securely to the product source and to Valve *C* (inlet) (Fig. 1) of the container. Close Valve *A* (sampling), Valve *B* (vent), and Valve *C* (inlet). Open the valve at the product source and purge the transfer line by opening Valve *A* (sampling) and Valve *B* (vent).

**9. Purging the Sample Container**

9.1 If the history of the sample container contents is not known, or if traces of the previous product could affect the analysis to be carried out, or both, use one of the following two purge procedures:

9.1.1 Ensure that Valve *C* (Fig. 2) and Valve *D* on the high pressure sample cylinder are closed. Connect a sample transfer line (with closed Valves *A* and *B*) to the cylinder at Valve *D* and

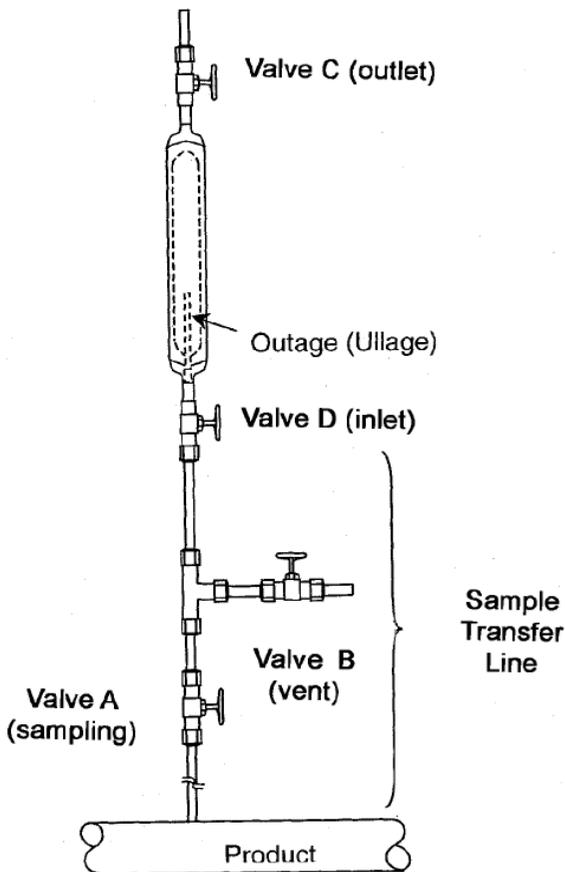


FIG. 2 Typical Sample Container and Alternate Purging Connections

to the sample source. Maintain the cylinder in an upright position such that Valve *C* is at the top.

9.1.2 Fill sample container by opening Valve *A* followed by Valve *C* and Valve *D* until liquid issues from Valve *C*. At that time, close Valve *C*, followed by Valve *D* and Valve *A* on the sample transfer line. Vent the sample transfer line by briefly opening Valve *B*.

9.1.3 Loosen the connection joining the sample container to the sample line and turn container through 180° such that Valve *D* is at the top. Open Valves *C* and *D* and drain out liquid.

9.1.4 Return the sample container to position Valve *C* at the top. Tighten connection to sample transfer line and repeat the purging operation at least three times.

9.2 In a flowing system or a suitable sample loop, the sample cylinder may be flushed online by connecting the dip-tube end of the cylinder to the higher pressure point, and the other end back to the lower pressure point. Keep the cylinder upright with the dip tube end down to maintain liquid filled during flushing. Flush the cylinder with at least 10 times the cylinder volume in a time of less than 5 min to ensure a sufficient flow velocity to obtain turbulent mixing and flushing of the ullage volume area by using the dip tube as a venturi mixer. The sample line shall be equipped with a suitable flow indicator to ensure an adequate flow rate throughout the flushing period.

9.2.1 This procedure is particularly applicable in areas where excessive venting of LPG to the atmosphere is not allowed.

9.3 If the history of the sample container contents is known and would not affect the analysis, use the following purge procedure:

9.3.1 With the container in an upright position, Fig. 1, and its Valve *D* (outlet) at the top, close Valve *B* (vent) and Valve *C* (inlet) and open Valve *A* (sampling). Open Valve *C* (inlet) and partly fill the container with sample by slowly opening the Valve *D* (outlet). Close the Valve *A* (sampling) and allow part of the sample to escape in the vapor phase through Valve *D* (outlet). Close Valve *D* (outlet) and release the remainder of the sample in the liquid phase by opening Valve *B* (vent). Repeat the purging operation at least three times.

## 10. Transfer of Sample

10.1 Position the sample container securely in an upright position with Valve *D* (outlet) at the top (Fig. 1) and both Valves *C* and *D* closed.

10.1.1 Close Valve *B* (vent), open Valve *A* (sampling), open Valve *C* (inlet), and fill container with the sample. Close Valve *C* (inlet) and the valve at the product source. Open Valve *B* (vent). After the pressure is fully reduced, disconnect sample container from the transfer line. Discard the sample if a leak develops or if either valve is opened during subsequent handling of the sample container before performing the outage (ullage) operations outlined in Section 11.

## 11. Sample Outage (Ullage)

11.1 Immediately after obtaining the sample, place the container in an upright position with the outage (ullage) tube at the top.

11.1.1 Open Valve *D* (outlet) slightly. Allow excess liquid to escape and close the valve at the first sign of vapor, as indicated by the first “sputtering” and change in flow behavior of the vented liquid. If no liquid escapes, discard the sample and refill the container.

NOTE 4—The cylinder must not be stored/transported beyond 80 % of its capacity with sample. Liquid sample must be vented out to the required “reduced fill density” (typically 80 %) prior to transport. Where immediate venting is not possible, for example inside hazardous locations or with toxic materials (especially H<sub>2</sub>S), provisions shall be made to prevent temperature increase prior to venting in a safe location, transfer to a larger cylinder or immediate analysis or other disposition in accordance with the authority having jurisdiction. It is the responsibility of the user to establish safe procedures for use in permitted facilities that are regulated by site permits or equivalent, separate from transportation regulations.

NOTE 5—Improperly venting LPG vapor to establish the 20 % outage will result in large changes in composition of the remaining liquid due to fractional distillation. It is important that only liquid be vented from the cylinder, and that venting be stopped at the first indication of vapor. Use of proper liquid venting technique will result in only very small changes in composition to the remaining liquid which will not affect product specification results required for compliance with Specification D 1835.

NOTE 6—Extreme low temperature sampling. LPG has a larger coefficient of thermal expansion than gasoline or distillate fuels. Sampling at extremely low ambient temperatures or from cryogenic sources may require additional precautions to prevent sample cylinders from becoming liquid full (liquid locked, hydraulically locked) from warming the sample to high ambient temperature.

NOTE 7—Consult authority having jurisdiction for LPG cylinder ullage requirements for transport of LPG sample cylinders.

11.2 For sampling containers without an internal ullage tube, the procedure in 11.2.1 can be used.

11.2.1 One acceptable alternative procedure to use is weighing the sample container immediately after filling, and creating the ullage before analysis. The procedure is to completely fill the sample container using slight overflow indication to assure complete filling. Without warming the sample, immediately weigh the container plus sample on a balance, and record gross weight. Carefully drain off liquid from the bottom of the vertically oriented container in an environmentally-approved manner. Then weigh the vented container, and using the tare weight of the container, estimate the ullage of the sample in the container. Repeat the venting and weighing procedures to obtain 20 % ullage of the sample.

## 12. Checking for Leaks

12.1 After eliminating the excess liquid sample so that only 80 % of the sample remains, immerse in a water bath and check the sample cylinder for leaks. If a leak is detected at any time during the sampling operation, discard the sample. Repair or replace the leaky container before obtaining another sample. Alternate procedures such as use of soap/water leak detection fluid, leak detection instruments or recording of total cylinder weights may also be used to detect leaks.

## 13. Care of Samples and Sample Containers

13.1 Place samples in a cool location as soon as possible. Keep them there until all tests have been completed. Discard any samples in containers which develop leaks. Protect the valves on the sample container, either by packing the container

in a crate in an approved manner or by using a protective cap, so that accidental unseating of the valve or tampering with it is avoided.

#### **14. Keywords**

14.1 liquefied petroleum gases; LPG; sampling

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.*

*This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or [service@astm.org](mailto:service@astm.org) (e-mail); or through the ASTM website ([www.astm.org](http://www.astm.org)).*

## **C. COTIZACIONES**

### **C.1. COTIZACION DE LA PRUEBA EN EL ICP**

10000048 ID0112 T67 12 0015

Piedecuesta, 13 de Enero de 2012

Señores

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**Atn. Ing. Fabio Arce**

Laboratorio de Pruebas Especiales -LAPE, Facultad de Ingeniería -Avda. Pastrana  
Borrero Carrera 1.

Teléfono: (+57) 3143202967

Fax: 8758775 -098

Email: [fabio14\\_01@ingenieros.com](mailto:fabio14_01@ingenieros.com)

Neiva

**REF.: PROPUESTA TÉCNICO - ECONÓMICA PARA EL ANÁLISIS A MUESTRA  
DE GLP.**

La presente tiene por objeto dar respuesta a su comunicación recibida vía e-mail de fecha 11 de Enero del año en Curso, relacionada con el Análisis a Muestras de GLP, Propanos y Butanos.

Anexamos nuestra propuesta Técnico Económica para el servicio descrito.

Cordialmente,

**Jorge Hernando Herrera Jaimes**

Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios.

Vo Bo. Área de Refinación

Vo Bo. Funcionario Responsable

PÁGINA 1 DE 11

**ECOPETROL S.A.**-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN:** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 A.A: 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



PROPUESTA TÉCNICO - ECONÓMICA 2012.

1. Descripción de la Propuesta.

Para la realización del análisis solicitado por ustedes, utilizaremos el método de GLP norma ASTM D2163-07, la cual permite analizar todos los componentes presentes utilizando cromatografía de Gases.

2. Valor.

En la Tabla No. 1 se señala el Análisis de Laboratorio Solicitado con un valor de **\$303,000 más IVA** y en la Tabla No. 2 se señala el Costo por Devolución de Cilindros con un valor de **\$25,000 más IVA**; pero el valor real será el que resulte de aplicar los precios unitarios (Valor Unitario más IVA) por las cantidades realmente ejecutadas.

**Nota 1:** Esta propuesta ha sido emitida a nombre de la “UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA con NIT 891180084-2”, por lo tanto el pago por el servicio finalmente ejecutado **debe ser realizado por esta misma empresa**, a quien le emitiríamos la factura correspondiente en caso que la propuesta sea aceptada. La factura será presentada por el ICP aproximadamente Una (1) Semana después de entregado el informe de resultados, de acuerdo al tiempo señalado en el numeral 4 de esta propuesta.

3. Condiciones para Realizar el Trabajo.

3.1 Notificación.

En caso que esta propuesta sea aceptada en una fecha posterior a la Validez de Esta Propuesta (numeral 6), para efecto del inicio de la ejecución del servicio es necesario recibir la respectiva **Notificación Previa a Efectuar el Pago del Servicio** como se indica a continuación:

La comunicación debe ser presentada al funcionario relacionado en el numeral 5 de esta propuesta y debe contener los siguientes aspectos:

PÁGINA 2 DE 11

ECOPETROL S. A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



- a) El número de esta propuesta.
- b) Discriminar los análisis y cantidades requeridos.
- c) Indicar la fecha en la cual requiere que sea ejecutado el servicio <sup>1</sup>
- d) Indicar el valor total de la orden de servicios, discriminando el IVA.

Una vez recibamos este documento e información, Ecopetrol ICP notificará la aceptación del inicio de la ejecución del servicio en un tiempo máximo de Dos (2) días hábiles.

### 3.2 Pago del Servicio.

Una vez Ecopetrol ICP haya notificado la aceptación de la ejecución del servicio de acuerdo al numeral 3.1, el valor del servicio debe consignarse a través del **Banco de Colombia (Bancolombia), en la Cuenta de Ahorros No. 132-670009-06 a nombre de ECOPETROL S.A.**, utilizando el siguiente código de operación el cual será solicitado por el Banco de acuerdo con la actividad en proceso:

**- CÓDIGO DE OPERACIÓN: PAGO DE CONTADO CONCEPTO 01**

**Nota 2:** Para iniciar la ejecución del servicio ofertado en esta propuesta y para la recepción de las muestras en nuestras instalaciones, **es requisito fundamental la Presentación del Soporte del Pago Correspondiente** de acuerdo a las indicaciones expresadas en este numeral, discriminando los análisis y cantidades finalmente requeridos.

Agradecemos enviar **copia del soporte del pago** al Fax 097 - 6847281 a la oficina de **SOPORTE FACTURACIÓN a nombre del Ing. Leonel Armando Beltrán Luengas, Líder Administrativo Unidad UST del Instituto Colombiano del Petróleo** o enviarla escaneada al buzón [Leonel.Beltran@ecopetrol.com.co](mailto:Leonel.Beltran@ecopetrol.com.co), especificando el número de propuesta enviada por parte de ECOPETROL S.A.

<sup>1</sup> Cuando por causas imputables al cliente la fecha definida para la ejecución del servicio exceda la validez de esta propuesta, es necesario que Ecopetrol ICP ratifique la propuesta para que el servicio se ejecute.

PÁGINA 3 DE 11

ECOPETROL S.A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



*Nota 3: En el campo de la referencia del formato de recaudo de consignación suministrada por el Banco de Colombia, favor colocar: ICP (más los últimos Tres (3) dígitos de la propuesta aquí presentada por Ecopetrol SA.).*

#### **4. Entrega de Resultados.**

El reporte final de los resultados le será enviado en un tiempo de **Ocho (8) días hábiles** contados solo *A Partir de Recibido a Satisfacción el Soporte del Pago del Servicio, de la Fecha de Recibidas las Muestras en el ICP y de la Aceptación de la Propuesta*, en condiciones normales de operación de equipos y considerando que para efecto de los análisis las muestras no requieran de un tratamiento especial. Si se presenta algún inconveniente le estaremos informando oportunamente la nueva fecha para entrega de los resultados.

El ICP suministrará al cliente original del informe final con el resultado del análisis realizado de acuerdo al método indicado en la tabla No. 1 de esta propuesta.

La información técnica contenida en el informe emitido no se puede utilizar para fines publicitarios, que involucren el nombre de ECOPETROL S.A.-ICP.

#### **5. Contactos.**

Todas las comunicaciones con el ICP en relación con aspectos técnicos y de seguridad en el manejo de las muestras de esta oferta deben ser dirigidas a:

Laboratorio de Cromatografía  
Ing. Maribel Castañeda  
Unidad UST  
Tel. directo (097) 6847290  
Fax (097) 6847281  
E-mail: [maribel.castaneda@ecopetrol.com.co](mailto:maribel.castaneda@ecopetrol.com.co)

Para dudas o aclaraciones sobre aspectos administrativos y de facturación contactar a:

PÁGINA 4 DE 11

**ECOPETROL S.A.**-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



Ing. Leonel Armando Beltrán Luengas  
Líder Administrativo Unidad UST  
Tel. directo (097) 6847206  
Fax (097) 6847281  
E-mail: [leonel.beltran@ecopetrol.com.co](mailto:leonel.beltran@ecopetrol.com.co)

Así mismo, todas las dudas o sugerencias sobre nuestra propuesta e inquietudes acerca de los servicios que ofrece el ICP puede resolverlas comunicándose con:

Línea de atención al cliente - Contact Center  
Tel. Conmutador del ICP en Piedecuesta: 6 84 7000,  
Línea Gratuita Nacional 01 8000 918418 (Opción 3);  
E-mail: [atencion.clientes.ICP@ecopetrol.com.co](mailto:atencion.clientes.ICP@ecopetrol.com.co)

## 6. Validez de la Propuesta.

Esta propuesta tiene validez hasta el Día 31 de Enero del 2012.

En caso de no recibir notificación sobre la aceptación de esta propuesta dentro de este periodo de tiempo, se entenderá como **Rechazada**, requiriendo de esta manera confirmar de la validez de la misma.

La prestación del servicio estará supeditada a la disponibilidad de los laboratorios del ICP, al estado de funcionamiento de los equipos en el momento de recibir la notificación de la aceptación de la propuesta así como a la disponibilidad de los insumos o materiales requeridos para el desarrollo del análisis. Constituye causal de fuerza mayor y caso fortuito, entre otras las siguientes: la falta de disponibilidad de los laboratorios por atención de requerimientos internos de ECOPEPETROL y las fallas técnicas de los equipos necesarios para la ejecución del servicio que no puedan ser reemplazados en un término prudencial, en cuyos casos Ecopetrol ICP así lo notificará. Tales eventos no darán lugar a declaratoria de incumplimiento ni indemnización de perjuicios entre las partes.

## 7. Forma de Entrega de las Muestras.

Las muestras deben ser dirigidas al Centro de Recepción de Muestras -CRM, del Instituto Colombiano del Petróleo -ICP, ubicado en el Km 7 Vía a Piedecuesta,

PÁGINA 5 DE 11

ECOPETROL S.A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



Santander debidamente identificadas diligenciando el formato adjunto "Formato de solicitud de información para las muestras".

La muestra y su duplicado deben ser enviadas en cilindros DOT, indicando las condiciones de toma de muestra (sitio, presión, temperatura, fecha y hora de muestreo).

En caso de enviar duplicados de muestras, favor especificarlo claramente en la identificación de las muestras.

**Nota 4:** Una vez realizados los análisis solicitados, es responsabilidad del cliente recoger los cilindros DOT en las instalaciones del ICP.

#### **Recomendaciones para Manejo Seguro de Muestras.**

El **decreto No 1609 de 31 de Julio, 2002**; reglamenta el manejo y transporte terrestre automotor de mercancías peligrosas por carretera.

#### **MANEJO SEGURO DE MUESTRAS.**

- Acomode, sujete y cubra debidamente la muestra en el vehículo.
- Los vehículos que transporten las muestras deben tener los elementos básicos para atención de emergencias tales como: Extintor adecuado a la sustancia que se transporte, ropa protectora, linterna, botiquín y equipo para recolección y limpieza en caso de derrames.
- Dar instrucciones a los conductores sobre el material que están transportando, con lo cual se les recuerda que está prohibido fumar dentro del vehículo o cerca de la carga; suministrar número telefónico para notificar en caso de emergencia.
- En el caso de combustibles volátiles por su facilidad para causar explosión se recomienda manejarlos con buena ventilación y alejados de cualquier fuente de calor; recordar que la permanencia prolongada de personas en una atmósfera saturada por éste tipo de muestras, puede causarles trastornos fisiológicos, asfixia y lesiones en los tejidos pulmonares.

Si tiene alguna duda sobre el embalaje o la manera adecuada para el envío de la muestra no dude en comunicarse con la Ing. Maribel Castañeda o consulte el decreto No 1609.

PÁGINA 6 DE 11

ECOPETROL S.A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



#### **8. Sistema de Calidad.**

El Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol S.A., se encuentra certificado por el ICONTEC conforme a la norma NTC-ISO 9001:2000 mediante Certificado SC 5410-1 del 10 de Junio de 2008 y norma GP1000 con certificado GP-044-1, aplicado entre otras, a las actividades desarrolladas en los laboratorios de ensayo.

El Laboratorio de Cromatografía se encuentra acreditado por ONAC con acreditación código 09-LAB-003 del 16 de Febrero de 2010.

#### **9. Seguridad Industrial.**

El ICP cumple con todas las normas vigentes sobre **Salud Ocupacional, Seguridad Industrial e Higiene** establecidas por la ley, de acuerdo a las disposiciones legales contenidas en la Ley 99 de 1993, Decreto 1753 de 1994, Decreto 2811/74 o el Código de los Recursos Naturales Renovables; Ley 9 de 1979, Resolución 2400 de 1979, Resolución 2413 de 1979, Decreto 614 de 1984, Resolución 2013 de 1986, Resolución 1016 de 1989, Resolución 1792 de 1990, Decreto 1295 de 1994 de los Ministerios de Salud y de Trabajo y de Seguridad Social.

#### **10. Materiales y Seguros.**

Todos los costos de insumos, materiales, equipos, laborales de afiliaciones a EPS, ARP y Pensiones serán responsabilidad del Instituto Colombiano del Petróleo - ICP, de acuerdo con lo que dispone la legislación Colombiana.

#### **11. Confidencialidad.**

Toda la información y resultados generados por el ICP en el curso del suministro de los servicios al cliente serán tratados bajo las más estrictas normas de confidencialidad.

PÁGINA 7 DE 11

ECOPETROL S.A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN:** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCHARMANGA - COLOMBIA**

12. **Experiencia.**

El laboratorio de cromatografía cuenta con personal de amplia experiencia en análisis cromatográficos para la industria del petróleo.

13. **Equipos Disponibles.**

El ICP cuenta con equipos de alta precisión y condiciones exigentes de trabajo.

**Para este trabajo contamos con el siguiente equipo:**

CROMATOGRAFO AGILENT 6890

Constituye causal de fuerza mayor y caso fortuito, entre otras las siguientes: la falta de disponibilidad de los laboratorios por atención de requerimientos internos de ECOPETROL y las fallas técnicas de los equipos necesarios para la ejecución del servicio que no puedan ser reemplazados en un término prudencial, en cuyos casos Ecopetrol ICP así lo notificará. Tales eventos no darán lugar a declaratoria de incumplimiento ni indemnización de perjuicios entre las partes del servicio, sin que ello represente penalidad alguna por parte del cliente.

14. **Atención al Cliente y Quejas/Reclamos.**

Todas las inquietudes, sugerencias, quejas y/o reclamos sobre nuestra propuesta, relacionada con la propuesta de los servicios que ofrece el ICP, favor enviarlas al e-mail [jorgehe.herrera@ecopetrol.com.co](mailto:jorgehe.herrera@ecopetrol.com.co) o comunicarse con nuestra línea de atención al cliente - Contact Center, marcando al conmutador del ICP en Piedecuesta: 6 84 7000, o a la línea gratuita nacional: 01 8000 918418 (Opción 3); o enviar un correo electrónico a: [atencion.clientes.ICP@ecopetrol.com.co](mailto:atencion.clientes.ICP@ecopetrol.com.co)

PÁGINA 8 DE 11

ECOPETROL S. A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES.** según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**



Tabla No. 1. Análisis de Laboratorio Solicitado.

NOMBRE DEL ANÁLISIS	NORMA TÉCNICA / AÑO	CANTIDAD	V. UNIT	TOTAL
GLP, PROPANOS, BUTANOS	ASTM D2163 - 2007	1	\$303,000	\$303,000

Valor bruto: \$303,000

**Valor con IVA :** \$351,480

ECOPETROL S. A.-ICP NIT 899.999.068-1

**OBJETO SOCIAL:** Producción, explotación, transporte y refinación de productos hidrocarburos y sus derivados y prestación de servicios técnicos especializados.

**AUTORETENEDORES** según resolución No. 056 de enero 16 de 1986.

**GRANDES CONTRIBUYENTES**, según resolución No. 050 de enero de 1988 IVA régimen común.

**DIRECCIÓN :** KM 7 VÍA A PIEDECUESTA, SANTANDER

**TELF:** (976) 6847000

**FAX:** (976) 6847281 **A.A:** 4185

**BUCARAMANGA - COLOMBIA**

PÁGINA 9 DE 11

Tabla No. 2. Costo por Devolución de Cilindros.

NOMBRE DEL ANÁLISIS	CANTIDAD	V. UNIT	TOTAL
DEVOLUCIÓN DE CILINDROS <sup>(1)</sup>	1	\$25,000	\$ 25,000

Valor bruto: \$ 25,000

**Valor con IVA :** \$ 29,000

- 1) Este es el valor de la devolución por cada dos cilindros, que se aplicaría en caso que la UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA solicite a Ecopetrol SA.- ICP, que realice la devolución del cilindro

**Formato de Solicitud de Información para las Muestras.**

Las muestras deben ser enviadas debidamente identificadas, con el propósito de mantener la trazabilidad de su información en nuestro sistema de información de laboratorios.

Aquí se encuentran algunos de los parámetros que son requeridos según nuestros estándares de calidad para la identificación de las muestras. Cualquier documento adicional enviado por favor notificarlo en el parámetro "Documento adicional que se envía con la muestra".

Así mismo solicitamos que la etiqueta adjunta sea diligenciada por cada muestra.

Fecha:		Hora:	
No. Propuesta:		<b>10000048 ID0112 T67 12 0015</b>	
Nombre Contacto, Empresa, Teléfono:			
Ciudad / departamento:			
Identificación de la(s) Muestra(s):			
Descripción de la muestra:			
Análisis de Laboratorio Requeridos por Muestra:			
Documento adicional que se envía con la muestra:			
Punto de muestreo:		Sitio de muestreo:	
Fecha de muestreo:		Tomada por:	
Pozo / estación / terminal / planta / unidad:		Código del usuario:	
Producto: corriente <input type="checkbox"/> carga <input type="checkbox"/>			
aguas <input type="checkbox"/> suelos <input type="checkbox"/> otros <input type="checkbox"/>			
Tanque:		Línea:	Tender No.:
Caudal:		Api:	Temperatura:
Presión:			

## **C.2. COSTOS DE LOS SUMINISTROS**



**COTIZACION**

**KS 23012012**

**Señores**  
**LABORATORIO DE GAS**  
 Facultad de Ingenieria  
**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**  
 Atn, Fabio Arce  
**Neiva, Huila**  
**Colombia**

FECHA	FORMA DE PAGO	C.N.
23/01/2012	CONTADO	
FECHA VCTO.	TIEMPO ENTREGA	ELABORADO
31/12/2012	A convenir	KAREN SANCHEZ

CODIGO	DESCRIPCION	UND	PRESENT	VR. UNITARIO	SUBTOTAL	VR. TOTAL
03502	AIRE SECO	M3	6,5	\$ 30.000	\$ 195.000	\$ 226.200
03503	AIRE CERO	M3	6,5	\$ 45.000	\$ 292.500	\$ 339.300
12003	HIDROGENO UAP	M3	5,5	\$ 55.000	\$ 302.500	\$ 350.900
16005	HELIO UAP	M3	6	\$ 102.000	\$ 612.000	\$ 709.920
<b>TCILIND</b>	<b>TRANSPORTE DE CILINDROS Y ACUM INDUSTRIALES</b>	Unid	NA	\$ 12.346	\$ 12.346	\$ 14.321

AUTORRETENEDORES RES. 115 FEB 3/86 DECRETO 2670 DEL 88 IVA REGIMEN COMUN  
 SOMOS GRANDES CONTRIBUYENTES (Res. 2509/93) FAVOR NO PRACTICARNOS RETENCION EN LA FUENTE SOBRE I.V.A.

OBSERVACIONES:	FIRMA
A estos precios agregar Iva 16%	
	<b>ING. KAREN SANCHEZ LLANES</b>

**SANTAFE DE BOGOTA**  
 Kr 68 11 51  
 Tel: 091 4254550  
 Fax: 091 4146040

**NEIVA**  
 Cra 7 N 19-99 Sur  
 Tel.: 098 8602466  
 Fax: 098 8603559  
 Celular: 3108200836

Linea Gratis telefono: 018000919242

## **D. FICHA DE SEGURIDAD DEL GLP**



## FICHA DE SEGURIDAD

PRODUCTO: **GAS LICUADO DEL PETROLEO GLP**

### Identificación del producto y compañía:

**Sinónimos:** Gas LP, LPG, propano comercial, propano-butano

**Número Naciones Unidas UN:** 1075

**Compañía:** Ecopetrol S.A, que produce el GLP en las plantas de Barrancabermeja, Cartagena y Apiay

**Composición:** butanos  $C_4H_{10}$  y propanos  $C_3H_8$ , en proporción variable.

Sustancias	%	Límite de Exposición Permisible
Propano	40 – 60	1000 ppm
Butano	50 - 70	800 ppm

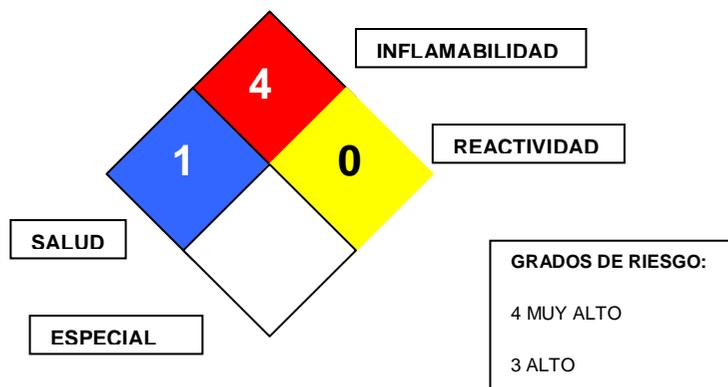
### Identificación de peligros

El GLP tiene un nivel de riesgo **alto**, sin embargo, cuando las instalaciones se diseñan, construyen y mantienen con estándares rigurosos, se consiguen óptimos atributos de confiabilidad y beneficio.

**Clasificación de Riesgo DOT\*:** Clase 2 División 2.1

**Etiqueta de embarque:** GAS INFLAMABLE

**Rombo de clasificación de Riesgos NFPA \*\*:**



\* DOT Department of Transportation, USA

\*\* National Fire Protection Association, USA

### 4. Medidas de Primeros Auxilios

**4.1 Inhalación:** traslade al afectado a una zona de aire fresco; si no respira administre respiración artificial, si respira con dificultad suministre oxígeno.. Mantenga la víctima abrigada y en reposo. Busque atención médica inmediatamente.

**4.2 Ingestión:** Lave la boca con agua. Si está consciente, suministre agua tibia. No induzca el vómito. Busque atención médica inmediatamente.

**4.3 Piel:** retire la ropa y calzado contaminado. Lave la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 15 minutos. Si la irritación persiste repita el lavado. Busque atención médica inmediatamente.

**4.4 Ojos:** Lave con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levante y separe los párpados para asegurar la remoción de la sustancia química. Si la irritación persiste repita el lavado. Busque atención médica inmediatamente.

## **5. Medidas para extinción de incendios**

Cuando el GLP se fuga a la atmósfera, vaporiza de inmediato, se mezcla con el aire ambiente y se forman súbitamente nubes inflamables y explosivas, que al exponerse a una fuente de ignición (chispas, flama y calor) producen un incendio o explosión. El múltiple de escape de un motor de combustión interna ( aprox 435°C) y una nube de vapores de GLP, provocaran una explosión. Las conexiones eléctricas domesticas o industriales en malas condiciones (clasificación de áreas eléctricas peligrosas) son la fuente de ignición más comunes.

Utilícese preferentemente a la intemperie o en lugares con óptimas condiciones de ventilación, ya que en espacios confinados las fugas de GLP se mezclan con el aire formando nubes de vapores explosivas, estas desplazan y enrarecen el oxígeno disponible para respirar. Su olor característico puede advertirnos de la presencia de gas en el ambiente, sin embargo el sentido del olfato se perturba a tal grado que es incapaz de alertarnos cuando existan concentraciones potencialmente peligrosas. Los vapores del GLP son más pesados que el aire (su densidad relativa es de 2.01; aire = 1).

**5.1 Extinción de incendios: Polvo** químico Seco (bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, fosfato monoamónico) bióxido de carbono y agua para enfriamiento. Apague el fuego, solamente después de haber bloqueado la fuente de fuga.

### **5.2 Instrucciones Especiales para el Combate de Incendios:**

#### **Fuga a la atmósfera de GLP, sin incendio:**

Esta es una condición realmente grave, ya que el GLP al ponerse en contacto con la atmósfera se vaporiza de inmediato, se mezcla rápidamente con el aire ambiente y produce nubes de vapores con gran potencial para explotar y explotaran violentamente al encontrar una fuente de ignición.

## **6. Medidas para escape accidental :**

*En caso de fuga se deberá evacuar el área inmediatamente, cerrar las llaves de paso, bloquear las fuentes de ignición y disipar la nube de vapores; aisle el área de peligro y restrinja el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubíquese a favor del viento. Solicite ayuda al Comité Local de emergencias, a la Central Mayorista o minorista de distribución o a la oficina Local de Ecopetrol, donde haya.*

## **7. Manejo y almacenamiento:**

Almacene los recipientes en lugares autorizados, lejos de fuentes de ignición y de calor, en lo posible lugares ventilados, frescos y secos. Disponga precavidamente de lugares separados para almacenar diferentes gases comprimidos o inflamables, de acuerdo a las normas aplicables. Almacene invariablemente todos los cilindros de GLP, vacíos y llenos, en posición vertical (con esto se asegura que la válvula de alivio de presión del recipiente, siempre este en contacto con la fase vapor del GLP). No deje caer ni maltrate los cilindros. Cuando los cilindros se encuentren fuera de servicio, mantenga las válvulas cerradas, con tapones o capuchones de protección de acuerdo a las normas aplicables. Los cilindros vacíos conservan ciertos residuos, por lo que deben tratarse como si estuvieran llenos (Norma NFPA-58, “Estándar para el Almacenamiento y Manejo de Gases Licuados del Petróleo”).

**Precauciones en el manejo:** Los vapores de GLP son mas pesados que el aire y se pueden concentrar en lugares bajos donde no existe una buena ventilación para disiparlos. Nunca busque fugas con flama o cerillos (fósforos). Utilice agua jabonosa o un detector electrónico de fugas. Asegúrese que la válvula del contenedor este cerrada cuando se conecta o se desconecta un cilindro. Si nota alguna deficiencia o anomalía en la válvula de servicio, deseche ese cilindro y repórtelo de inmediato a su distribuidor de GLP. Nunca inserte objetos dentro de la válvula de alivio de presión.

Rotule los recipientes adecuadamente. Los recipientes deben ser revisados periódicamente para detectar daños o roturas que puedan ocasionar escape del producto. Conecte a tierra los recipientes para evitar descargas electrostáticas. Los equipos eléctricos, de iluminación y ventilación deben ser a prueba de explosiones.

## **8. Controles de exposicion, proteccion personal**

### **8.1 Efectos potenciales para la salud :**

El GLP no es tóxico; es un asfixiante simple que, sin embargo, tiene propiedades ligeramente anestésicas y que en altas concentraciones produce mareos.

No se cuenta con información definitiva sobre características carcinogenicas, mutagenicas, órganos que afecte en particular, o que desarrolle algún efecto tóxico.

*REL: Recommended Exposure Limit – Limite de exposición recomendado  
ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Conferencia gubernamental americana de Higienistas Industriales.*

TLV: Threshold Limit Value – Valor Limite umbral

**8.3 Inhalación:** A bajas concentraciones puede causar sed y opresión en el pecho. A concentraciones más altas pueden causar inflamación del tracto respiratorio y asfixia. Los síntomas pueden incluir respiración rápida, fatiga, descoordinación, somnolencia, confusión mental, shock, inconsciencia y convulsiones.

**8.4 Ingestión:** Aunque la ingestión de este producto no se considera como vía potencial de exposición, este líquido puede causar náuseas, vómito y congelamiento de boca y garganta.

**8.5 Piel:** Irritación luego de la exposición al gas. El líquido puede provocar irritación, enrojecimiento y quemaduras por congelación.

**8.6 Ojos:** La salpicadura de este líquido puede provocar daño físico a los ojos desprotegidos, además de irritación y enrojecimiento puede presentarse quemadura fría.

### **8.7 Efectos crónicos**

La exposición prolongada y repetida puede producir anemia.

**8.8 Equipo de protección personal:** en operación normal usar guantes de caucho de butilo o neopreno, monogafas o visor y respirador con filtro para vapores orgánicos.

Para control de emergencias use ropa de protección total y equipo de respiración autocontenido.

Controles de Ingeniería: ventilación local y general, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional. Debe disponerse de duchas y lavajos.

## **9. Propiedades físicas y químicas del GLP:**

- \* Apariencia: Gas incoloro a temperatura ambiente y 1 atmósfera de presión; es líquido bajo presiones moderadas o por enfriamiento a temperaturas inferiores al punto de ebullición.
- \* Punto de inflamación: (- 74) – (- 98) °C
- \* Temperatura de ebullición: (-32.5) – (-40) °C
- \* Temperatura de Autoignición: 426 - 537 ° C
- \* Presión de vapor (mm Hg) 10305 @ 37.8 °C.
- \* Solubilidad Insoluble en agua, soluble en alcohol, benceno, cloroformo y éter.
- \* Límites de explosividad: Inferior 1.8%  
Superior 9.3 %

*Nota: una sustancia con punto de inflamación de 38°C o menor se considera peligrosa; entre 38 ° y 93° C, moderadamente inflamable; mayor de 93 °C la inflamabilidad es baja (combustible). El punto de inflamación del GLP (- 98 °C) lo hace un compuesto sumamente peligroso.*

## 10. Estabilidad y reactividad:

**Estabilidad química:** estable en condiciones normales de almacenamiento y Manejo.

**Condiciones a evitar:** Manténgalo alejado de fuentes de ignición o calor, así como de oxidantes fuertes.

**Productos de la combustión:** normalmente son dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), nitrógeno y vapor de agua. La combustión incompleta produce monóxido de carbono (CO) que es un gas tóxico, ya sea que provenga de un motor de combustión o por uso doméstico. También puede producir aldehidos (irritante de nariz y ojos).

**Usos:** se emplea como combustible doméstico e industrial.

### Reactividad - Mezclas de Aire + GLP



**Zonas A y B:** En condiciones ideales de homogeneidad, las mezclas de aire con menos de 1.8 % y más de 9.3 % de GLP no explotarán, aun en presencia de una fuente de ignición, sin embargo, en condiciones proactivas, deberá desconfiarse de las mezclas cuyo contenido se acerque a la zona explosiva. En la zona explosiva solo se necesita una fuente de ignición para desencadenar una explosión.

**Punto 1:** = 20% del LIE .- Valor de calibración de las alarmas en los detectores de mezclas explosivas

**Punto 2** = 60% del LIE. – Se ejecutan acciones de parada de bombas, bloqueo de válvulas, etc., antes de llegar a la Zona explosiva.

Algunas recomendaciones para evitar este supuesto escenario son:

- ❖ Asegurar anticipadamente que la integridad mecánica y eléctrica de las instalaciones estén en óptimas condiciones (diseño, construcción, mantenimiento y operación).
- ❖ Si aun así llega a fallar algo, deberán instalarse previamente:
  - ◆ Detectores de mezclas explosivas, de calor y humo, con alarmas sonoras y visuales.
  - ◆ Válvulas de entradas y salidas, en prevención a rotura de mangueras.
  - ◆ Disponibilidad de agua de contraincendio

- ◆ Extintores portátiles
- ◆ Los usuarios de este producto deben conocer la ubicación de los bloqueos en cilindros, tanques estacionarios o la red de distribución de gas, así como localización de los quemadores. Deberán tener un plan de contingencias para atacar incendios o emergencias.
- ◆ Deberán llevarse a cabo simulacros, para optimizar el Plan de Contingencias.
- ◆ **No intente apagar el incendio sin antes bloquear la fuente de fuga, ya que si se apaga y sigue escapando gas, se forma una nube de vapores con gran potencial explosivo. Adicionalmente se deberá enfriar con agua rociada los equipos o instalaciones afectadas por el calor del incendio.**

## 11. Información Toxicológica

### 11.1 Límites de Exposición Ocupacional

**OSHA PEL:** TWA 1000 ppm (Límite de exposición permisible durante jornadas de ocho horas para trabajadores expuestos diariamente sin sufrir efectos adversos).

**NIOSH REL:** TWA 350 mg/m<sup>3</sup>; CL 18000 mg/m<sup>3</sup>/15 minutos (Exposición a esta concentración promedio durante una jornada de ocho horas)

**ACGIH TLV:** TWA 1000 ppm (concentración promedio segura, debajo de la cual se cree que casi todos los trabajadores se pueden exponer diariamente, sin efectos adversos).

*OSHA: Occupational Safety and Health Administration – Administración de la Seguridad y Salud Ocupacional.*

*PEL: Permissible Exposure Limit – Límite de exposición permisible*

*CL: Ceiling Limit – Límite techo. En TLV y PEL, la concentración máxima permisible a la cual se puede exponer un trabajador.*

*TWA: Time Weighted Average – Concentración en el aire, a la que se puede exponer en promedio un trabajador durante 8 horas, en ppm o mg/m<sup>3</sup>.*

*NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health.*

## 12. Información Ambiental:

El efecto de una fuga de GLP es local e instantánea sobre la formación de oxidantes fotoquímicos en la atmósfera. No contiene ingredientes que destruyen la capa de ozono (40 CRF Parte 82). No está en la lista de contaminantes marinos DOT (49 CFR Parte 1710).

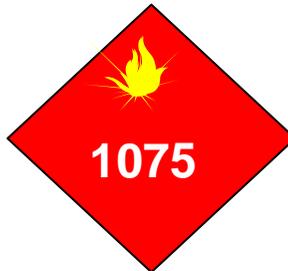
**Disposición de desechos:** no intente eliminar el producto no utilizado o sus residuos. En todo caso regréselo al proveedor para que lo elimine apropiadamente. Los recipientes vacíos deben manejarse con cuidado por los residuos que contiene. El producto residual puede incinerarse bajo control si se dispone de un sistema adecuado de quemado. Esta operación debe efectuarse de acuerdo a las regulaciones ambientales existentes.

## 13. Información sobre su transporte:

Nombre comercial: Gas licuado del Petróleo

Identificación DOT\* UN 1075 (UN: Naciones Unidas)

Identificación durante su transporte: Cartel cuadrangular en forma de rombo, con el número de Naciones Unidas en el centro y la clase de Riesgo DOT en la esquina inferior y una llama en la parte superior.



No transporte con sustancias explosivas, sólidos inflamables, agentes oxidantes, peróxidos orgánicos, sustancias radiactivas, ni sustancias con riesgo de incendio.

#### 14. Información Reglamentaria

- Decreto 283 de Enero de 1990 “Almacenamiento, transporte y distribución de combustibles derivados del Petróleo”.
- Decreto 1609 de 2002 “Transporte de Mercancías Peligrosas”.

#### 15. Información Adicional:

El personal que trabaja con GLP deberá recibir capacitación y entrenamiento en los procedimientos de manejo y operación, que se reafirmara con simulacros periódicos. La instalación y mantenimiento de las redes de distribución de gas, cilindros y tanques estacionarios o móviles, deberá ejecutarse solo por personal calificado.

**Advertencia sobre el odorífico:** El GLP tiene un odorífico para advertir su presencia. El más común es un mercaptano. La intensidad de su olor puede disminuir debido a la oxidación química, adsorción o absorción. La intensidad del olor puede reducirse después de un largo periodo de almacenamiento.

**Fecha de Actualización: Julio 25 de 2003**

**Elaborada por: José Guillermo León F. Coordinación HSEQ - VRP**

**E. ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA**  
**E.1. CROMATOGRAFÍA DEL GLP DE CAMPO DINA**



MECANICOS ASOCIADOS S.A.

Analisis GLP No. 72

COMPAÑIA: ECOPETROL

**Analisis GLP de PLANTA DE TRATAMIENTO DE GAS DINA**

Fecha muestra	24/01/2012 /05:00 a.m.
Lugar de toma de muestra	TK-102A
Sustancia	GLP
Temperatura (°F)	87,01
Presión( psi)	106,27
Nivel (%)	56,6

Componente	%Molar	%Volumen
C <sub>1</sub> Metano	0,0000	0,0000
C <sub>2</sub> Etano	0,6790	0,6910
C <sub>3</sub> Propano	51,1730	51,5390
iC <sub>4</sub> i-Butano	13,8320	13,7550
nC <sub>4</sub> n-Butano	33,9180	33,6280
iC <sub>5</sub> i-Pentano	0,3980	0,3870
nC <sub>5</sub> n-Pentano	0,0000	0,0000
C <sub>6</sub> Hexano	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub> Dioxido de Carbono	0,0000	0,0000
N <sub>2</sub> Nitrogeno	0,0000	0,0000
O <sub>2</sub> Oxygeno	0,0000	0,0000
-----		
C <sub>5</sub> +C <sub>6</sub> Total:	0,3980	0,3870

Propiedades del Gas Calculadas		
Peso Molecular	50,8110	g mol <sup>-1</sup>
Poder Calorifico Bruto	2950,5450	BTU.ft-3 @ 14.7 psia, 60°F
Poder Calorifico Neto	2719,1200	BTU*ft-3 @ 14.7 psia, 60°F
Factor de compresión, Z	0,9760	@ 14.7 psia & 60°F
Presión de Vapor	125,74	psia @ 14.7 psia & 100°F

Analizado  
SERGIO LOPEZ  
Auxiliar de Operación

Revisado  
JOSE VILLARREAL  
Ingeniero de Procesos y  
Laboratorio (E)

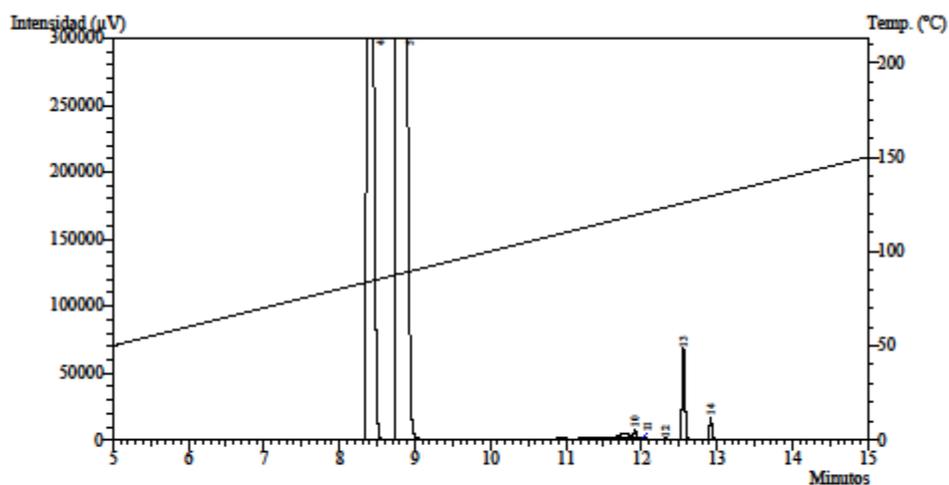
Recibido

## **E.2. Cromatografía del GLP Laboratorio de Gas, USCO**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
LABORATORIO DE GAS**

Información de la Muestra:

Fecha de Análisis : 30/01/2012 19:25:51  
 Analista : Admin  
 Nombre de la Muestra : muestradegly  
 ID de la Muestra : muestradeglpDINA



Resultados Cuantitativos - Channel 1

Peak#	Nombre	Tiempo Ret.	Área	Conc.	Unidades
	METHANE	0.000	0	0.000	%
1	ETHANE	1.913	73894	0.326	%
2	PROPANE	4.285	12562257	37.964	%
4	I-BUTANE	8.378	4595277	10.834	%
5	N-BUTANE	8.767	11328732	28.302	%
11, 12, 13	I-PENTANE	12.562	190908	0.352	%
14	N-PENTANE	12.920	40000	0.074	%
17, 18, 19	HEXANES	16.014	6479	0.011	%
20	HEPTANES+	19.589	1380	0.002	%

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**Company Address**

Analysis For:	USCOGLP	Lab. De Gas
Bill of Lading:		
Sampled By:	USCOGLP01	
Analysis By:	0	
Sample Temp:		
Ambient Temp:		
File Name:	C:\cromatografialPlantillas de Batch\USCOGLP_USCOGLP01_1.gcd	
Analysis Date:	31/01/2012	
Analysis Time:	10:53:21 AM	
Method:	C:\Archivos de programa\Archivos comunes\Lenovo\Data\Project1\GLP.gcm	

**LP ANALYSIS RESULTS BY GPA 2172-96**

COMPONENT	Normalized Mole Percent	Gross Heating Value (BTU/ft <sup>3</sup> )	Gallons per 1000 cuft	Comp. Vapor Pressure	Relative density (Wair)	Specific Gravity	Liq. Vol %
NITROGEN	0.00	0.0	0.00	0.0000	0.80687	0.0000	0.0000
METHANE	0.00	0.0	0.00	0.0000	0.3	0.0000	0.0000
CARBON DIOXIDE	0.00	0.0	0.00	0.0000	0.82203	0.0000	0.0000
ETHANE	0.58	10.2	0.15	4.6104	0.35843	0.0021	0.5196
PROPANE	51.30	1290.9	14.09	98.8056	0.50738	0.2603	47.8536
I-BUTANE	13.94	453.2	4.55	10.1022	0.58295	0.0785	15.3788
N-BUTANE	33.65	1097.7	10.58	17.3902	0.58408	0.1965	35.7847
I-PENTANE	0.42	18.7	0.15	0.0853	0.6248	0.0026	0.5148
N-PENTANE	0.10	3.9	0.03	0.0150	0.63113	0.0006	0.1178
HEXANES	0.01	0.7	0.01	0.0007	0.68405	0.0001	0.0199
HEPTANES+	0.01	0.4	0.00	0.0001	0.69759	0.0000	0.0107
<b>TOTAL</b>	<b>100.00</b>	<b>2873.7</b>	<b>29</b>	<b>124.399</b>	<b>4.2718</b>	<b>0.5407</b>	<b>100.0000</b>

(Z) Factor =	0.9758		
Compressibility (1/Z)=	1.0248		
Absolute Density lb/gal=	4.5304	BTU per Cu.Ft. @ 14.696 & 60F=	2873.7
CU.FT Vapor per Gal =	33.8134	(As Ideal Gas)	
BTU per GAL Liquid =	97170	API Gravity=	128.9017
BTU per pound liquid=	21449	Specific gravity as vapor=	1.7555
Real Specific Gravity (Air)=	0.5537		

NOTES: REAL VALUES CORRECTED FOR COMPRESSIBILITY  
 STD CONDITIONS: 14.696 PSIA & SP. GR. @ AIR = 0.9995  
 GAS CONSTANTS FOR C6+ (C6,C7,C8) ARE FOR N-HEXANE, N-HEPTANE, N-OCTANE  
 ACCURACY IS TO 1 PART IN 1000 (EXTRA DIGITS FOR ROUNDING)  
 CALCULATIONS ARE BASED UPON DRY ANALYSIS

## REFERENCIAS

---

<sup>i</sup> Método alterno ASTM D 1267.

<sup>ii</sup> Las presiones de vapor permisibles de los productos clasificados como mezclas propano-butano no deben exceder 208 psig (1434 KPa) y adicionalmente no deben exceder los valores calculados de las siguientes relaciones entre la presión de vapor observada y la densidad relativa.

$$\text{Presión de vapor, máx.} = 1167-1880 \times (\text{densidad relativa a } 15,6 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Una mezcla específica debe designarse por la presión de vapor a una temperatura de 100 °F en psig.

Para cumplir con la especificación, la presión de vapor de la mezcla debe estar entre +0 a -10 psi. de la presión de vapor especificada.

<sup>iii</sup> Método alterno D 1657

<sup>iv</sup> El valor 1 se refiere a valores 1a o 1b.

<sup>v</sup> Método alternativo ASTM D 2784.

<sup>vi</sup> Para realizar los cálculos de poder calorífico es necesario también las normas ASTM D 2421 GPA 2145.

<sup>vii</sup> La presencia o ausencia de agua deberá ser establecida por inspección visual de las muestras sobre las cuales se determina el residuo.