

# Determinación del contenido de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, mediante cromatografía de gases, como control de calidad del gas natural

J. Rincón S.<sup>1</sup> y S. Reátegui S.<sup>2</sup>

(Recibido 11/10/2016 / Aceptado 7/11/2016)

## RESUMEN

El presente estudio describe la elaboración de una metodología analítica con una exactitud y precisión adecuada que permite cuantificar la concentración del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el gas natural. Para su desarrollo se utilizaron normas de referencia como la ASTM e ISO. La cromatografía de gases (GC), como técnica analítica, es una herramienta adecuada para la determinación de la concentración de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el gas natural (GN), ya que nos permite separar los componentes térmicamente estables y más fáciles de volatilizar y nos proporciona una herramienta de análisis que reporta resultados confiables y repetibles. Las etapas de separación cromatográficas han sido evaluadas y optimizadas basándose en el uso de un detector de conductividad térmica (TCD) para CO<sub>2</sub> y otro de quimioluminiscencia (SCD) para la determinación de H<sub>2</sub>S. Durante el desarrollo de la metodología se identificaron los factores que impiden una buena separación y reducen la resolución de los cromatogramas. Los valores de la media hallados son 2.5706 x 10<sup>-1</sup> % mol para el CO<sub>2</sub> y 2.308 x 10<sup>-2</sup> mg/m<sup>3</sup> para el H<sub>2</sub>S. Estos valores se encuentran por debajo de los límites establecidos en el Reglamento de Distribución de GN por Red de Ductos del Perú.

**Palabras clave:** Cromatografía de gases (GC), gas natural (GN), SCD, TCD, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno.

## Determination by gas chromatography content CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S for quality control of natural gas

## ABSTRACT

The present study describes the development of an analytical method with appropriate accuracy and precision to quantify the concentration of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the Natural Gas; for development Reference standards as ASTM and ISO used. Gas chromatography as an analytical technique is a suitable tool for determining the concentration of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in Natural Gas, as it allows us to separate compounds thermally stable and easier to volatilize and provides an analysis tool which results reported for quality control are reliable and repeatable. GN chromatographic separation stages have been evaluated and optimized based on the use of a thermal conductivity detector (TCD) for CO<sub>2</sub> and chemiluminescence detector (SCD) for determining H<sub>2</sub>S. During the development of the methodology factors that prevent good separation and reduce the resolution of the chromatograms was identified. Values are found average 2.5706 mol x 10<sup>-1</sup>% for CO<sub>2</sub> and 2.308 x 10<sup>-2</sup> mg / m<sup>3</sup> for H<sub>2</sub>S, determined by gas chromatography; these values are below the limits set in the Peruvian Regulation of Natural Gas Distribution by Pipeline Network.

**Keywords:** Gas chromatography, natural gas (NG), SCD, TCD, carbon dioxide, hydrogen sulfide.

1 Facultad de Química e Ing. Química. UNMSM. E-mail: juanramonrincons@gmail.com

2 Dpto. de Química Inorgánica, FQIQ-UNMSM. E-mail: sreateguis@yahoo.es

## I. INTRODUCCIÓN

La composición y la calidad del GN varían dependiendo de la región geográfica, el tipo de formación o la reserva de la que es extraído<sup>[1]</sup>. Un control de calidad eficiente, asegurado metrológicamente y que sea compatible con la demanda energética de acuerdo a la reglamentación vigente, nos ha obligado a desarrollar una metodología analítica que esté adecuada a las normas internacionales vigentes para la determinación de gases ácidos (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) en el GN<sup>[2,3]</sup>. En el Perú, el Reglamento de Distribución de GN por Red de Ductos indica que el GN: **“No contendrá dióxido de carbono en más de 2% de su volumen y no contendrá más de tres miligramos por metro cúbico (3 mg/m<sup>3</sup>) de sulfuro de hidrógeno”**<sup>[4]</sup>. En la actualidad, por carecer nuestro país de laboratorios especializados para el análisis de gases ácidos, las muestras son enviadas al extranjero, generando retrasos en la entrega de resultados, incremento de costos y demora en la toma de decisiones. Una técnica analítica como la cromatografía de gases<sup>[5]</sup> se constituye en una herramienta adecuada para la determinación de la concentración de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el GN, ya que nos permite separar los componentes térmicamente estables y más fáciles de volatilizar. La separación se produce cuando el GN se desplaza, junto con el helio (fase móvil)<sup>[6,7]</sup>, a través de una columna cromatográfica (fase estacionaria), con la que no interactúa químicamente y, como consecuencia de la diferencia de movilidades, los componentes de la muestra se separan en bandas que pueden ser identificadas cualitativamente y/o determinadas cuantitativamente, con la ayuda de detectores específicos, como el de conductividad térmica (TCD), para el CO<sub>2</sub>, y el de quimioluminiscencia (SCD), para H<sub>2</sub>S<sup>[8]</sup>.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### Muestreo de gas natural

Es uno de los procedimientos más importantes que se realiza para el aseguramiento

metrológico y la correcta medición de sus propiedades. Para ello se toma una cantidad representativa de fluido, a partir de una corriente de GN que va pasando por el gasoducto y está orientado al análisis posterior mediante GC. La determinación de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en el GN, mediante GC, requiere de una buena toma de muestra y con las mismas características de la fuente de muestreo. Esto y un cromatógrafo de gases, adecuadamente calibrado y verificado, constituyen casi el 50% del resultado final.



Figura 1. Instalación del punto de muestreo de GN.

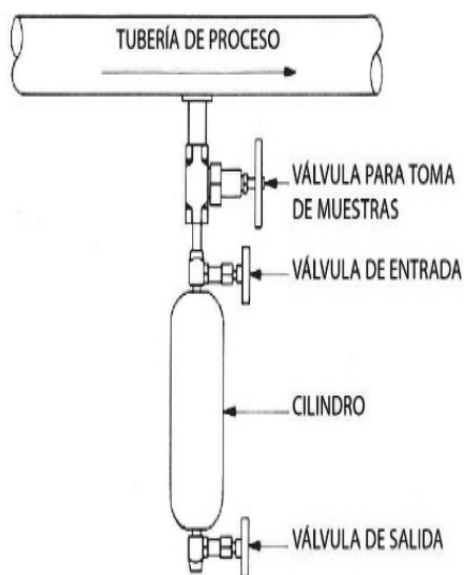


Figura 2. Diagrama de muestreo *in situ*.

## Desarrollo del análisis cromatográfico

La cromatografía gas-sólido es utilizada en el análisis del GN y como primer paso se realizaron las **pruebas de ruido**. Los ensayos permiten evaluar la respuesta del equipo debido a posibles interferencias por condiciones externas, como vibraciones, ruido, contaminación y fugas. Todo ello hace posible identificar la respuesta de los detectores, en ausencia de la muestra, y establecer una línea base para el programa de mantenimiento del equipo, con respecto a la señal de salida.

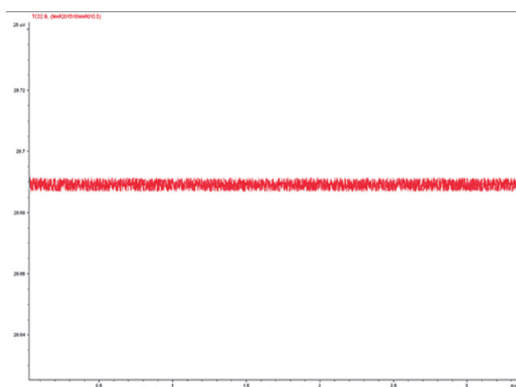


Figura 3. Registro de la línea base del detector TCD.

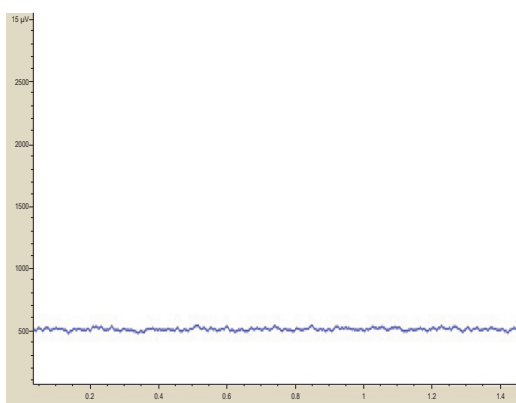


Figura 4. Registro de la línea base del detector SCD.

## Determinación del intervalo de trabajo

Los gases patrón considerados fueron de composición similar a la de nuestro GN. Para definir el rango de concentraciones de trabajo, se consideraron factores como los intervalos que abarcan las concentraciones

más frecuentes que presenta el GN en nuestro país. Así mismo, se analizaron datos sobre la composición de los diferentes gases ácidos, provenientes de las distintas zonas del Perú.

Tabla 1. Concentración de patrones de gases ácidos para el control del intervalo de trabajo.

Componente	Mínimo	Máximo
CO <sub>2</sub> (%mol)	0.20	0.30
H <sub>2</sub> S (ppm)	0.1	2.0

## Análisis de material certificado de referencia o gas patrón

La relación entre la concentración del gas patrón y la respuesta del instrumento por cada componente en particular es el factor de respuesta del instrumento y se obtiene al verificar la calibración del cromatógrafo con un gas de referencia. La obtención de cromatogramas uniformes y comparables fue lograda al proporcionar las condiciones óptimas de operación, como el nivel del ruido al mínimo y una línea base estable, los cuales equilibran y estabilizan el sistema (Tablas 2 y 3).

Tabla 2. Condiciones analíticas para el CO<sub>2</sub> en GN

Inyección	Flujo	40 mL/min			
	Presión	9.40 psi			
	Temperatura	200 °C			
	Inyección	Split 5:1			
Detector TCD	Heater	220 °C			
	Flujo	20 mL/min			
Horno	Rampa de Horno	°C/min	°C	Hold min	Tiempo
	inicial		50.00	6.00	6.00
	Rampa 1	20.00	180.00	5.00	18.50
	Post Run		200.00	3.00	21.500

Tabla 3. Condiciones analíticas para el H<sub>2</sub>S en GN.

Inyección	Flujo	20 mL/min			
	Presión	12.5 psi			
	Temperatura	150 °C			
	Inyección	Splitless			
Detector SCD	Heater	150 °C			
	Rampa de horno	°C/min	°C	Hold min	Tiempo
Horno	inicial		30.00	1.50	1.50
	Rampa 1	15.00	200.00	5.00	17.80
	Post run		200.00	3.00	20.800

Luego de dejar purgar cada gas patrón, durante 5 minutos, se verifica que el burbujeo sea uniforme y alcance una presión de 10 psi, y se procede a la inyección de gas patrón.

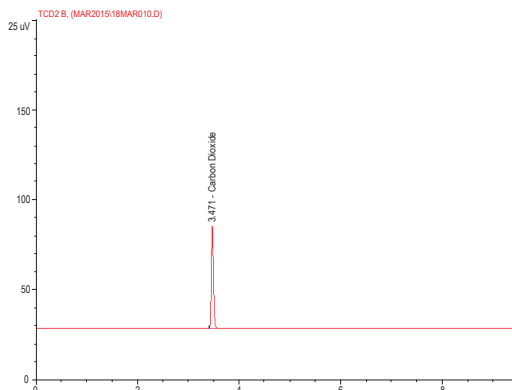


Figura 5. Cromatograma del gas patrón para el CO<sub>2</sub>.

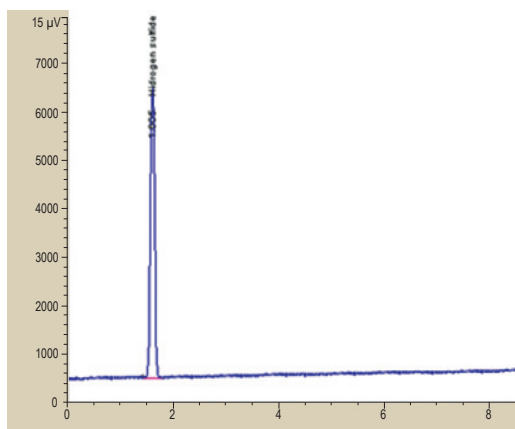


Figura 6. Cromatograma del gas patrón para el H<sub>2</sub>S.

### Análisis de muestra

Antes de la inyección al GC, se verifica el suministro de gases: Helio es el gas por-

tador; el nitrógeno actúa aperturando las válvulas de inyección; el hidrógeno y el aire sintético sirven para el funcionamiento del detector. Luego se programa el método, con las condiciones previamente establecidas para dicho análisis.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Selectividad

Las corridas de cada analito, por separado, permitieron evaluar la selectividad al establecer los tiempos de retención y la presencia de posibles interferencias.

Tabla 4. Tiempos de retención experimentales.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Sulfuro de hidrógeno (Muestra)	1.615
Dióxido de carbono (Muestra)	3.569

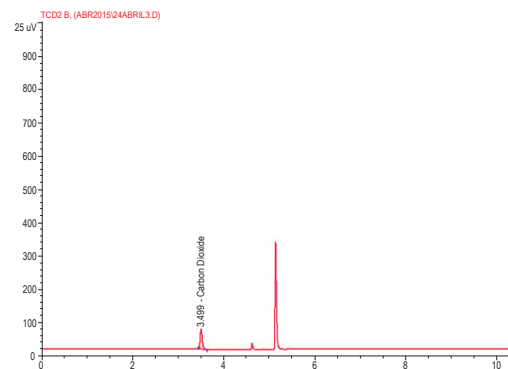


Figura 7. Cromatograma obtenido para identificar CO<sub>2</sub> en el GN.

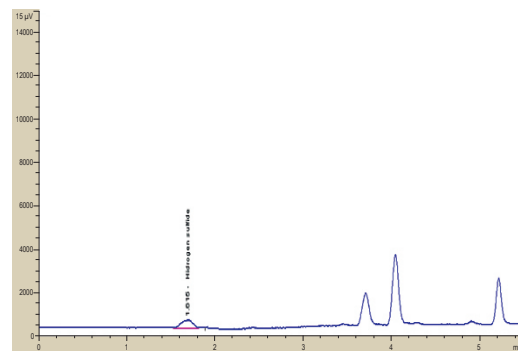


Figura 8. Cromatograma obtenido para identificar H<sub>2</sub>S en el GN.

Los resultados obtenidos nos indican una buena separación de las sustancias en la matriz de GN, sin presentar solapamientos o alguna interferencia.

### Linealidad

En las Figuras 9 y 10 se muestran las curvas de calibración obtenidas en función del área total de los picos, frente a la concentración del gas patrón. Esta corresponde a una línea recta cuya ecuación para el CO<sub>2</sub> es:  $y = 646.9x + 1.961$  y para el H<sub>2</sub>S es  $y = 39939x - 352.14$ . El coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) es 0.9983 y 0.9998, para el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, respectivamente. Esto nos indica que existe una fuerte correlación entre el área y la concentración del analito.

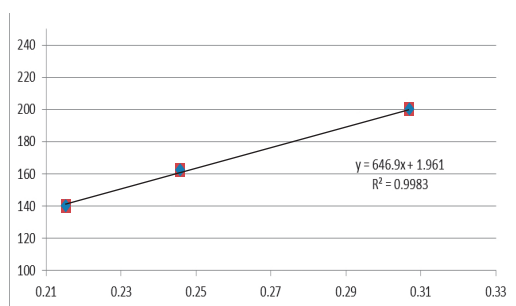


Figura 9. Curva de calibración de CO<sub>2</sub>.

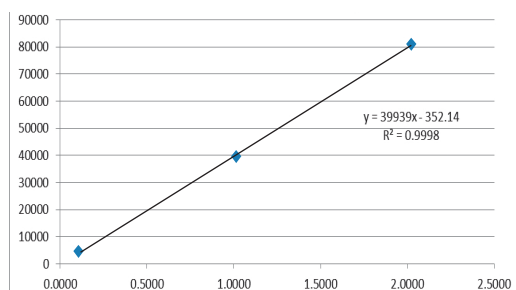


Figura 10. Curva de calibración de H<sub>2</sub>S.

El criterio de aceptación indica que la recta es lineal cuando  $t_{exp}$  es mayor que  $t_{tabla}$ .

Tabla 5. Criterios estadísticos para evaluar la linealidad de la metodología analítica.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
$t_{exp}$	34.25597	99.985
$t_{tabla}$	2.1318	2.1318
$t_{exp} > t_{tabla}$	SI	SI

De los resultados anteriores puede señalarse que existe una correlación lineal en la metodología analítica.

### Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

Su determinación experimental se basó en lo recomendado por IUPAC<sup>[9]</sup>. Para el cálculo del LD, en unidades de concentración, el valor de K es 3 y se aplica la relación:

$$LD = (Y_{bl} + 3S_{bl}) / b$$

El valor de K, para el cálculo del LC, es 10 y la concentración mínima de analito, nivel aceptable de precisión y exactitud, se obtiene aplicando la fórmula:

$$LC = (Y_{bl} + 10S_{bl}) / b$$

Tabla 6. Valores de los límites de detección y cuantificación para cada uno de los analitos.

	LD	LC
CO <sub>2</sub> % mol	0.0050	0.0096
H <sub>2</sub> S ppm	0.0039	0.0091

### Precisión

La caracterización de la precisión se realizó en condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad. Esta fue establecida según la diferencia entre el promedio de las corridas, respecto de los valores del gas de contraste, y la “repetibilidad” para cada

corrida consideró la diferencia entre las concentraciones de cada componente. Las tolerancias para el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S se ajustan a la norma ASTM<sup>[10,11]</sup>.

Los valores de repetibilidad, de cada punto de la curva de calibración y de la muestra, deberán estar por debajo del límite establecido.

En las siguientes tablas se aprecia que los valores de la desviación estándar relativa, para todos los componentes, son menores de 1%. Estos son considerados aceptables y se mantuvieron estables en todos los ensayos, siendo la principal causa de variabilidad el sistema de inyección.

Tabla 8. Valores de repetitividad de la muestra de GN.

	CO <sub>2</sub>	
	Tiempo de retención	Concentración % Mol
	3.566	0.257175
	3.58	0.258797
	3.574	0.256815
	3.549	0.2536
	3.576	0.2555
	3.5692	0.260867
	3.562	0.25956
	3.572	0.25612
	3.568	0.25516
	3.57	0.25702
Promedio	3.56862	0.2570614
SD	0.0086	0.0022
RSD	0.2404	0.8477

	H <sub>2</sub> S		
	Tiempo de retención	Concentración ppm	Concentración mg/m <sup>3</sup>
	1.622	0.0164382	0.0228491
	1.6259	0.0165457	0.0229985
	1.61023	0.0164962	0.0229298
	1.61569	0.0164549	0.0228723
	1.61896	0.0167850	0.0233312
	1.62059	0.0167124	0.0232302
	1.61863	0.0166198	0.0231015
	1.62345	0.0166023	0.0230772
	1.61496	0.0166890	0.0231977
	1.61678	0.0167014	0.0232149
Promedio	1.618719	0.016604493	0.023080245
SD	0.0046	0.0001	0.0002
RSD	0.2819	0.7132	0.7132

#### IV. CONCLUSIONES

- Detectores de conductividad térmica y de quimioluminiscencia, usados para identificar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S mediante GC, proporcionan resultados confiables y reproducibles, muy útiles en el control de calidad del GN.
- Los valores de la precisión, útiles para conocer la concentración de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el GN, permiten evaluar su calidad en el Perú.
- El límite de detección y de cuantificación obtenidos para el CO<sub>2</sub> fueron de 0.0050% mol y de 0.0096% mol; mientras que los reportados para el H<sub>2</sub>S fueron 0.0039 ppm y 0.0091 ppm, respectivamente.
- Los resultados de la media están por debajo de los límites estipulados en el Reglamento de Distribución de GN por Red de Ductos: reportan valores de 2.5706 x 10<sup>-1</sup> % mol para el CO<sub>2</sub> y de 2.308 x 10<sup>-2</sup> mg / m<sup>3</sup> para el H<sub>2</sub>S.
- Con los valores de R, muy próximos a 1, y el de la prueba t-student obtenido, se concluye que, además de ser muy buena, la linealidad del método, los valores obtenidos en la estandarización del método son confiables y repetibles.
- La presión de inyección, para los patrones y la muestra, es de 10 psi y el área de pico es directamente proporcional a la concentración a dicha presión.
- La desviación estándar relativa experimental (%RSD), de todos los componentes analizados en la muestra, son menores de 1% y los tiempos de retención, tanto de las sustancias individuales como en mezcla, muestran una excelente repetitividad.

#### V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Osinergmin. Regulación del gas Natural en el Perú: Estado del arte al 2008: Lima, 2008; pp 5.

- [2] Vivas D. Implementación de herramientas que permitan el Aseguramiento metrológico asociado a técnicas de muestreo, análisis y cálculo de propiedades del gas natural en la corporación CDT de GAS. Tesis de Grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2009.
- [3] Castro L. Aseguramiento de la Calidad en las Mediciones de Composición de Gas Natural. Tesis de Maestría. Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Argentina, 2011.
- [4] Ministerio de Energía y Minas. Reglamento de distribución de gas natural por red de ductos; Artículo 49°.
- [5] Pure & Appl, Chem., Vol. 65, No. 4; pp 819-872, 1993.
- [6] Espinoza F. Adecuación del cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL ubicado en el laboratorio de análisis físico químico del centro de investigaciones y desarrollo en salud (censalud). Tesis de grado. Universidad de El Salvador, San Salvador, 2012.
- [7] Rodrigues C. Validação de metodologia analítica para a determinação da composição química do gás natural por cromatografia em fase gasosa aliada à estimativa dos parâmetros de precisão através de comparação laboratorial. Tesis de Postgrado. Universidad de Federal do Rio de Janeiro, Río de Janeiro, 2011.
- [8] Pham H.; Janssen H.; Cramers C. Evaluation of the Performance of Various Universal and Selective Detectors for Sulfur Determination in Natural Gas. Journal of High Resolution Chromatography. Netherlands, 1995; Volume. 18. pp 333-341.
- [9] Long G. L; Winefordner J. D. Report Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. Analytical Chemistry, 55(7); pp 712-724, 1983.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. ASTM D 1945 – 03, West Conshohocken, PA, 2001.
- [11] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence. ASTM D5504 – 12, West Conshohocken, PA, 2012.