

Revisión de los Métodos para
la Producción de Materiales de
Referencia Gaseosos Requeridos
en Analizadores de Gas

PÁGINA 18

**EVALUACIÓN DE
LA TRANSICIÓN DE
EXCEL A C#
COMO HERRAMIENTA
COMPUTACIONAL
IMPLEMENTADA PARA
LA ESTIMACIÓN DE LA
INCERTIDUMBRE DE
MEDICIÓN DEL
VOLUMEN DE GAS**

PÁGINA 6



EDITOR

GENERAL :

CARLOS EDUARDO GARCÍA
SÁNCHEZ, Ph.D.

Líder Investigación
y Relacionamento Externo

COMITÉ EDITORIAL :

HENRY ABRIL BLANCO
Director - CDT de Gas

JOSE AUGUSTO FUENTES
M.Sc.
Gestor Técnico - CDT de Gas

LUIS EDUARDO GARCÍA
SÁNCHEZ
Gerente Inline Fluid Systems

ARLEX CHAVES GUERRERO,
Ph.D.
Docente e Investigador - Universidad
Industrial de Santander

JUAN MANUEL ORTIZ
AFANADOR
Gerente - Polygon Energy

DIONISIO ANTONIO LAVERDE
CATAÑO, Ph.D.
Docente e Investigador - Universidad
Industrial de Santander

DISEÑADOR :

LEONARDO MANZANO
PAREDES
Diseñador

CONTENIDO MET&FLU

CIENCIA - TECNOLOGÍA - INNOVACIÓN

DESARROLLO TECNOLÓGICO

- 6** Evaluación de la Transición de Excel a C# como Herramienta Computacional Implementada para la Estimación de la Incertidumbre de Medición del Volumen de Gas

REVISIÓN

- 18** Revisión de los Métodos para la Producción de Materiales de Referencia Gaseosos Requeridos en Analizadores de Gas

EDITORIAL

RETRASOS EN EL DESARROLLO DEL HIDRÓGENO RENOVABLE EN COLOMBIA

Colombia es un país que ha estado participando activamente de las iniciativas internacionales orientadas a la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), adquiriendo compromisos de reducción de emisiones y creando documentos de política pública, incluso leyes y decretos, orientados al cumplimiento de esos compromisos. Una parte importante de tales compromisos está relacionada con la transición energética, que consiste en la sustitución de fuentes de energía fósiles (carbón, petróleo y gas natural) por otras renovables. En la transición energética visualizada a nivel mundial, el hidrógeno juega un papel importante. El hidrógeno puede producirse por electrólisis del agua a partir de energía eléctrica generada con fuentes no convencionales de energía renovable (FNCR), y puede servir como medio de almacenamiento de dicha energía considerando que recursos como el sol y el viento no están disponibles de manera estable a lo largo del día. Además, el hidrógeno sirve como combustible, como reactivo o como materia prima para combustibles en aplicaciones que no son fácilmente convertibles a energía eléctrica, como la aviación.

El Plan Energético Nacional 2020-2050 (PEN 2020-2050) ilustra la importancia prevista del hidrógeno. El desarrollo de una industria nacional de hidrógeno verde contribuiría al alcance de varios de los objetivos del PEN 2020-2050, prin-

cialmente a "diversificar la matriz energética" y "propender por un sistema energético de bajas emisiones de GEI". Para el primero de los anteriores objetivos, la visión 2050 que plantea el documento es que las fuentes no convencionales de energía tengan una participación de entre 10 % y 20 % en la oferta de energía primaria (partiendo de un 3.1 % en 2019); mientras que para el segundo establece una estabilización o reducción de las emisiones de CO₂ respecto del valor en 2019. El PEN 2020-2050 plantea 4 posibles escenarios para realizar la prospección: "actualización", "modernización", "inflexión" y "disrupción". En el último de los anteriores escenarios (que es el único con que se logra disminuir el nivel de emisiones de GEI respecto de 2019), se contempla el ingreso del hidrógeno en la matriz energética, el cual llega a representar en 2050 el 11 % de la oferta energética. Algo interesante de estos escenarios es que todos consideran que en 2050 se seguirán utilizando combustibles fósiles; en el escenario "disrupción" se pasa de un 70 % de la oferta energética compuesta por combustibles fósiles en 2019, a un 55 % en 2050.

Posteriormente, Colombia continuó con la prospección tendiente a la producción de hidrógeno renovable y su papel dentro de la transición energética. En 2021 se publicó la Hoja de Ruta del Hidrógeno en Colombia, que plantea la posibilidad de que el país pueda ser incluso expor-

tador de hidrógeno, dado que Colombia está en capacidad de producir hidrógeno verde a precios competitivos aprovechando su potencial para las FNCER, principalmente eólica y solar. En la Hoja de Ruta se plantean como metas, entre otras, que para 2030 haya una capacidad instalada de electrólisis para producir hidrógeno de entre 1 GW y 3 GW (lo que requiere entre 1.5 GW y 4 GW de FNCER), y que el precio del hidrógeno verde sea disminuido hasta 1.7 USD/kg. También se mencionan como metas, entre muchas otras, que haya más de 1500 vehículos ligeros y más de 1000 pesados de celda de combustible, y más de 50 hidrogeneras instaladas.

Mientras en 2022 una recolección de datos de la Asociación Colombiana de Hidrógeno indicó que había 28 proyectos de hidrógeno en desarrollo en Colombia, información de octubre de 2023, presentada en el Green Hydrogen Summit Chile LAC 2023, muestra que los proyectos de hidrógeno más próximos a entrar en operación son los siguientes:

- Proyecto Protium de la empresa Hevolución, para producción de hidrógeno por electrólisis (1 ton/d) y amoniaco, en fase de comisionamiento.
- Dos proyectos de producción de hidrógeno por electrólisis, llamados Halo y Aura, de Ecopetrol, cada uno con capacidad de producción de 23.8 ton/d de hidrógeno, previstos para entrar en operación en 2026.
- Proyecto de transporte público masivo con hidrógeno en Bogotá, que incluye producción de hidrógeno por electrólisis para movilizar un bus con capacidad de 50 pasajeros integrado a Transmilenio, y el respectivo bus.

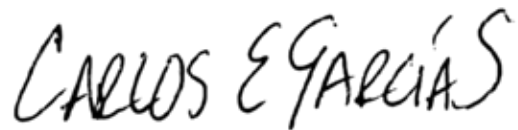
Ya pasó etapas de pruebas, pero información de prensa indica que no hay acuerdo con Transmilenio para su operación oficial.

- Producción, transporte, almacenamiento, comercialización y exportación de hidrógeno y derivados, de TGI, con capacidad de electrólisis de 2.14 GW. Aunque se anuncia que su inicio de operación será en 2025, está en etapa de factibilidad.

Considerando los objetivos de producción de hidrógeno para 2030, se esperaría una mayor cantidad de proyectos en ejecución. Este flujo más bajo de lo previsto de proyectos también guarda relación con otro hecho importante, y es que alrededor del 65 % de los proyectos de FNCER programados para entrar en 2024 presentan retrasos. Adicionalmente, en 2023 ya dos proyectos de FNCER fueron suspendidos por decisión de sus respectivos ejecutores. Uno de los ejemplos representativos de los retrasos en los proyectos es el caso de Colectora, que es un proyecto de transmisión de energía eléctrica diseñado para transportar la energía eléctrica producida por FNCER en el Caribe. El proyecto estaba inicialmente previsto para ser entregado en noviembre de 2022, pero a principios de 2024 se ha dicho que entrará en operación en el segundo semestre de 2025, y los retrasos se han debido a la cantidad de comunidades que debían incluirse en la etapa de consulta previa y la negociación con ellas. En general, el principal motivo de los retrasos de los proyectos es dicha etapa de consulta previa. En cuanto a la penetración del hidrógeno como combustible vehicular, son consideraciones económicas las que llevan a pensar en que no se lograrán las metas plan-

teadas. Los autos eléctricos tienen actualmente ventaja frente a los de hidrógeno dentro de la transición energética, debido a sus menores costos y a la existencia de una infraestructura de distribución de energía eléctrica, que no existe para el hidrógeno; y ni siquiera los autos eléctricos han incrementado su participación en el mercado en la medida que se esperaba.

A pesar de las intenciones y los planes prospectivos para el desarrollo de la industria de hidrógeno en Colombia, la materialización de los planes se está incumpliendo, y el país está perdiendo una gran oportunidad para estar entre los países pioneros en la producción de hidrógeno renovable para la transición energética.



CARLOS EDUARDO GARCIA SANCHEZ

Editor General

Revista Met&Flu

Referencias

1. El Tiempo. 2024. Primer bus a base de hidrógeno verde podría empezar a operar en Bogotá: así funciona. <https://www.eltiempo.com/bogota/primer-bus-a-base-de-hidrogeno-verde-empezara-a-operar-en-bogota-asi-funciona-3322636>
2. I-deals, Instituto de Investigación Tecnológica, Montoya & Asociados. 2021. Hoja de ruta del hidrógeno en Colombia. República de Colombia - Ministerio de Minas y Energía, Bogotá, 2021.
3. República de Colombia - Ministerio de Minas y Energía, Unidad de Planeación Minero-Energética. 2020. Plan Energético Nacional 2020-2050 - La transformación energética que habilita el desarrollo sostenible.
4. Periódico La República. 2024-02-28. Hay 28 proyectos de hidrógeno en desarrollo y existe potencial para su exportación. <https://www.larepublica.co/especiales/hidrogeno-en-el-radar-de-colombia/cuales-proyectos-de-generacion-de-hidrogeno-hay-en-colombia-3809906>
5. Periódico El Nuevo Siglo. 2024-02-02. 65% de proyectos para energía renovable en el país tiene retrasos. <https://www.elnuevosiglo.com.co/nacion/65-de-proyectos-para-energia-renovable-en-el-pais-tienen-retrasos>

Evaluación de la transición de Excel a C# como herramienta computacional implementada para la estimación de la incertidumbre de medición del volumen de gas

Assessment of the transition from Excel to C# as a computational tool implemented for the estimation of measurement uncertainty of gas volume

Brisa Alejandra Silva Acosta ^{1 2 *}

¹ Universidad Industrial de Santander, Carrera 27 # 9 Bucaramanga, Santander, Colombia.

² Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, Parque Tecnológico UIS Guatiguará, km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Colombia.

* Correo electrónico: bsacosta00@gmail.com

Resumen/ Abstract

La metrología es la ciencia de las mediciones y sus aplicaciones [1]. La estimación de la incertidumbre de medida y su documentación ha adquirido cada vez más influencia en la ciencia, industria y normativa aplicada por entes gubernamentales, la incertidumbre reporta el nivel de duda sobre una medición, de manera que una incertidumbre baja aumenta la credibilidad del ente que lo reporta. Con el objetivo de evaluar nuevas herramientas que permitan estimar la incertidumbre de forma más precisa, eficiente y confiable, se desarrolló un proyecto en la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas en el que se actualizó el diseño de un modelo de estimación de incertidumbre realizado en Excel, mediante la transición al lenguaje de programación C#. La herramienta computacional está enfocada en la estimación de la incertidumbre de medición del volumen de gas por día en condiciones base de gas natural, utilizando la tecnología placa de orificio e implementando la metodología GUM para el proceso de cálculo basado en la normativa ISO 5167-2, el reporte AGA 3 y las bases de datos de la corporación. El código programado en C# se ejecuta en la plataforma .NET, motivo por el que tiene la capacidad de operar con diversos lenguajes de programación, también se utiliza para la creación de aplicaciones de escritorio, y permite una adecuada trazabilidad de la metrología realizada por la empresa y sus actualizaciones.

Metrology is the science of measurements and their applications [1]. The estimation of measurement uncertainty and its documentation has gained increasing influence in science, industry, and regulatory standards set by governmental entities. Uncertainty quantifies the level of doubt associated with a measurement, whereby lower uncertainty enhances the credibility of the reporting entity. With the aim of evaluating tools that enable a more precise, efficient, and reliable estimation of uncertainty, a project was developed at the Corporación de Desarrollo Tecnológico del Gas. In this project, the design of an uncertainty estimation model previously implemented in Excel was updated by transitioning to the C# programming language. The computational tool focuses on estimating the measurement uncertainty of daily gas volume under natural gas base conditions, using orifice plate technology and implementing the GUM methodology based on ISO 5167-2 standard, AGA 3 reporting, and the corporation's databases. The C# code runs on the .NET platform, which allows it to work with various programming languages and is also used for creating desktop applications. Additionally, it ensures proper traceability of the metrology conducted by the company and its updates.

Palabras clave: Microsoft Excel, C#, estimación de incertidumbre, método GUM, placa de orificio.

1. Introducción

La Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (CDT de Gas) se enfoca en el sector gas e implementa la metrología de fluidos mediante el desarrollo de proyectos de investigación, el diseño de tecnología propia y la elaboración de actividades de transferencia, con el fin de participar en la transición energética y la inmersión en la cuarta revolución industrial.

El proyecto evalúa la viabilidad de realizar una transición del programa Excel a C# para lograr la estimación de la incertidumbre asociada a sistemas de medición de volumen de gas natural que utilizan la tecnología placa de orificio, realizado en el área de Desarrollo Tecnológico e Innovación en conjunto con el Grupo de Investigación en Fluidos y Energía (GIFE) perteneciente al CDT de Gas.

Estas herramientas computacionales ofrecen a las industrias del sector Oil&Gas la posibilidad de llevar a cabo un control más riguroso en los métodos implementados de medición para sus operaciones de producción y/o transporte de hidrocarburos, a la vez que permite el cumplimiento de la Resolución 4 0236 de 2022 del Ministerio de Minas y Energía emitida para reglamentar la medición del volumen y la determinación de la calidad de los hidrocarburos producidos en Colombia, con el objetivo final de asegurar la correcta liquidación de las regalías y contraprestaciones económicas a favor del estado [1].

El modelo diseñado en Microsoft Excel no logró obtener una adecuada trazabilidad y seguridad del proceso de cálculo. Con el fin de solucionar los obstáculos que se presentaron, se realizó una evaluación de los efectos que se obtienen al actualizar la metodología de desarrollo mediante la implementación y validación del lenguaje de programación de alto nivel C#. Esta herramienta hace posible tener una base de datos de información que proporcione históricos, reduzca la cantidad de información ingresada por el usua-

rio y permita crear aplicaciones de escritorio, logrando incrementar la productividad, calidad y agilidad en la ejecución y toma de decisiones que deba realizar la empresa.

2. Metodología

2.1. Modelo de estimación de incertidumbre

El modelo de estimación de incertidumbre se compone por tres tipos de variables: mensurando, magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad. El mensurando define la magnitud que se busca cuantificar, las magnitudes de entrada son aquellas variables de las cuales depende el mensurando, y las fuentes de variabilidad representan las posibles causas que pueden generar variaciones en el valor medido de las magnitudes de entrada.

Las fuentes de incertidumbre consideran diferentes factores que pueden generar incertidumbre en la medición, por ejemplo: actividades de calibración, verificación o medición en campo, factores intrínsecos o reportados por el fabricante que pueden generar dispersión en la medición, y fuentes de distorsión causadas por el entorno donde se realiza el proceso [2].

2.2. Método GUM

El método GUM aprovecha simplificaciones para poder aproximar la distribución de probabilidad del mensurando mediante una representación del modelo de medición por series de Taylor y el teorema del límite central. Funciona adecuadamente en problemas donde la linealización es una buena alternativa de representación del modelo, y donde no hay fuentes de variabilidad con distribuciones diferentes a la normal que dominen el aporte a la incertidumbre total del mensurando. La incertidumbre $u_c(y)$ del mensurando Y representa la desviación estándar de la distribución de probabilidad del resultado de medición y se estima a partir de las incertidumbre $u(x_i)$ de las magnitudes de entrada X_i y del modelo de medición $f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ con la siguiente expresión [2]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (\text{Ec.1})$$

A las derivadas parciales se les conoce como coeficientes de sensibilidad. Representan la tasa de cambio del mensurando respecto a un cambio unitario en la magnitud de entrada y se tiene la opción de resolverlas de forma analítica o numérica [2].

También se realiza la estimación de la incertidumbre estándar combinada del resultado de medición a partir de la incertidumbre estándar de cada una de las magnitudes de entrada en un modelo de medición [3]. El cálculo del aporte de cada magnitud de entrada se realiza mediante el coeficiente de sensibilidad, finalmente se combina con las demás variables para calcular la incertidumbre combinada del mensurando [4].

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (\text{Ec.2})$$

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}, u_i(y) \equiv |c_i| u(x_i) \quad (\text{Ec.3})$$

Donde c_i representa los coeficientes de sensibilidad y $u(x_i)$ las incertidumbres estándar de las magnitudes de entrada.

También se suele calcular la incertidumbre expandida y la incertidumbre relativa. La incertidumbre expandida (Ec.4) representa la mitad de la longitud de un intervalo de cobertura con un porcentaje de cobertura determinado. El intervalo de cobertura es un rango de valores en el que se establece un nivel de confianza determinado, indicando que es posible encontrar el valor del mensurando [2]. La incertidumbre relativa (Ec. 5) es el cociente entre la incertidumbre absoluta y

$$U = k * u_c(y) \quad (\text{Ec.4})$$

el valor de medición, informa la precisión de la medida y suele expresarse como porcentaje [5].

Donde k representa el factor de cobertura y depende de la distribución de probabilidad del resultado de medición.

$$u_r = \frac{u_c(y)}{y} \quad (\text{Ec.5})$$

GUM se puede implementar con términos de orden superior si el modelo de medición es considerablemente no lineal, al conservar más términos en la aproximación por serie de Taylor se pueden evitar resultados erróneos mediante la siguiente ecuación [4, p. 19]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}\right)^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i} * \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2} \right] u^2(x_i) u^2(x_j)} \quad (\text{Ec.6})$$

Cuando se desea tener en cuenta la posible correlación entre magnitudes de entrada se incluye el término de covarianza $u(x_i, x_j)$ estimada entre las magnitudes x_i y x_j mediante la siguiente ecuación [4, p. 21]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} * \frac{\partial f}{\partial x_j} \right] u(x_i, x_j)} \quad (\text{Ec.7})$$

La covarianza se puede calcular a partir de n pares independientes de observaciones simultáneas $x_{i,k}$ y $x_{j,k}$ de las magnitudes x_i y x_j con la siguiente expresión [4, p. 22]:

$$u(x_i, x_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j) \quad (\text{Ec.8})$$

2.3. Sistema de medición por placa de orificio

Los sistemas de medición con placa de orificio son un tipo de medidores de caudal por presión diferencial. La operación de esta herramienta se basa en producir una restricción en la corriente de flujo de tal forma que se genera un diferencial de presión a través de la restricción, existiendo una relación funcional entre el diferencial de presión y el caudal [6, p. 1].

El diseño más básico del sistema de medición que implementa la tecnología placa de orificio se compone por los equipos del elemento primario: placa de orificio, porta – placas y tubo de medición.

- Placa de orificio: lámina delgada y plana que presenta un orificio circular concéntrico con borde recto y afilado. Esta sección se ubica en forma concéntrica y perpendicular a la corriente del fluido [6, pp. 10-11].
- Porta – Placas: es un accesorio conformado por un par de bridas, tomas de presión radiales al cuerpo y pernos para sujeción. Su función se basa en posicionar adecuadamente la placa y medir, mediante las tomas de presión, el diferencial de presión entre las posiciones aguas arriba y aguas abajo de la placa [6, p. 15].
- Tubo de medición: representa la longitud en secciones de tubería recta, incluyendo los segmentos aguas arriba y aguas abajo de la placa de orificio [6, p. 16].

2.4. Normativa utilizada para evaluar los sistemas que implementan placa de orificio

Las normas utilizadas para evaluar los sistemas de medición que implementan placa de orificio son API MPMS 14.3 y el reporte AGA 3. El reporte AGA 3 se divide en cuatro partes principales, la primera abarca las ecuaciones básicas y la in-

certidumbre establecida para cuantificar el caudal volumétrico mediante la tecnología de placa de orificio; la segunda parte provee las especificaciones y requisitos de instalación; la tercera parte es una guía para que el usuario aplique el cálculo de caudal de gas natural empleando placas de orificio; y la cuarta parte contiene los fundamentos y la metodología para calcular el coeficiente de descarga [7].

La norma se aplica para placas de orificio concéntricas, de borde recto y con tomas de presión sobre las bridas. También requiere del uso de fluidos en estado estacionario considerados limpios, monofásicos, homogéneos y newtonianos, con Reynolds de tubería mayores o iguales a 4000 [7].

Otra norma importante es la ISO 5167-2, titulada "Medición del flujo de fluidos mediante dispositivos diferenciales de presión insertados en conductos circulares de sección transversal que funcionan a pleno rendimiento", específicamente la parte 2 que abarca las placas de orificio. La ISO 5167-2 presenta la geometría, las condiciones de instalación y el funcionamiento de las placas de orificio que se introducen en un conducto con el fin de determinar el caudal de fluido [8].

Se aplica la norma ISO 5167-2 a flujos que permanecen subsónicos en toda la sección de medición y que se pueden considerar monofásicos. No se puede aplicar a la medición de flujos pulsantes ni con Reynolds inferiores a 5000, y no cubre el uso de placas de orificio en tamaños de tubería inferiores a 50 mm o superiores a 1000 mm [8].

3. Resultados

3.1. Modelo de estimación de incertidumbre para la medición de volumen de gas natural implementando la tecnología placa de orificio

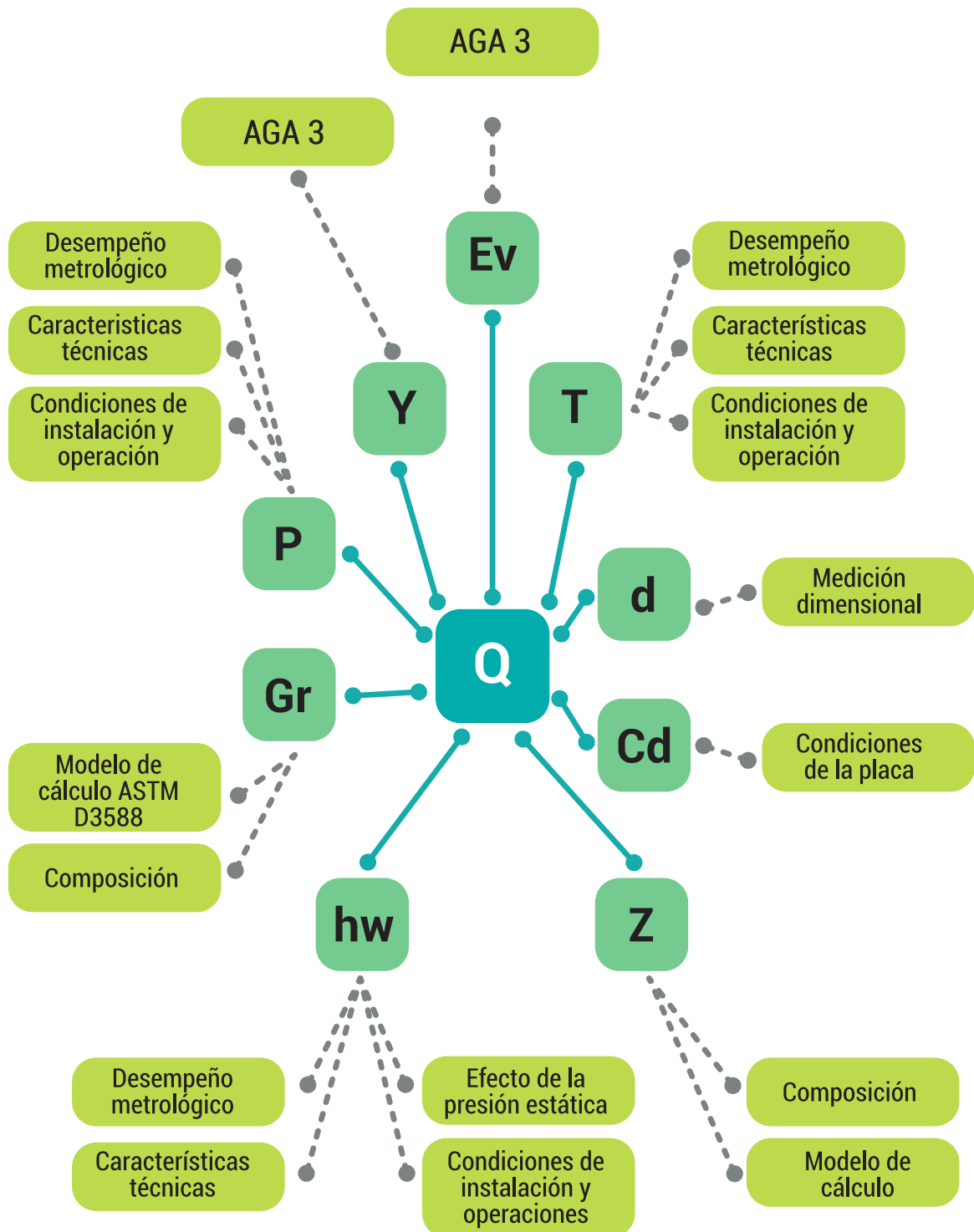


Figura 1. Fuentes de variabilidad y magnitudes de entrada del modelo de estimación de incertidumbre

| | Presión |
|---|---|
| Desempeño metrológico | Calibración del transmisor Desviación por carencia de ajuste Presión atmosférica |
| Características técnicas | Estabilidad del transmisor Efectos de interferencia radio frecuencia Efectos de temperatura ambiente Efectos de vibración en el transmisor de presión Efectos de suministro de energía en el transmisor de presión |
| Condiciones de instalación y operación | Longitud y trazados de la línea manométrica Condensados en la línea de presión Variación de la presión del fluido Técnica de promediación de presión |
| | Temperatura |
| Desempeño metrológico | Calibración del sensor/transmisor Desviación por carencia de ajuste |
| Características técnicas | Estabilidad en el tiempo del transmisor de temperatura Efectos de radio frecuencia en el transmisor de temperatura Efecto de temperatura ambiente Efectos de vibración en el transmisor de temperatura Efectos de suministro de energía en el transmisor de temperatura |
| Condiciones de instalación y operación | Estabilidad del sensor de temperatura Variación de la temperatura del fluido Técnica de promediación de temperatura Efectos de instalación (termo pozo) |
| | Diferencial de presión |
| Desempeño metrológico | Calibración del transmisor Desviación por carencia de ajuste Presión atmosférica |
| Características técnicas | Estabilidad del transmisor Efectos de interferencia radio frecuencia Efectos de temperatura ambiente Efectos de vibración en el transmisor de presión Efectos de suministro de energía en el transmisor de presión Efecto de la presión estática |
| Condiciones de instalación y operación | Longitud y trazados de la línea manométrica Condensados en la línea de presión Variación de la presión del fluido Técnica de promediación de presión |

Tabla 1. Fuentes de variabilidad para la presión, temperatura y diferencial de presión

Para este caso el mensurando es el volumen de gas por día en condiciones base. El siguiente modelo matemático basado en la norma AGA 3.1 permite determinar el caudal cuando se utiliza la tecnología placa de orificio e identificar las magnitudes de entrada. La ecuación se reporta en condiciones estándar como condiciones base de referencia para la gravedad específica del gas real e incorpora 14.65 psi y 60 °F en su constante numérica [7, p. 6].

$$V_b = 24 * 7751,709 * C_d(FT) * E_v * Y * d^2 \sqrt{\frac{P_f * Z_b * h_w}{G_r * Z_f * T_f}} \quad (\text{Ec.9})$$

Donde V_b es el volumen de gas por día en condiciones base, $C_d(FT)$ es el coeficiente de descarga, E_v es el factor de velocidad de aproximación, Y es el factor de expansión, d es el diámetro del orificio de la placa calculado a la temperatura de flujo, P_f es la presión del flujo, Z_b es la compresibilidad a condiciones base, h_w es la presión diferencial del orificio, G_r es la gravedad específica del gas real, Z_f es la compresibilidad en las con-

diciones de flujo y T_f es la temperatura de flujo.

3.2. Fuentes de variabilidad asociados al modelo de estimación de incertidumbre

En la Figura 1 se observa un diagrama de árbol con la estructura del modelo de estimación de incertidumbre. Iniciando de lo general (Fuentes de variabilidad) a lo más específico (mensurando).

A continuación en las Tablas 1 y 2 se detallan las fuentes de variabilidad correspondientes a las magnitudes de entrada: presión (P_f), temperatura (T_f), diferencial de presión (h_w) y el coeficiente de descarga (C_d).

Las fuentes de variabilidad del coeficiente de descarga se basaron en el artículo titulado "The calculation of the uncertainty of the orifice-plate discharge coefficient" que presenta el cálculo de la incertidumbre del coeficiente de descarga a partir de la norma ISO 5167-2, y reporta la incertidumbre que generan las condiciones de la placa sobre esta variable [9]. Las fuentes de variabilidad que exponen en el artículo son las siguientes:

| Coeficiente de descarga | |
|-------------------------|---|
| Condiciones de la placa | Incertidumbre de base para calcular la rugosidad de la tubería y la nitidez del borde |
| | Rugosidad de la tubería |
| | Efectos de instalación |
| | Filo de la placa |
| | Flexión de placas en la fabricación |
| | Flexión de placas debido a la presión diferencial |
| | Excentricidad de la placa |
| | Pasos en el tamaño de la tubería |

Tabla 2. Fuentes de variabilidad del coeficiente de descarga

3.3. Código desarrollado en el lenguaje de programación C# del modelo de estimación de incertidumbre

Teniendo como base de información el modelo de estimación de incertidumbre, desarrollado en Microsoft Excel para la medición de volumen de gas natural implementando la tecnología placa de orificio, se realizó la transición de la hoja de cálculo y el lenguaje de programación Visual Basic al lenguaje de programación C#. El procedimiento consiste en el cálculo de la incertidumbre estándar, la incertidumbre expandida y la incertidumbre relativa del volumen de gas por día en condiciones base [ft³/día] a partir de la determinación de las magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad.

Implementando Microsoft Visual Studio como depurador, el procedimiento inicia con el cálculo de la incertidumbre estándar para cada fuente de variabilidad dependiendo el tipo de distribución. Se aplica la ecuación del método GUM para determinar la incertidumbre estándar de las magnitudes de entrada a partir de las incertidumbres estándar de las fuentes de variabilidad, también se calcula el coeficiente de sensibilidad y el porcentaje de contribución. Finalmente se estima la incertidumbre estándar del volumen de gas por día en condiciones base mediante la expresión del método GUM a partir de la incertidumbre de las magnitudes de entrada y el modelo de medición.

La transición a C# inicia estableciendo los espacios de nombres que representan un método de jerarquía para organizar las bibliotecas y los programas de C#, a la vez que se crea un espacio de nombre para controlar los nombres de clase y métodos. Las clases que se crean en la programación del modelo de estimación de incertidumbre se clasifican en datos de entrada y el tipo de fuente de variabilidad como: desempeño metrológico, características técnicas, condiciones de operación e instalación y condiciones de la placa. En cada una de las clases se declaran las variables para poder realizar el cálculo de la metodología GUM, incluyendo: fuentes de varia-

bilidad con su respectivo valor, magnitudes de entrada con sus respectivas fórmulas de cálculo basadas en la normativa AGA 3; el mensurando con su ecuación basada en la normativa AGA 3; las constantes presentes en las ecuaciones; la composición del gas natural; y las variables que representan la incertidumbre que será estimada.

Posteriormente, se validan los datos de entrada estableciendo dos condiciones: los datos de entrada no pueden ser negativos y la composición no puede ser negativa. Al cumplir las condiciones es posible iniciar el cálculo de la metodología GUM, para esto se crean métodos que son un bloque de código que contiene una serie de instrucciones y permiten establecer funciones que dependen de las variables declaradas.

Cada método que se crea busca representar las ecuaciones presentes en la metodología GUM permitiendo calcular: incertidumbre estándar de cada una de las fuentes de variabilidad; coeficientes de sensibilidad de las magnitudes de entrada; incertidumbre estándar de las magnitudes de entrada; valor de contribución de las magnitudes de entrada; incertidumbre del mensurando y la incertidumbre combinada del mensurando.

Finalmente, se establece la estructura en que se desean presentar y el programa muestra los resultados en la consola de depuración de Microsoft Visual Studio.

4. Discusión

4.1. Implementación de herramientas computacionales en la metodología de estimación de incertidumbre

El uso de software se ha convertido en un complemento para la estimación de incertidumbre en la ciencia e industria. Las herramientas computacionales permiten de forma ágil y eficaz el análisis y simulación de datos, la aplicación de

métodos numéricos a diversos problemas físicos, matemáticos o económicos, y el almacenamiento de información. En la aplicación de métodos numéricos se ha popularizado y extendido el uso de Excel debido a su disponibilidad al formar parte del paquete básico de Microsoft Office.

La aplicación de Microsoft Excel presentó algunas desventajas como:

- Dificultad de mantener un control y trazabilidad al no poder llevar históricos de los cambios y actualizaciones realizadas.
- Los usuarios pueden individualizar la hoja de cálculo y exponer los datos a errores.
- La posibilidad de modificar los archivos impide mantener información uniforme cuando uno o más usuarios requieran trabajar sobre el archivo de MS Excel.
- No se presenta la coordinación del flujo de datos entre los procesos de la empresa, motivo por el que puede haber más de una fuente de información y se disminuya la agilidad de las operaciones.
- No es posible escalar las hojas de cálculo y convertirlas en un aplicativo web en el que todos los usuarios de la empresa puedan participar simultáneamente.

La implementación de C# permite a los usuarios crear aplicaciones dinámicas a partir del código generado que se ejecutan en .NET. Cuenta con un sistema de ejecución virtual llamado Common Language Runtime (CLR) y un conjunto de bibliotecas de clases que admiten gran cantidad de cargas diferentes de trabajo, llevan a cabo la entrada y salida de archivos, la manipulación de cadenas, el análisis de XML, los marcos de aplicaciones web y los controles de Windows Forms [11].

Adicionalmente, el lenguaje de programación C# cuenta con otras ventajas entre las que se destacan: La creación de sesiones de colaboración en tiempo real con controles de acceso y

la configuración personalizada del editor garantizando que todos los participantes mantengan coherencia con el código; facilita la implementación en la nube al proporcionar las plantillas necesarias para los tipos de aplicación comunes y emuladores locales; utiliza ASP.NET como marco de trabajo web de código abierto para crear grandes aplicaciones y servicios web; y también permite crear aplicaciones nativas enriquecidas para iOS, Android, macOS y Windows con C# en Visual Studio [12].

5. Conclusiones

Se realizó una evaluación detallada del procedimiento diseñado en Microsoft Excel y Visual Basic para el modelo de estimación de incertidumbre, enfocado en la medición del volumen de gas por día en condiciones base de gas natural utilizando placa de orificio, junto con una investigación bibliográfica, que permitió identificar oportunidades de mejora y elaborar un procedimiento más riguroso en la estimación de la incertidumbre del coeficiente de descarga basado en la norma ISO 5167-2.

Una de las principales ventajas que se pudo identificar con la herramienta C# es que permite implementarla como software empresarial. Al hacer parte de la plataforma de Visual Studio el código creado en C# brinda la oportunidad de desarrollar aplicaciones web de manera eficiente y robusta a través del framework ASP.NET. Los aplicativos web permiten automatizar altos flujos de trabajos y procesos complejos, realizar cálculos avanzados en tiempo real y manejar un gran volumen de usuarios. Este proceso se dificulta en el diseño realizado en Microsoft Excel que requiere la ejecución de tareas manuales.

La transición de herramienta computacional permitió evidenciar que con C# se logra brindar trazabilidad de la estimación de la incertidumbre con mayor protección y control. El aplicativo

web diseñado a partir del código está disponible y en línea lo que permite a los usuarios de la empresa acceder a la información y realizar colaboraciones en tiempo real, además que permite almacenar los datos en una base de datos que mantiene la información segura en el tiempo. En comparación a los archivos creados en Excel, no es posible llevar a cabo un control de la misma rigurosidad al tener la posibilidad de compartir y distribuir con mayor facilidad los archivos.

Es posible obtener un adecuado desempeño de la estimación de la incertidumbre asociada a sistemas de medición del volumen de gas natural mediante la actualización de Microsoft Excel al lenguaje de programación C#, sin embargo se deben tener en cuenta factores como el diseño del algoritmo de estimación de incertidumbre, la implementación específica del sistema y la calidad de datos de entrada. C# se caracteriza por ser un lenguaje de programación más potente que Microsoft Excel, proporciona mejores herramientas para el cálculo y gestión de datos, trazabilidad y la posibilidad de escalarlo como aplicativo web, lo que permite mejorar la precisión y eficiencia del sistema.

6. Referencias

- [1] Joint Committee for Guides in Metrology, «Vocabulario Internacional de Metrología,» 2012.
- [2] Ministerio de Minas y Energía, Resolución número 41251, 2016.
- [3] C. García Sánchez, «Capacitaciones virtuales Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas,» Bucaramanga, 2019.
- [4] BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, «Vocabulario Internacional de Metrología,» JCGM, 2012.
- [5] Joint Committee for Guides in Metrology, «Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement,» JCGM, Septiembre 2008. [En línea]. Available: <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications>. [Último acceso: Mayo 2022].
- [6] Universidad Autónoma de Madrid, «INCERTIDUMBRES DE MEDIDA Y TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES,» [En línea]. Available: <http://www.qfa.uam.es/labqui/practicas/incertidumbres.pdf>.
- [7] Capacitaciones virtuales Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, «Placas de orificio [MOOC],» Bucaramanga, 2022.
- [8] American Gas Association and American Petroleum Institute, «AGA Report No. 3,» 2003.
- [9] International Organization for Standardization, «ISO 5167-2:2003,» Marzo 2003. [En línea]. Available: <https://www.iso.org/standard/30190.html>.
- [10] M. Reader-Harris, C. Forsyth y T. Boussoara, «The calculation of the uncertainty of the orifice-plate discharge coefficient,» Flow Measurement and Instrumentation, vol. 82, Diciembre 2021.
- [11] Microsoft, «Visual Studio 2022,» Microsoft 2022. [En línea]. Available: <https://visualstudio.microsoft.com/es/vs/>. [Último acceso: Junio 2022].
- [12] Microsoft, «Desarrollo de aplicaciones .NET,» Microsoft 2022, [En línea]. Available: <https://visualstudio.microsoft.com/es/vs/features/net-development/>. [Último acceso: Junio 2022].
- [13] DKD & Associates, «DKD & Associates,» [En línea]. Available: <https://dkd-associates.com/orifice-plates/>.

Revisión de los Métodos para la Producción de **Materiales de Referencia Gaseosos Requeridos en Analizadores de Gas**

Review of the methods for the production
of **gaseous reference materials**
required in gas analyzers

Diana Marcela Castillo Blanco ¹ *

¹ Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, Parque Tecnológico UIS Guatigará,
km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Colombia.

* Correo electrónico: dcastillo@cdtdegas.com





Resumen/ Abstract

La industria del gas natural en Colombia, debe cumplir con las especificaciones de calidad de gas del Reglamento Único de Transporte de Gas Natural (RUT) establecido en la resolución CREG-071, para esto se requieren analizadores que miden la calidad de gas, los cuales deben entregar mediciones confiables garantizando su trazabilidad al Sistema Internacional (SI) por medio del uso de materiales de referencia certificados.

Teniendo en cuenta la importancia de contar con materiales referencia (MR) para la medición de los distintos parámetros y propiedades fisicoquímicas que caracterizan el gas natural, se realizó una revisión de los métodos y técnicas disponibles para la preparación de MR, y se efectuó un análisis de los más adecuados para ser implementados de acuerdo a los requerimientos de este tipo de mezclas.

The natural gas industry, must comply with the requirements of the Reglamento Único de Transporte (RUT) established in resolution CREG-071, for which it has analyzers that measure gas quality, which must deliver reliable measurements that guarantee their traceability to the International System (SI) through the use of certified reference materials.

Taking into account the importance of having reference materials (RM) for measuring the different parameters and physicochemical properties that characterize natural gas; a review of the methods and techniques for the RM preparation was carried out, and it was analyzed in order to determine the most appropriate for to be implementing as the requirements of this type of mixtures.

Palabras clave: Calidad de gas, materiales de referencia, mezclas de gas, trazabilidad, composición

1. Introducción

En la industria del gas natural son utilizados analizadores para evaluación de la calidad del fluido que permiten obtener mediciones de diversos componentes en una mezcla y a partir de estas mediciones tomar decisiones para el control de calidad, con base en los límites definidos en la regulación nacional para garantizar su uso seguro.

Debido a esta situación, es importante garantizar mediciones confiables en el análisis de la calidad del gas y para lograrlo, se llevan a cabo calibraciones periódicas de los analizadores, mediante el uso de materiales de referencia gaseosos trazables al Sistema Internacional (SI).

En el presente documento se realizó una revisión documental de los métodos que han sido desarrollados para este propósito y se efectuó una posterior comparación de cada uno de estos definiendo los más adecuados según los requerimientos de la industria del gas natural.

2. Materiales de Referencia Gaseosos utilizados para brindar trazabilidad a las mediciones de calidad de gas natural

En casi la totalidad de los procesos que se realizan a nivel industrial es necesario caracterizar integralmente los compuestos y las mezclas que intervienen; para lograr esto se utilizan técnicas analíticas, como la cromatografía y la espectrometría (entre otras), que permiten determinar y cuantificar la composición de una mezcla, para poder realizar un control de calidad óptimo.

En Colombia, la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG) es la entidad encargada de garantizar la confiabilidad en el suministro de energía eléctrica, gas natural y gas licuado de petróleo. Su principal objetivo es regular los monopolios en la prestación de servicios públicos

cuando no sea posible la competencia o promoverla cuando existan distintos prestadores [1].

Dentro de las resoluciones emitidas por la CREG se encuentra la N° 071 de 1999, en la cual se adopta el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural [2], que tiene como objetivos asegurar el acceso abierto, crear condiciones para una operación eficiente, económica y confiable, facilitar el desarrollo de mercados de suministro y transporte de gas, estandarizar prácticas para la industria del gas y fijar normas y especificaciones de calidad del gas transportado.

Las especificaciones de calidad de gas corresponden al conjunto de parámetros y propiedades fisicoquímicas que caracterizan una mezcla de hidrocarburos gaseosos, que será comercializada para su uso final como combustible tanto en procesos industriales como a nivel residencial.

Posterior a la publicación de la resolución CREG-071, se han emitido otros documentos que complementan las especificaciones de calidad del gas natural, entre los que se encuentran las resoluciones CREG 054 de 2007 y 131 de 2009. En 2015 se publica la resolución 680, en la cual se define el número de Wobbe como la relación entre el poder calorífico por unidad de volumen y la raíz cuadrada de la densidad relativa al aire, bajo las mismas condiciones de referencia. En este mismo año, el CNOGas remitió a la CREG una modificación parcial al RUT, con el fin de incluir criterios de control de la intercambiabilidad del gas natural. Durante los siguientes años, el CNOGas recibió comentarios y recomendaciones en cuanto a la aplicación del Índice de Wobbe y finalmente en 2018 se emite la resolución CREG 050 de 2018, en la cual se modifica el numeral 6.3 de la resolución CREG 071 de 1999, en lo referente a las especificaciones de calidad del gas, las cuales son descritas en la Tabla 1 [3].

De acuerdo a lo anterior y para dar cumplimiento a los límites de calidad de gas natural expresados anteriormente; las empresas productoras,

| Especificaciones | Sistema Internacional | Sistema Inglés |
|---|---|---|
| Máximo poder calorífico bruto (GHV) | 42,8 MJ/m ³ | 1150 BTU/ft ³ |
| Mínimo poder calorífico bruto (GHV) | 35,4 MJ/m ³ | 950 BTU/ft ³ |
| Contenido de líquido | Libre de líquidos | Libre de líquidos |
| Contenido total de H ₂ S máximo | 6 mg/m ³ | 0,25 grano / 100 pcs |
| Contenido total de azufre máximo | 23 mg/m ³ | 1,0 grano / 100 pcs |
| Contenido CO ₂ , máximo en % volumen | 2% | 2% |
| Contenido de N ₂ , máximo en % volumen | 5% | 5% |
| Contenido de inertes, máximo en % volumen | 5% | 5% |
| Contenido de O ₂ , máximo en % volumen | 0,1% | 0,1% |
| Contenido máximo de vapor de agua | 97 mg/m ³ | 6,0 Lb/MPCS |
| Temperatura de entrega máximo | 49 °C | 120 °F |
| Temperatura de entrega mínimo | 7,2 °C | 45 °F |
| Contenido máximo de polvos y material en suspensión | 1,6 mg/m ³ | 0,7 grano/1000 pc |
| Número de Wobbe | Entre 46,6 MJ/m ³ y 52,7 MJ/m ³ | Entre 1250,0 BTU/ft ³ y 1414,7 BTU/ft ³ |

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural.

(Fuente: Resolución CREG 050 de 2018)

transportadoras, distribuidoras y demás comercializadoras del gas deben contar con cromatógrafos y otros analizadores en los puntos de transferencia de custodia, que permitan conocer la composición de la mezcla que está siendo transportada y entregada de forma que se pueda garantizar su uso seguro por parte del consumidor final.

La forma más común y óptima para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de una mues-

tra desconocida con un analizador es utilizando un estándar externo, para lo cual es necesario contar con cantidades conocidas del analito de interés que son analizadas y medidas de forma que pueda obtenerse una curva de calibración o un factor de respuesta a partir del cual sea posible determinar la composición de la muestra bajo estudio [3].

Estos estándares externos que permiten la cuantificación de una mezcla de compuestos

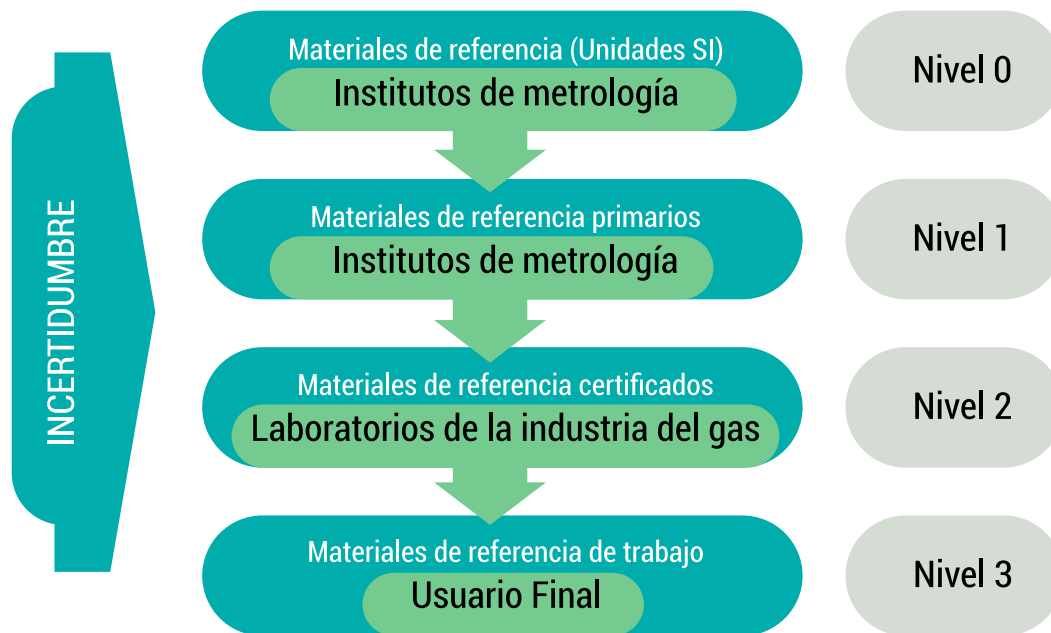


Figura 1. Jerarquía de los materiales de referencia

son denominados materiales de referencia (MR); de acuerdo a lo establecido en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), un material de referencia es definido como un "material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas" y un material de referencia certificado (MRC) es aquel que cuenta con la documentación emitida por un organismo autorizado en el que se establecen las propiedades con sus incertidumbres y trazabilidades asociadas [4].

Los materiales de referencia tienen una jerarquía determinada por su trazabilidad, la cual se expresa en la Figura 1. En el nivel 0 se encuentran los materiales de referencia trazables a masa y resguardados por los institutos nacionales de metrología, estos tienen los niveles de incertidumbre más bajos, los materiales de referencia del nivel uno son preparados usando los MR del nivel cero como referencia y los instrumentos analíticos calibrados con MR de nivel uno son

utilizados para asignar los valores a los del nivel 2, con lo cual se tienen los materiales de referencia certificados utilizados como estándares en las industrias y que deben ser producidos por un laboratorio acreditado por un ente reconocido.

Finalmente, se encuentra el nivel 3 el cual corresponde a los materiales de referencia de trabajo, los cuales son producidos por laboratorios que utilizan los materiales de referencia certificados para la obtención de otras mezclas de calibración y que no son certificados por alguna entidad acreditada.

La producción de un material de referencia certificado debe ser realizada siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ISO 17034, en la cual se establecen los requisitos para que los laboratorios productores de MR demuestren su competencia científica y técnica y garanticen una operación coherente en sus procesos. Esta norma tiene como propósito ser utilizada como parte de los procedimientos generales de aseguramiento de calidad de los productores [5].

3. Métodos implementados para la producción de materiales de referencia

Existen distintos métodos y procedimientos para la preparación de materiales de referencia gaseosos, los cuales han sido desarrollados a lo largo de los años con el fin de suplir las necesidades de la industria en cuanto a lo relacionado con la trazabilidad de las mediciones de calidad de gas; sin embargo, actualmente el método reconocido y ampliamente aceptado para la producción de MR, es el gravimétrico.

A continuación, se presenta una breve descripción de algunos de los métodos de preparación de mezclas de gas que han sido estudiados y desarrollados, incluyendo el método gravimétrico y otros métodos alternativos.

3.1. Método gravimétrico

Este proceso inicia con la selección del tipo de cilindro contenedor de la mezcla final (usualmente acero inoxidable y aluminio) y de los gases puros o premezclas de composición conocida, los cuales deben tener una alta pureza o ser otras mezclas de gases primarios.

La preparación de mezclas de gas patrón por el método gravimétrico requiere del uso de dos cilindros, uno que actúa como referencia y otro que se utiliza para el llenado con los componentes puros, estos dos cilindros deben estar constituidos del mismo material y tener el mismo vo-



Figura 2. Balanza de dos platos utilizada en el Federal Institute for Material Testing (BAM) de Alemania

Fuente: Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures (Milton et al., 2011)

lumen. Inicialmente se utilizaban balanzas de dos platos, sin embargo este proceso demanda una gran cantidad de tiempo debido a la necesidad de centralizar las cargas cuidadosamente



Figura 3. Balanzas de un solo plato del laboratorio Van Swinden Laboratory (VSL), de Países Bajos

Fuente: Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures (Milton et al., 2011)

para evitar efectos térmicos o vibratoriales, debido a lo anterior se empezaron a utilizar balanzas de un solo plato con cilindros suspendidos abajo, las cuales se han automatizado cada vez más [6]. En la Figura 2, se muestran los tipos de balanzas utilizados en algunos laboratorios que producen materiales de referencia por el método gravimétrico.

Para este proceso, los cilindros utilizados son evacuados a una presión por debajo de 10^{-4} Pa, utilizando una bomba de vacío y posteriormente el cilindro que será utilizado para la preparación de la mezcla empieza a ser llenado con los gases puros; durante este proceso de vaciado y llenado se realizan distintos ciclos de pesado con el fin de generar la composición objetivo de la mezcla, el resultado de un ciclo de pesado es la diferencia entre la masa del cilindro de referencia y el cilindro de llenado [7].

Posteriormente, es necesario determinar las masas molares de cada compuesto con el fin de cuantificar la composición final del MR junto con sus respectivas incertidumbres, adicionalmente se debe asegurar la homogeneidad de la mezcla y caracterizar la estabilidad de la misma determinando el valor de deriva de la fracción molar de cada componente [8].

La estimación de incertidumbre en la composición de un gas preparado por el método gravimétrico, está determinada principalmente por el procedimiento de pesado, la pureza de los gases primarios y el conocimiento de las masas moleculares de los componentes [6].

De acuerdo a lo anterior, es posible afirmar que el método de producción por gravimetría requiere de tiempos de producción considerables, así como el uso de balanzas electrónicas de alta exactitud, que por las características metroológicas que se deben garantizar tienen costos elevados que obligan a realizar una inversión considerable desde el punto de vista financiero.

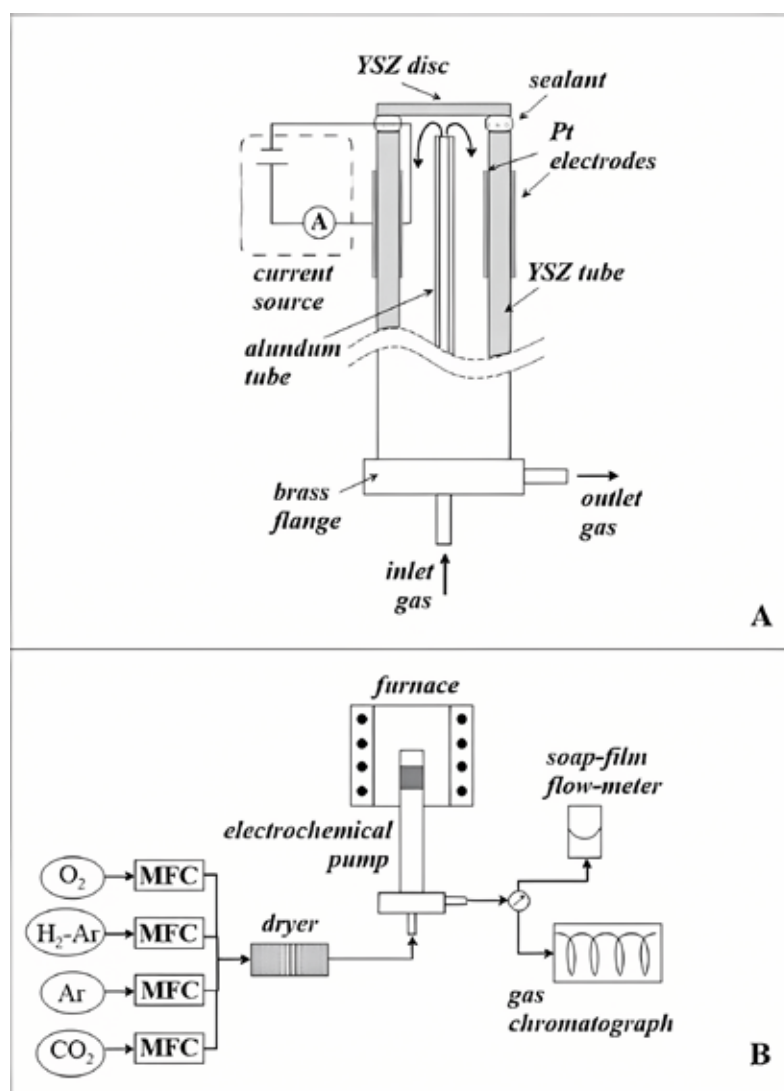


Figura 4. Esquema de una bomba electroquímica para la preparación de estándares gaseosos

Fuente: Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane (Kolotygin et al., 2019)

3.2. Método electroquímico

Para la preparación de mezclas de gas que sean utilizadas como materiales de referencia en analizadores, también se han desarrollado métodos electroquímicos, en los cuales se utiliza una membrana de electrolito de estado sólido que permite realizar la conversión o generación electroquímica de un analito con una eficiencia cercana al 100%.

La generación de materiales de referencia por el método electroquímico ha sido utilizada principalmente para generación de mezclas de O_2 , H_2 y CO , y tiene la particularidad de que el gas es usado en la calibración de los equipos al mismo tiempo que se va realizando la electrólisis.

Este método ha demostrado valores aceptables de reproducibilidad en la concentración generada, y que son determinados por la precisión del equipo usado y por las desviaciones que pueda tener el proceso de la ley de Faraday [9].

En la Figura 4 se muestra un esquema de un sistema de preparación de materiales con el método electroquímico.

3.3. Método criogénico

Métodos de preparación criogénica también han sido desarrollados y evaluados, los cuales consisten en hacer fluir un gas de proceso desde un tubo de permeación apropiado, que es posteriormente atrapado criogénicamente en un cilindro de aluminio. Este método es usado principalmente para obtener mezclas con compuestos de interés en muy bajas concentraciones, y en procesos en los cuales se tienen involucrados compuestos peligrosos ya que se elimina la manipulación de los mismos, ha mostrado valores de precisión adecuados, y tiempos de preparación reducidos [10].

3.4. Método de dilución dinámica

Igualmente se tiene como alternativa el método de dilución dinámica para obtener mezclas de referencia; en éste el MR se produce por me-

dio del mezclado de dos gases para alcanzar la composición deseada, partiendo de una mezcla de gas concentrada y una matriz; es una técnica promisoriosa ya que permitiría generar estándares listos para su uso, aunque con incertidumbres más elevadas comparado con el método gravimétrico [11].

Los sistemas de dilución dinámica están compuestos por una cámara de mezclado y un conjunto de elementos que permiten realizar el mezclado del compuesto con alta pureza y la matriz del gas. En la Figura 5 se encuentra el esquema del sistema requerido.

Procesos de validación de dispositivos de dilución para generación de mezclas de gas han identificado la necesidad de incluir controladores de presión que puedan ser insertados entre los controladores de flujo másico y la cámara de mezclado, esto permite estabilizar la presión a la salida y en consecuencia el flujo, lo cual es esencial para garantizar que la mezcla se genere en las composiciones requeridas [11].

Para la implementación de cualquier técnica de dilución dinámica es importante considerar las reacciones químicas que se puedan presentar dentro de las mezclas, por lo que no pueden ser implementados para sustancias que potencialmente pueden interactuar químicamente, que puedan generar explosiones, polimerizaciones exotérmicas o que contengan gases que se puedan descomponer.

En cuanto a la estimación de incertidumbre, las fuentes corresponden a la incertidumbre de las mezclas patrón usadas para la dilución y la incertidumbre de calibración de los elementos usados para la dilución y preparación las mezclas dinámicas.

Igualmente, es importante tener en cuenta que la exactitud de la concentración que se obtenga para la mezcla final depende significativamente de la pureza de los gases madre y de la matriz

utilizada, y que por tanto las incertidumbres asociadas a estos gases son las que presentan una contribución mayor en la incertidumbre final.

4. Comparación entre los métodos de producción de materiales de referencia

Con el fin de dar mayor claridad a los métodos disponibles, se presenta la Tabla 2, la cual contiene un resumen de los métodos que han sido mencionados, indicando las principales ventajas y desventajas de cada uno, junto con las incertidumbres típicas reportadas y sus características de linealidad (parámetro que representa la relación entre la concentración y la respuesta del analizador) al ser utilizados como mezclas de calibración.

De los métodos descritos previamente, se puede afirmar que para la preparación de materiales de referencia que brinden trazabilidad a las mediciones de calidad de gas, el método elec-

troquímico presenta valores de incertidumbre reportados significativamente superiores a los requeridos en la industria del gas natural, los cuales son inferiores a 1% relativo, adicional al hecho del aumento de costos asociados a los equipos que realizarían la electrólisis, y a que con las tecnologías disponibles en la actualidad la mayoría de los componentes del gas natural no pueden prepararse electroquímicamente. Por otra parte, el método criogénico es altamente efectivo para mezclas en composiciones bajas, las cuales tampoco son el objetivo de las mezclas de gases utilizadas como MR en los analizadores de gas.

En este orden de ideas, los métodos más apropiados para la producción de MR gaseosos en la industria del gas y sectores similares, son el gravimétrico y el de dilución dinámica, ya que han reportado valores de incertidumbre dentro de lo esperado y permiten la preparación de mezclas en distintos rangos de composición.

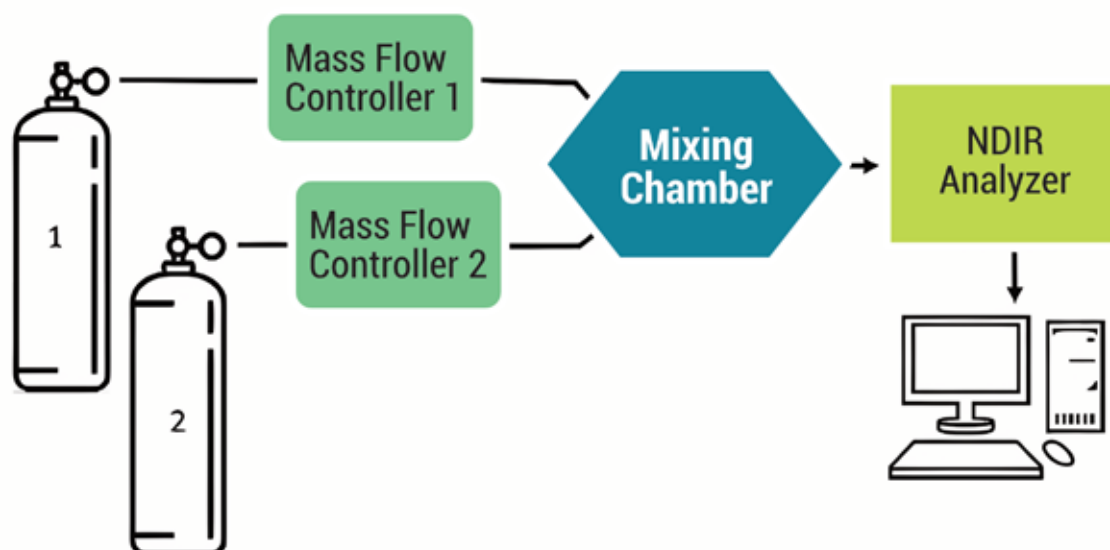


Figura 5. Esquema general de un sistema de preparación de mezclas de gas por dilución dinámica

Fuente: Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials (Rolle et al., 2022)

| Método de preparación de MR | Ventajas | Desventajas | Incertidumbres reportadas | Linealidad |
|-----------------------------|---|--|---|---|
| Gravimétrico | <ul style="list-style-type: none"> -Método primario -Ampliamente reconocido y estudiado. -Trazabilidad directa a masa. -Preparación de mezclas en diferentes rangos de concentraciones. | <ul style="list-style-type: none"> -Requiere balanzas de alta precisión haciéndolo costoso. -Tiempo de preparación extensos. | 0,02% relativo | Valores satisfactorios ($R^2 > 0,9996$) |
| Electroquímico | <ul style="list-style-type: none"> -Valores de reproducibilidad aceptables. | <ul style="list-style-type: none"> -Costos elevados por requerimientos de equipos que realizan electrólisis. | Entre 4 y 7 % para H ₂ a bajas concentraciones y hasta 10% para altas. Entre 5,1% y 6,2% para O ₂ . Entre 6,4% y 8,8% para CO | Valores de linealidad ($R^2 > 0,999$) |
| Criogénico | <ul style="list-style-type: none"> -Menor manipulación de los componentes primarios. -Adecuado para preparación de mezclas a bajas concentraciones (inferiores a 5 $\mu\text{mol/mol}$). | <ul style="list-style-type: none"> -Costos elevados asociados a tubos de permeación que deben mantenerse a temperaturas criogénicas. | 0,2% relativo | Valores de linealidad satisfactorios $R^2 \geq 0,999994$ |
| Dilución dinámica | <ul style="list-style-type: none"> -Tiempos de preparación de mezclas cortos. -Requerimientos de infraestructura menores. -Alta flexibilidad para la preparación de diferentes concentraciones. | <ul style="list-style-type: none"> -Aún no se han realizado estudios amplios. | 0,4% relativo | Valores satisfactorios (no se encontraron reportes de R^2) |

Tabla 2. Principales características metrológicas de los métodos de preparación de materiales de referencia.

5. Conclusiones

- El uso de materiales de referencia certificados es un requisito indispensable para los procesos de calibración de analizadores de calidad de gas natural y en otros sectores diversos, por lo que se han desarrollado distintos métodos alternativos al gravimétrico para la preparación de materiales de referencia certificados.
- La revisión realizada permitió identificar cuatro (4) métodos desarrollados e implementados en diferentes laboratorios, cada uno con sus ventajas y desventajas. El análisis de estos métodos puede facilitar la toma de decisión al momento de seleccionar una técnica de preparación de materiales de referencia para implementar.
- Se identificó que, de los métodos actualmente desarrollados, los más adecuados para la preparación de Materiales de Referencia, requeridos en la industria del gas natural y sectores similares, son el método gravimétrico y el de dilución dinámica, teniendo en cuenta los tipos de compuestos que pueden ser mezclados, sus incertidumbres asociadas y las ventajas identificadas en cada uno de éstos.

6. Referencias

- [1] Decreto 1260 de 2013—Gestor Normativo—Función Pública. Disponible en <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=65468>
- [2] Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99
- [3] Resolución CREG 50 de 2018- Gestor Normativo - Función Pública. Disponible en https://gestornormativo.creg.gov.co/gestor/entorno/docs/resolucion_creg_0050_2018.htm
- [4] McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). *Basic Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- [5] International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (2012).
- [6] ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. Disponible en <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:17034:ed-1:v1:es>
- [7] Milton, M. J. T., Vargha, G. M., & Brown, A. S. (2011). Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures.
- [8] Alink, A., & Veen, A. M. H. van der. (2000). Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. Part 1: Gravimetry
- [9] UNE-EN ISO 6142-1:2016. Disponible en <https://www.une.org/>
- [10] V.A. Kolotygin, V.A. Noskova, N.B. Kostretsova, & Ivanov, A. I. (2019). Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane.
- [11] Gameson, L., Rhoderick, G. C., & Guenther, F. R. (2012). Preparation of Accurate, Low Concentration Gas Cylinder Standards by Cryogenic Trapping of a Permeation Tube Gas Stream. *Analytical Chemistry*.
- [12] Rolle, F., Durbiano, F., Penneccchi, F. R., Pavarelli, S., Santiano, M., Spazzini, P. G., & Segal, M. (2022). Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials.

