



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

LA CROMOTOGRAFIA DE GASES COMO
AUXILIAR EN EL CONTROL DE PROCESO
DE UNA PLANTA DE AMONIACO

76

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :
HECTOR RENE CASTAÑEDA HERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1976
FECHA _____
PROC 11-7 ~~79~~ 79



QUÍMICA

CON TODO CARIÑO Y RESPETO
A MIS PADRES

ING. JUAN PABLO CASTAÑEDA DIAZ
SARA HERNANDEZ DE CASTAÑEDA

POR HABER HECHO DE MI UNA
PERSONA UTIL Y RESPONSABLE
ANTE LA SOCIEDAD.

A MIS HERMANOS,
SOBRINOS
Y CUÑADOS.

A MIS MAESTROS Y COMPAÑEROS.

A LOS SINODALES POR SU VALIOSA
COOPERACION PARA LLEVAR A CABO
ESTE TRABAJO.

PROFR. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA
" VICTOR M. CORONADO BRAVO
" CARLOS ROMO MEDRANO
" ARTURO CAMPOS R.
" PEDRO VILLANUEVA.

PRESIDENTE _____
Prof. FRANCISCO FERNANDEZ R.

VOCAL _____
Prof. VICTOR M. CORONADO E.

Jurado asignado originalmente SECRETARIO _____
Según el tema Prof. CARLOS ROMO M.

1er. SUPLENTE _____
Prof. ARTURO CAMPOS R.

2º SUPLENTE _____
Prof. PEDRO VILLANUEVA G.

Sitio donde se desarrolla el tema: COMPLEJO PETROQUIMICO COSOLEACAQUE
MINATITLAN VER.

Nombre completo y firma del sustentante _____
Héctor René Castañeda Hdez.

Nombre y firma del asesor del tema _____
Carlos Romo Medrano

LA CROMATOGRAFIA DE GASES COMO AUXILIAR EN EL
CONTROL DE PROCESO DE UNA PLANTA DE AMONIA-
CO.

1.- INTRODUCCION	1
2.- GENERALIDADES	2
3.- DESCRIPCION DEL PROCESO	53
4.- CONTROL QUIMICO Y RESULTADOS	65
5.- ANALISIS CROMATOGRAFICOS	84
6.- CONCLUSIONES	102
7.- BIBLIOGRAFIA	104

I.- INTRODUCCION

La industria química de transformación, ha tenido que confiar siempre el control de sus materias primas, materias de proceso y producto - terminado a las técnicas de análisis ya existentes.

Los procesos de transformación están sujetos a cambios de perfeccionamiento a medida que la ciencia avanza, por lo cual el hombre se ve obligado a crear nuevas técnicas de análisis que sustituyen a las ya tradicionales para estar acorde con el avance técnico-científico.

De todos los métodos de análisis que proveen las ventajas más deseables de obtener, existe una técnica que cumple con ellos. Esta técnica es la cromatografía de gases, que aunque no es una técnica de reciente descubrimiento, sí es un método que ha adquirido un gran impulso en los últimos años, debido a la inherente necesidad de encontrar medios de análisis con los requisitos mencionados.

Por medio de este trabajo se tratará de explicar el desarrollo de la técnica de análisis de cromatografía de gases y evidenciarla como uno de los métodos más útiles y usados en la actualidad para el análisis y control de corrientes de proceso que son de primordial importancia para cualquier industria de transformación. Se hará también un pequeño análisis comparativo entre los métodos tradicionales de análisis y el que nos ocupa para poder apreciar de una mejor manera el gran desarrollo de esta técnica, que representa un gran auxiliar para ingeniería química.

II.- GENERALIDADES

Un cromatógrafo de gases es un aparato que sirve para la separación de los elementos constitutivos de una mezcla problema. La separación es aprovechada para identificar y conocer la concentración de cada uno de los compuestos constituyentes en ella.

El análisis se realiza a través de un sistema de inyección que vaporiza la muestra para que ésta pueda ser inmediatamente transportada por un flujo de gas inerte hacia un sistema que se encarga de realizar la separación ya mencionada. Una vez que cada compuesto ha sido separado, es alimentado a un sistema de detección que se encarga de identificar y de emitir una señal eléctrica proporcional a la cantidad de elemento presente, lo cual permitirá conocer la composición de la muestra problema.

El resultado obtenido puede ser observado mediante una gráfica en la cual se ha dibujado cada componente que integra la mezcla.

El uso de los cromatógrafos de gases es muy amplio y en el presente trabajo se hará mención como un utensilio que se utiliza en el control de proceso de fabricación de amoníaco.

Un esquema básico de un cromatógrafo de gases es el mostrado en la fig. (1). Aunque los diferentes tipos de cromatógrafos se diferencien básicamente en el tipo de detector usado, todos tienen los mismos elementos constitutivos, que son:

- I.- FUENTE DE GAS DE ARRASTRE.
- II.- CONTROLADORES DE FLUJO.
- III.- SISTEMA DE INYECCION DE MUESTRA.
- IV.- COLUMNA CROMATOGRAFICA.
- V.- DETECTOR.
- VI.- CONTROL DE TEMPERATURA.
- VII.- REGISTRADOR.

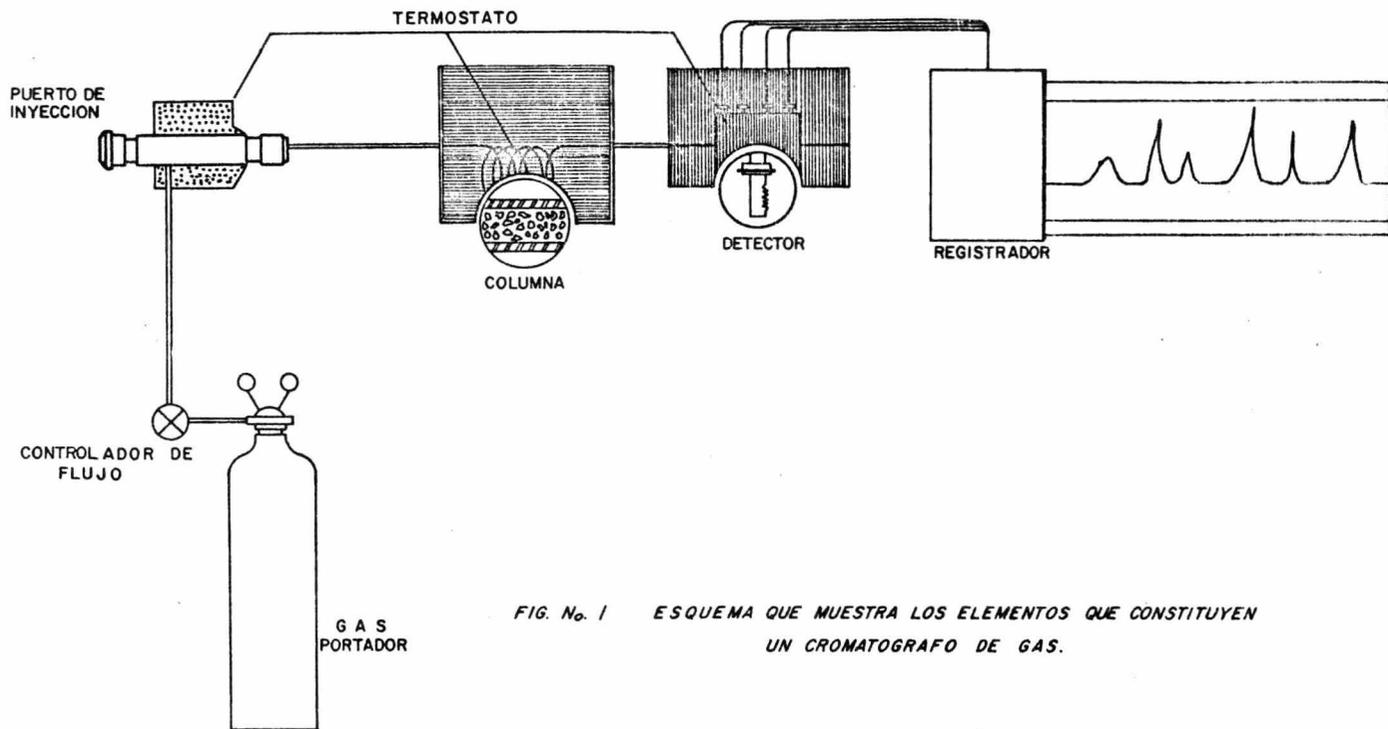


FIG. No. 1 ESQUEMA QUE MUESTRA LOS ELEMENTOS QUE CONSTITUYEN UN CROMATOGRFO DE GAS.

I.- FUENTE DE GAS DE ARRASTE.

El gas de arraste (fase móvil), llamado también gas portador o gas carrier, es aquel gas que se utiliza como "Acarreador" de la muestra, su propósito es mover los componentes de la muestra a través de la columna cromatográfica. En principio, cualquier gas puede ser usado como portador; sin embargo, se pueden obtener ventajas con respecto a la detección y resolución de componentes de la muestra por la propia selección del gas de arraste.

La elección de gas de arrastre depende básicamente del tipo de detector que se vaya a utilizar. En la actualidad, la mayoría de los instrumentos para la cromatografía de gas emplean como detector las celdas de conductividad térmica. Este detector mide la diferencia entre la conductividad térmica del gas de arraste puro y el gas de arrastre más los componentes de la muestra.

De lo anterior puede deducirse que un gas de arrastre será de mayor utilidad cuanto mayor sea la diferencia de conductividad térmica entre él y los componentes de la muestra dada a una determinada temperatura. A continuación se mencionan algunos valores de conductividad térmica de los gases portadores más comunes usados.

GAS DE ARRASTRE	TEMPERATURA °C	CONDUCTIVIDAD TERMICA	PESO MOLECULAR
Hidrógeno	100	49.94	2
Helio	100	39.85	4
Neón	0	10.87	40
Metano	0	7.20	16
Oxígeno	100	7.43	32
Nitrógeno	100	7.18	28
Aire	100	7.20	29

De la tabla anterior puede destacarse, que la máxima diferencia de conductividad térmica se obtiene generalmente cuando se utiliza hidrógeno como gas de arrastre.

Entonces, el hidrógeno es el gas que da el máximo de sensibilidad cuando se usa como detector las celdas de conductividad térmica, pero -- sin embargo, el Helio es preferido generalmente por que la diferencia en sensibilidad con la temperatura del filamento equivalente, no es muy -- grande y no representa peligro de explosión, como es el caso del hidrógeno. No obstante puede usarse el hidrógeno sin temor siempre y cuando se observen las precauciones razonables, puesto que el flujo a través del instrumento es relativamente pequeño (50 a 200 ml/min).

El nitrógeno, argón, bioxido de carbono y aire usados como gas de arrastre pueden dar buenos resultados con cierta columna, pero pueden causar una significativa disminución en la sensibilidad con un detector de conductividad térmica. Por estudios realizados, se ha comprobado que la sensibilidad del helio fue de dos a tres veces la sensibilidad del nitrógeno, cuando se operó con detectores de conductividad térmica a igual corriente.

Otra desventaja del nitrógeno es que muchos componentes de interés pueden tener una alta conductividad térmica y producir una deflexión negativa sobre el registrador. Las deflexiones negativas pueden ser eliminadas por inversión de la polaridad en el punto de la salida del cromatógrafo.

Un factor muy importante en la elección del gas de arraste, es su disponibilidad y su precio, ya que en el caso del helio, prácticamente deberá importarse, obteniéndose con esto un precio bastante elevado para mantener activo un cromatógrafo que utilice dicho gas, mientras que el nitrógeno o hidrógeno, su disponibilidad es casi -

inmediata y su precio mucho menor. Por todo lo anteriormente señalado, la óptima elección de un gas de arrastre, corresponderá a un balance.

En el caso de los detectores de ionización de flama, el gas de arrastre debe ser elegido bajo la condición de que no se ionice bajo circunstancias de flama. El nitrógeno es la elección -- más común.

Debido a la gran sensibilidad del detector de ionización de flama es necesario asegurar que el gas de arrastre esté libre de materia ionizable, por lo tanto deberá ser de la más alta pureza.

El gas de arrastre elegido, puede ser suministrado al cromatógrafo, por medio de cilindros, como es el caso del nitrógeno y helio. En los casos, en que el gas suministrado sea hidrógeno, éste puede ser obtenido a través de generadores de hidrógeno, los cuales por medio de una celda electrolítica y utilizando agua destilada ó hidróxido de sodio como materia prima son capaces de generar suficiente hidrógeno, para ser -- usado y mantener encendida la flama o flamas de un cromatógrafo.

En éste último caso, el uso de generadores de hidrógeno, abaratan enormemente los gastos de operación de un cromatógrafo.

II.- CONTROL DE FLUJO

El controlador de flujo tiene una función básica que está relacionada con la proporción de flujo del gas de arrastre. Se usa un regulador de presión para asegurar una presión uniforme a entrada de la columna, de esta manera se tiene -- una taza de flujo de gas constante.

Si con un flujo de gas determinado se obtienen resultados repetidos y estables, es que se --

mantuvo constante la razón de flujo durante el peso de la muestra, a una temperatura dada. Esta tasa de flujo constante eludirá los componentes en un tiempo característico de cada uno de ellos llamado tiempo de elusión. Siendo que la tasa de flujo es constante, los compuestos tienen también un volumen característico de gas portador y de las condiciones fijadas llamado volumen de retención.

Un cambio en volumen de muestra o en las condiciones de operación, podría requerir un flujo diferente de gas de arrastre. Por consiguiente es posible operar con el regulador de presión sobre un amplio ámbito (de 0 a 4 kg/cm²) para obtener un flujo de 0 a 200 ml/min. de gas de arrastre. El tiempo de retención o tiempo requerido por un componente para ser eludido de la columna es directamente proporcional a la razón de flujo del gas de arrastre, para mantener esta relación, la razón del volumen de flujo medido puede ser corregida por la presión de la columna y puede expresarse como una cantidad, la cual es equivalente o proporcional al promedio de la velocidad lineal. La manera más simple para medir las tasas de flujo de gas es con un medidor de flujo de burbujas de jabón y un cronometro.

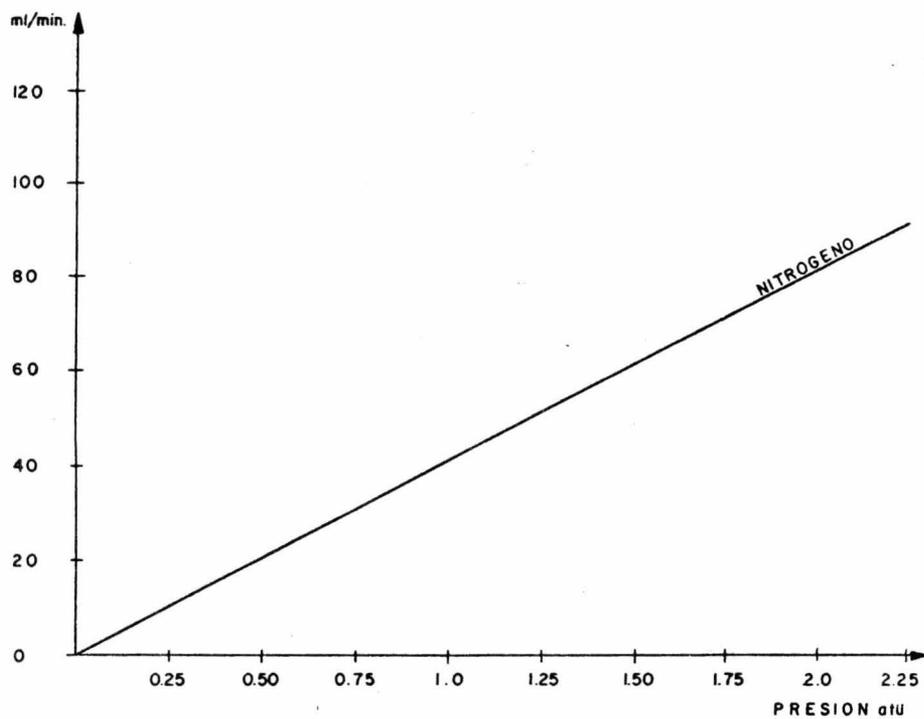
A continuación se da una pequeña tabla de valores recomendados para flujos de gas de arrastre, de acuerdo al diámetro de la columna.

Diámetro de la Columna (mm)	Flujo de Gas ml/min.
3.175	20 - 30
4.750	30 - 60
6.350	40 - 90

En la figura (2) se observa la relación de flujo de gas de arrastre y de la presión que indica el regulador de presión, cuando se usa NITROGENO, en celdas de conductividad térmica.

Para cuando se utilizan detectores de ionización de flama, la fig. (3) nos muestra un diagrama típico que indica la relación entre el flujo de gas de arrastre y la presión que indica el manómetro que controla la salida del gas utilizado.

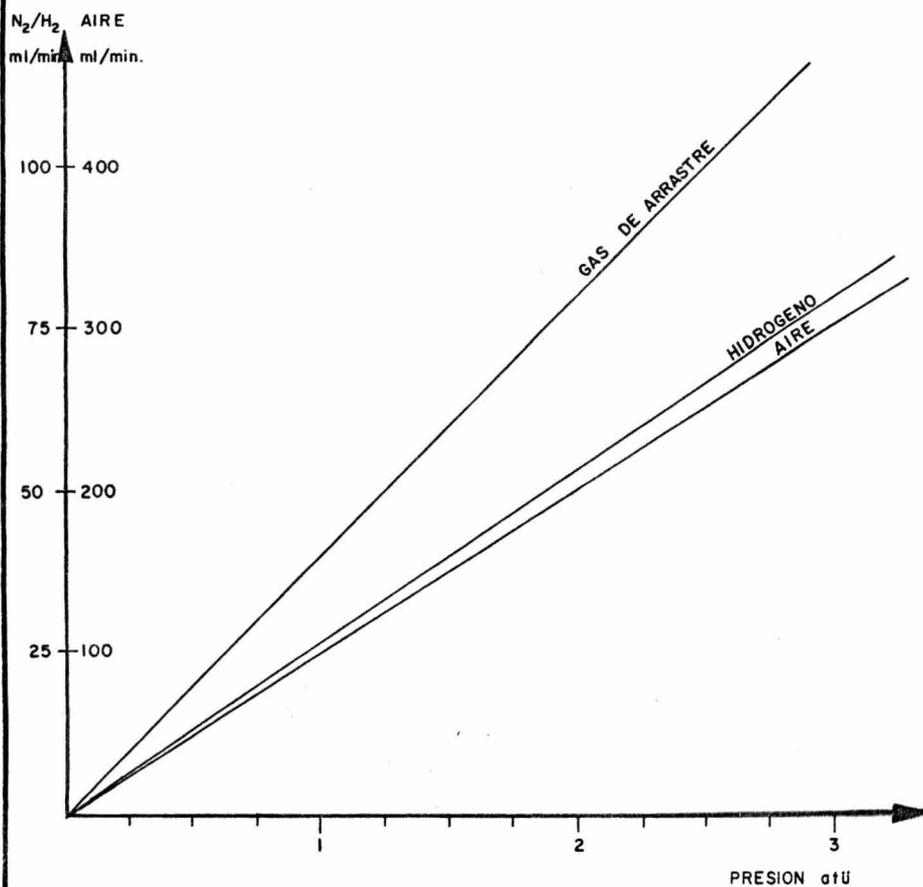
FIG. No. 2



RELACION DE EL FLUJO DE GAS Y LA PRESION EN EL CONTROLADOR DE PRESION.

FIG. No. 3

RELACION DE VELOCIDAD DE FLUJO Y LA PRESION
DE GASES CON DETECTORES DE IONIZACION



III.-SISTEMA DE INYECCION DE MUESTRA

En la figura (4) puede observarse claramente como se encuentra dispuesto un sistema de inyección para columnas de metal, cuando se trata de introducir líquidos.

Cuando se trata de líquidos, la inyección se hace por medio de jeringas hipodérmicas, cuando se trata de sólidos, es necesario disolver perfectamente la muestra en un solvente cuya respuesta no interfiera en la detección e inyectar como si se tratara de un líquido.

Una vez que la muestra es succionada por la jeringa y el volumen (hasta de un microlitro) es ajustado en la misma, ésta se introduce a través del septum, que no son más que pequeños sellos de un material especial de tipo plástico, que tienen la propiedad de permitir la entrada del líquido pero que impiden el retorno del mismo hacia el exterior.

El septum es sostenido por una pequeña tapa roscada, fijándola de esta manera firmemente. Como puede observarse, una vez que la jeringa ha expulsado la muestra líquida dentro del sistema, ésta es vaporizada inmediatamente, ya que el sistema de inyección se encuentra montado sobre un bloque de material especial, que está a una temperatura muy por encima del punto de vaporización de la muestra.

El bloque del sistema de inyección es calentado por medio del sistema controlador de temperatura del puesto de inyección. La temperatura es fijada de acuerdo con las características de la muestra por analizar, pero generalmente la temperatura deberá ser menor que la que se tenga en el sistema de detección. Una vez inyectada la muestra, ésta es arrastrada inmediatamente por el gas portador que se encuentra circulando continuamente por el sistema, y se encarga de llevarla a través de toda la columna hasta llegar al sistema de detección.

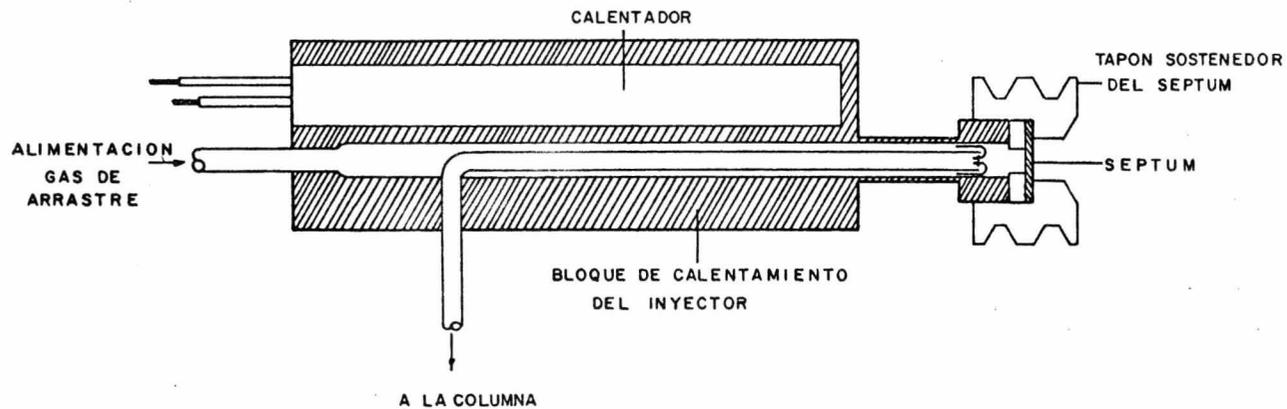


FIG. No. 4 SISTEMA DE INYECCION (COLUMNAS DE METAL)

Cuando se trate de inyectar muestras gaseosas, éstas se harán con válvulas muestreadoras - que permiten siempre la entrada de un volúmen de gas constante.

Es muy importante hacer notar, que el tamaño de la válvula muestreadora para el caso de gases es definitiva en el análisis por realizar. Actualmente se encuentran disponibles en el mercado infinidad de éstas válvulas LOOPS que se -- adaptan a cualquier necesidad de inyección.

IV.- SISTEMA DE COLUMNA CROMATOGRAFICA

La columna es el corazón de un cromatografo, ya que es la parte más importante del mismo, - pues es allí donde se efectúa la separación de - los componentes de una muestra. Por lo tanto, - el éxito o el fracaso de cualquier separación de - penderá en gran parte de la selección de la co- - lumnna más adecuada, la columna consiste en un tu - bo de material especificado, que se encuentra - con material sólido, inerte que mantiene una muy fina capa de un líquido no volátil. La tubería puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio o vidrio, en forma recta, doblada o en espiral, de tal manera que la columna pueda ser colocada en el horno del cromatógrafo. El cobre puede que - no sea apropiado debido a que presenta adsorción o reacción con ciertos componentes de las mues- - tras (aminas, acetilenos y esteroides).

Ciertos compuestos inestables, tales como - esteroides, pueden ser separados mejor en columnas de vidrio. En general, se utilizan columnas de acero inoxidable, que se empaacan cuando toda- - vía se encuentran en forma recta para poder de - esta manera obtener un empaque uniforme, y luego son puestas en la mayoría de los casos, en forma de espiral para facilitar tamaños largos en el - termostado usado. Cuando se manejen columnas en ésta forma, deberá tenerse cuidado de que el diá - metro del espiral deba ser a lo menos 10 veces -

el diámetro de la columna para evitar efectos -- de difusión destructivos. Se tiene conocimiento, de que las columnas rectas, son más eficientes, pero en la mayoría de los casos, se tiene problemas con su manejo y especialmente cuando se maneja con temperaturas altas o programadas. Como se verá más adelante, el largo de la columna, de penderá del grado de resolución que se necesite, estas longitudes, varían desde unos cuantos centímetros hasta más de 20 metros de largo. Las columnas de grandes longitudes, son muy difíciles de usar debido a que provocan grandes caídas de presión, con lo que se tiene aumentos en el flujo de gas de arrastre, elevando de esta manera los costos de operación.

SELECCION DE UNA COLUMNA

Para la elección de la columna más adecuada en un análisis que se desee realizar, deberá tomarse en cuenta los siguientes factores variables, los cuales juegan un papel muy importante.

LONGITUD Y DIAMETRO DE LA COLUMNA
 TEMPERATURA DE LA COLUMNA
 FLUJO DE GAS DE ARRASTRE
 EMPAQUE DE LA COLUMNA

Una buena conjugación de los factores mencionados anteriormente conducirán al desarrollo de un rápido y exacto análisis.

LONGITUD Y DIAMETRO DE LA COLUMNA

La longitud de la columna seleccionada, será una función del grado de separación deseado, del tiempo disponible para el análisis y del tamaño, de la muestra inyectada. De una manera general, podemos decir, que para una temperatura constante, entre mayor sea el largo de una columna

na, mayor será el tiempo de resolución de los -- compuestos. Sin embargo, este problema puede -- evitarse al aumentar la temperatura de operación de la columna.

Los diámetros de las columnas comunmente -- usadas, varían desde 3.175 mm hasta 6.350 mm de diámetro exterior, en ocasiones pueden llegar a ser hasta de dos pulgadas de diámetro. Las columnas más gruesas pueden llegar a tener efectos destructivos de difusión y pueden ser muy caras de llenar. Columnas demasiado angostas presentan problemas de empaque y requieren presiones altas, además de tamaño de muestras aún más pequeños, lo que hace más difícil su uso, pues las válvulas muestreadora o LOOP que se encarga de suministrar un volumen adecuado de muestra son bastante difíciles de fabricar. En el caso de que sean muestras líquidas, será necesario el -- uso de jeringas de volúmenes muy pequeños, llegando a inyectar muestras del orden de décimas de microlitros. Las columnas empacadas convencionales que se encuentran en el mercado, son de 6,350 ó de 3.175 mm. de diámetro exterior.

Existen básicamente tres tipos de columnas, que son:

- a) Columnas tubulares abiertas o capilares.
- b) Columnas tubulares con soporte o SCOT.
- c) Columnas empacadas.

a).- Las columnas capilares están constituidas por un tubo en cuyas paredes interiores se encuentra una finísima capa de un líquido poco volátil, actuando de esta manera, las paredes del tubo como un soporte sólido. El tubo es generalmente muy largo y delgado, llegando a tener longitud hasta de 50 metros por 0.5 mm. de diámetro.

b).- Las columnas tubulares con soporte o columnas SCOT, son semejantes, sólo que se encuentran llenas de pequeñas y finas partículas -

sólidas, haciendo que de esta manera sea posible una película un poco más gruesa.

c).- En las columnas empacadas, el tubo es generalmente más grueso y más corto, llenado con partículas de soporte sólido impregnadas con la fase estacionaria y pueden contener alternativamente partículas de material sólido absorbente.

El poder de resolución de una columna, es - aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de su longitud. Para columnas empacadas existe un pequeño cambio en la resolución para diferentes diámetros de columna. Resoluciones más grandes, se obtienen usualmente cuando se utilizan - partículas más finas en el soporte sólido, pero, esto trae consecuencias como caída de presión. Para columnas capilares la resolución es aproximadamente inversamente proporcional a su diámetro.

Las separaciones más completas se obtienen con las columnas capilares y las columnas SCOT, pero su precio es bastante más notable que el de las empacadas; además las columnas capilares y - columnas SCOT tienen una muy pequeña capacidad - de muestra y son normalmente usadas con un separador en el puente de inyección, el cual permite que sólo una pequeña parte de la muestra inyectada entre a la columna, por lo tanto darán buenos resultados si se utilizan con detectores de muy pequeños volúmenes internos, como el detector de ionización de flama.

Las columnas empacadas tienen bajo costo y poder de separación moderado aceptando muestras de fácil ajuste e inyección.

TEMPERATURA DE LA COLUMNA

Ya que un requerimiento esencial en cromatografía de gases es que los componentes de la muestra se muevan a través de la columna al esta

do vapor, deberá suministrarse suficiente calor al horno del cromatógrafo, para hacer posible - que la muestra se mantenga en estado gaseoso, ya que al introducirla por el puerto de inyección - ésta se vaporiza.

Esto no quiere decir que la columna deberá operar muy por encima del punto de ebullición - del componente, pero en cambio, sí debe tener - una alta presión de vapor a la temperatura de la columna que permita que la muestra se mantenga - en fase gaseosa. La temperatura de la columna - deberá ser lo suficientemente, como para que el análisis se obtenga en un lapso de tiempo razonable y suficientemente baja como para obtener la separación deseada. Es importante el control de la temperatura de la columna. Para la mayoría - de las muestras, mientras más baja la temperatura de operación de la columna, más alto el radio de coeficiente de partición en la fase estacionaria y mejor la separación resultante. En algunos casos no es posible usar una temperatura de operación alta, debido a que podría provocarse - la descomposición térmica de la muestra, y para tales casos se hace necesario el uso de la programación de temperatura, que consiste en un aumento gradual ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de temperatura de la columna a medida que van eluyendo los componentes, sin que se obtenga la descomposición de los componentes, o de la muestra. Si al aumentar la -- temperatura la forma de los picos mejora, indica que esta estaba baja; si los picos emergen rápidamente y en formas extrañas, indica que la temperatura esta muy alta. La fig. (5) muestra el comportamiento de una muestra al variar la temperatura.

FLUJO DE GAS DE ARRASTRE

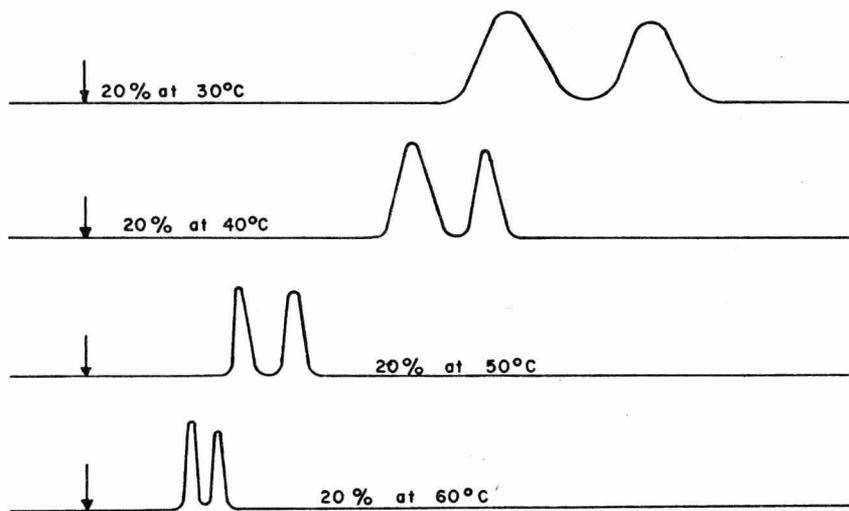
La eficiencia de una columna depende de la selección de la velocidad lineal correcta del -- gas. Un vapor común para columnas de 6.350 mm. de diámetro exterior es de 75 ml./min.; para co-

lumnas de 3.175 mm. es de 25 ml/min.

EMPAQUE DE LA COLUMNA

Debido a los diferentes tipos de empaque - que pueden encontrarse en una columna cromatográfica, y a la diferencia básica entre la cromatografía gas-líquido y cromatografía gas-sólido es el empaque; es necesario realizar una clasificación de la cromatografía, basándose en el tipo y estado físico de las fases estacionario y móvil.

FIG. No. 5



EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL TIEMPO DE RETENCION DE UNA MUESTRA

Como ya se ha dicho, la base para una separación cromatográfica de gas es la distribución de una muestra entre dos fases. De estas dos -- fases, una de ellas es la fase móvil o fase gaseosa y la otra es la fase estacionaria. Cuando se tiene por empaque un sólido activo, se habla de cromatografía de gas-sólido. Esta técnica depende de las propiedades de adsorción del empaque de la columna para separar muestras. Si la fase estacionaria es un líquido, se habla de cromatografía gas-líquido. En este caso, la fase estacionaria se encuentra absorbida en un sólido inerte, cuya única función es la de proporcionar una gran área de contacto. La fase móvil o fase gaseosa es precisamente la muestra, que la previamente se ha evaporado.

La siguiente tabla nos dará una clasificación más exacta de la cromatografía.

FASE MOVIL	FASE ESTACIONARIA	CLASIFICACION
GAS	SOLIDO	CROMATOGRAFIA DE ADSORCION - GAS O CROMATOGRAFIA GAS SOLI DO.
GAS	LIQUIDO SOPORTADO POR UN SOLIDO	CROMATOGRAFIA GAS LIQUIDO O CROMATOGRAFIA DE SOLUCION -- EVAPORACION.
LIQUIDO	SOLIDO	CROMATOGRAFIA DE ADSORCION O CROMATOGRAFIA LIQUIDO SOLIDO
LIQUIDO	LIQUIDO SOPORTADO POR UN SOLIDO.	CROMATOGRAFIA LIQUIDO-LIQUI- DO O CROMATOGRAFIA DE PARTI- CION.
SOLIDO DISUELTO	SOLIDO	ELECTROCROMATOGRAFIA O ELEC- TROFORESIS.

La electrocromatografía es un método importante dentro de la cromatografía, pero no puede clasificarse sola por cuanto respecta a las fases estacionarias y móvil, ya que es necesario aplicar una técnica complementaria que consiste en introducir un cambio de voltaje a través de la columna cromatográfica.

En este pequeño trabajo, sólo se hará referencia a cromatografía gas-líquido, y en algunos casos o cromatografía gas-sólido, debido a que nuestras necesidades nos lo imponen así.

Gracias a la clasificación anterior podemos observar que básicamente son tres los parametros que intervienen en el empaque de una columna.

- a).- SOPORTE SOLIDO INERTE.
- b).- FASE ESTACIONARIA.
- c).- SOLIDO ACTIVO.

a).- SOPORTE SOLIDO INERTE.

El propósito del soporte es proveer el medio de distribución de la fase líquida y debe tener la siguiente cualidades.

- a).- INERTE o un mínimo de efectos químicos.
- b).- De fuerza de opresión alta.
- c).- De área de contacto grande.
- d).- De forma regular y tamaño uniforme.
- e).- De estructura porosa con un diámetro - en sus poros medianamente uniforme en el rango de diez micras o menos.

Debe cuidarse que no sufra trituración al manejarla.

Existen dos tipos básicos de material de soporte para cromatografía de gases y que se encuentra en el mercado bajo el nombre de chromo--sorb.

Chromosorb P

Chromosorb W

El grado "P" de color rosado se prepara a base de ladrillo refractario, mientras que el Chromosorb de grado "W" se preparan con ayuda de filtro Celite. El Chromosorb "P" se utiliza --- cuando se desea la eficiencia de columna más alta. La superficie de este material, muestra sin embargo una gran adsorción de los compuestos polares. El Chromsorb "W" se utiliza donde se requiere una superficie relativamente inerte. La eficiencia obtenida de la columna no es tan alta como la obtenida con Chromsorb "P". Es un material calcinado de flujo, de color blanco y relativamente blando.

En general los soportes sólidos se clasifican en diatomáceos y no diatomáceos. Entre los primeros podemos citar a los que se fabrican teniendo como base los lechos de esqueletos de algas de una célula. Los Chromosorb de tipo "P" - y "W" se preparan por calcinación de la diatomi-ta para el "W" y ladrillo molido para el "P".

Entre los no diatomáceos, podemos citar las cuentas de vidrio, arena, baldosa sin barniz, el vidrio molido, etc.

b).- FASE ESTACIONARIA.

La elección correcta del solvente de partición, también llamado fase estacionaria o fase líquida, es probablemente el parametro más importante en cromatografía gas líquido, idealmente el solvente debe tener las siguientes características:

- a).- Las muestras deben exhibir diferentes coeficientes de distribución.
- b).- Las muestras deben tener una solubilidad razonable en el solvente.
- c).- El solvente debe tener una presión de vapor imperceptible bajo temperaturas de operación.

La versatilidad y selectividad de la cromatografía gas-líquido se debe a la amplia selección de solventes disponibles. El radio de coeficiente de partición (volatilidad relativa sobre el solvente), puede incrementarse 50 veces - en diferentes líquidos. La cantidad de fase líquida usada deberá ser suficiente para cubrir - las partículas con una capa delgada y uniforme, no debe usarse tampoco más del necesario ya que se formarían lagunas de líquido disminuyendo con esto la eficiencia de la columna y aumentando el tiempo de retención. Una carga de líquido muy - baja, ocasiona una adsorción de la muestra en el soporte visible.

Lo anterior puede evitarse recurriendo a información bibliográfica, donde se encontrarán -- los resultados que se han obtenido a través de - las experimentaciones, haciendo más fácil de - acuerdo a las urgencias hechas por los autores - de las investigaciones, el desarrollo de un aná- lisis del cuál se tenga necesidad.

c).- SOLIDOS ACTIVOS

Para el caso de cromatografía gas-líquido, los sólidos usados han actuado como soportes única- mente, habiéndose tomado medidas para hacerlos tan inertes como sea posible. En la cromatografía gas-sólido, los componentes de la muestra se separan por adsorción en un sólido activo, tales como la alumina, carbón vegetal, sílica gel, o - tamices.

Para separaciones de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, metano y gases raros, debe usarse una columna adsorbente. No - existen fases líquidas para separar tales mues- tras. En general las columnas adsorbentes se emplean solamente para gases inertes e hidrocarburos hasta de tres carbonos. Para compuestos de peso molecular alto, se requieren tiempos largos de retención y los picos son algo difíciles de - determinar.

V.- DETECTORES.

A pesar de que la columna es el corazón del cromatógrafo de gas, las mejores separaciones pasarían desapercibidas sino fuera por los detectores cromatográficos. Un detector cromatográfico es un dispositivo que indica la presencia y mide la cantidad de componentes separados presentes - en el flujo de gas de arrastre que sale de la coluna cromatográfica.

El sistema de detección incluye generalmente el detector en sí mismo, el cuál emite una señal eléctrica proporcional a la cantidad de componente presente, cuenta además con los instrumentos necesarios para transformar la señal del detector a una forma adecuada para registro final.

Los detectores de acuerdo a los cromatogramas que producen, pueden ser de dos tipos:

A.- DETECTORES DE TIPO INTEGRAL.

B.- DETECTORES DE TIPO DIFERENCIAL.

Detectores de tipo integral: Son aquellos detectores que responden proporcionalmente a la masa total de materia que emerge de la columna. Este tipo de detectores, al pasar gas de arras--tre puro a través de ellos, la carta del regis--trador muestra una línea recta, cuando una zona de componentes pasa, la pluma del registrador se mueve a través de la carta por una distancia proporcional a la masa total del componente en la zona. Cuando aparece otra zona de componentes, la pluma se vuelve a mover a través de la carta. El cromatograma que se obtiene con un detector - de este tipo consiste en una serie de escalones en los cuales la distancia entre niveles consecutivos de la curva es proporcional a la masa total del componente correspondiente al escalón.

La desventaja más seria de estos detectores, es que carecen de versatilidad y de sensibilidad.

En la siguiente figura se muestra un cromatograma clásico correspondiente a un detector integral.

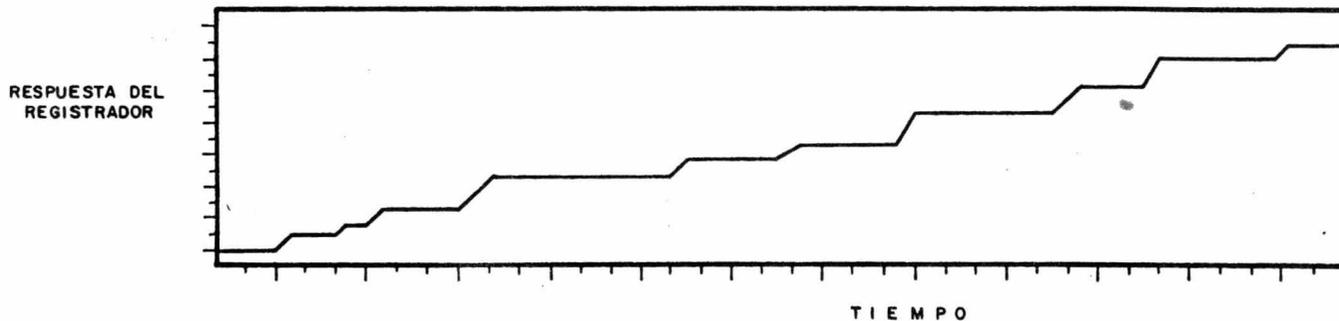


FIG. No. 6

CROMATOGRAMA TIPICO CORRESPONDIENTE A UN DETECTOR INTEGRAL

Detectores de tipo integral: Los detectores integrales son aquellos que dan una respuesta proporcional a la concentración o a la masa de flujo que emerge de la columna, es decir, registran cantidades MOMENTARIAS del afluente de gas. El ejemplo más familiar de detector que responde a la concentración es el detector de conductividad térmica. El detector de ionización de flama es un ejemplo de detector que responde a la masa de flujo. El cromatograma producido por los detectores diferenciales consiste en una serie de picos, cada uno de ellos corresponde a un componente diferente, y el área bajo cada pico es proporcional a la masa total de ese componente de la muestra.

Los detectores diferenciales son más comúnmente usados debido a su versatilidad y exactitud.

La siguiente figura nos muestra un cromatograma correspondiente a un detector diferencial:

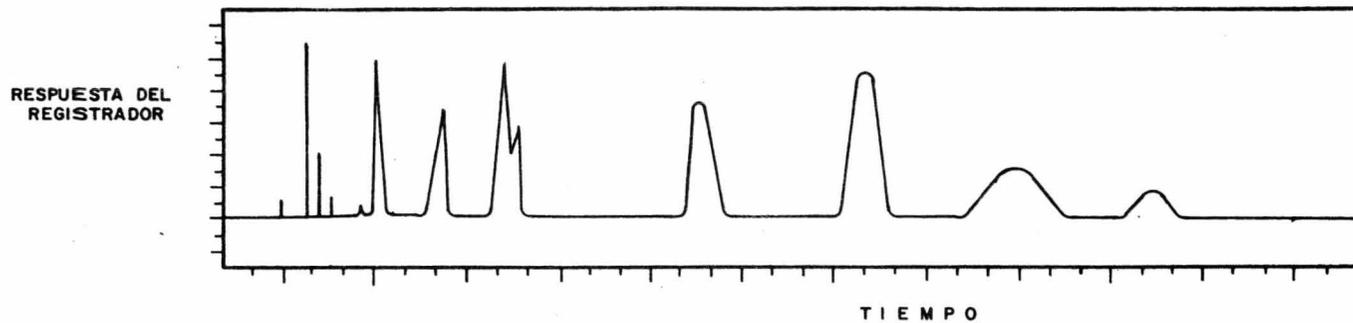


FIG. No. 7

CROMATOGRAMA TIPICO CORRESPONDIENTE A UN DETECTOR DIFERENCIAL

Los detectores pueden también clasificarse de acuerdo con el principio bajo el cuál operan, y así de esta manera tenemos que existen los siguientes tipos:

DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA.
 DETECTORES DE IONIZACION DE FLAMA.
 DETECTORES DE CAPTURA DE ELECTRONES.
 DETECTOR DE HELIO.
 DETECTOR DE FOSFORO.
 DETECTOR MICROTRANSVERSALES.

En el presente trabajo, sólo se hará mención de los dos primeros tipos de detectores mencionados, ya que son los más importantes.

DETECTORES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

Teoría de Operación.- Los detectores de conductividad térmica están basados en el principio de que un cuerpo caliente pierde calor en una velocidad que depende de la composición del gas -- que circule a través de él.

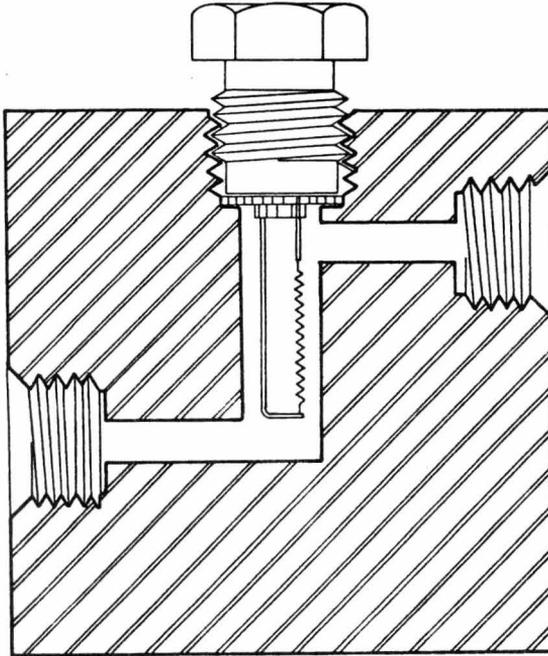
El calor puede fluir de un cuerpo caliente a un cuerpo frío por los siguientes medios:

- a).- CONDUCCION TERMICA.
- b).- CONVECCION LIBRE O FORZADA.
- c).- RADIACION.

Es una celda de conductividad térmica, el calor fluye por los tres medios mencionados; sin embargo, la principal pérdida de calor se debe a conducción térmica. En la fig. (8) se muestra una celda típica de conductividad térmica.

Como puede observarse, la celda consiste en un filamento de metal soportado dentro de una cavidad en un bloque de metal. El filamento es hecho de un material cuya resistencia eléctrica varía gradualmente con la temperatura. Una corriente constante (del orden de milivoltios) se pasa

FIG. No. 8



CELDA TIPICA DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

FIG. No. 9

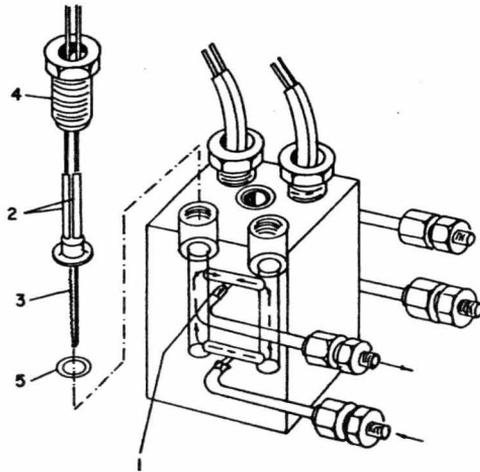


DIAGRAMA FUNCIONAL DEL DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

- 1 FLUJO DE GAS
- 2 AISLANTE PROTECTOR
- 3 FILAMENTO
- 4 TUERCA DE ENSAMBLE
- 5 EMPAQUE

a través del filamento, causando que este se caliente.

Como puede observarse, la celda consiste en un filamento espiral de metal soportado dentro de una cavidad en un bloque de metal. El filamento es hecho de un material cuya resistencia eléctrica varía gradualmente con la temperatura. Una corriente constante (del orden de milivolts) se pasa a través del filamento, causando que este se caliente.

En una celda de éste tipo y utilizándose helio como gas de arrastre y aplicando una corriente de 175 mA., el filamento puede alcanzar una temperatura de 100°C. por encima de la temperatura del bloque. La temperatura del filamento está determinada por el equilibrio entre la potencia eléctrica de entrada I^2R y la pérdida de potencia térmica debida a la conducción de calor por el gas circulante.

Cuando se tiene gas de arrastre puro fluyendo, la pérdida de calor es constante y por tanto la temperatura del filamento es también constante.

Si la composición del gas cambia, por ejemplo cuando un pico de la muestra aparece, la temperatura del filamento cambia, habiendo un cambio correspondiente en la resistencia eléctrica. Este cambio de resistencia es medido por un circuito llamado puente Wheatstone, el cuál emite una señal eléctrica que será proporcional a la cantidad de componente en la muestra.

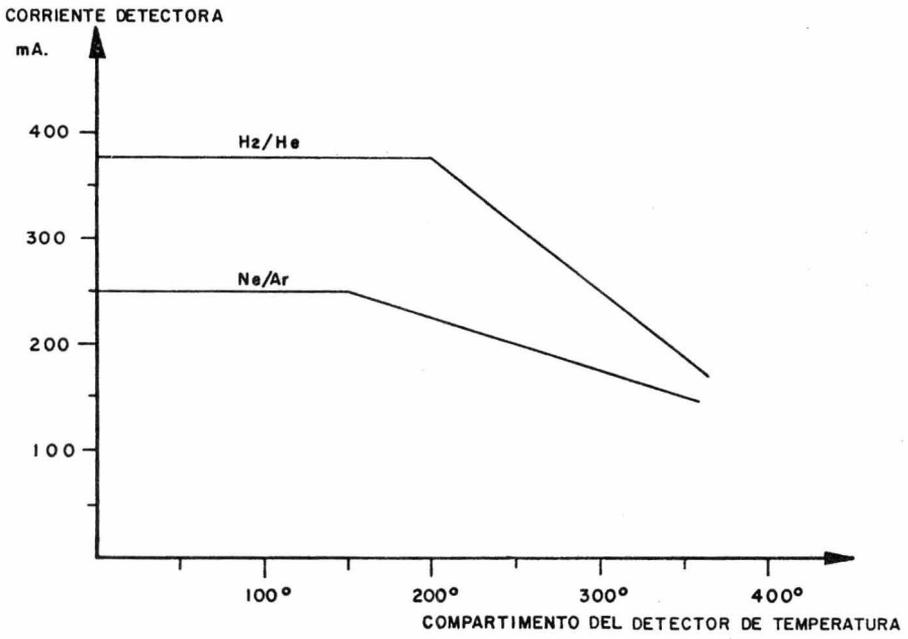
Los filamentos metálicos son escogidos debido a su alto coeficiente de resistencia a la temperatura y su resistencia a la corrosión química. Los filamentos metálicos comunes son de platino, tungsteno, níquel y aleaciones de tungsteno.

La siguiente tabla nos muestra las caracte-

rísticas de algunos filamentos comunmente usa---
dos.

FILAMENTO	OHMS FRIO	CORRIENTE NITROGENO	MAXIMA	RECOMENDADA HELIO
W (FUNGSTENO)	20	175 mA		350 mA
WX (TUNGSTENO + 3% RENIO)	31	150		300
W-2 (TUNGSTENO)	40	125		300

FIG. No. 10



FILAMENTO DE CORRIENTE PERMISIBLE

CIRCUITO ELECTRICO

El cambio en la resistencia del filamento - debe ser medido y convertido a una señal de salida. La figura (11) muestra un circuito simple - de Wheatstone.

Cuando los cuatro filamentos $S_1 - S_2$ y $R_1 - R_2$ están a la misma temperatura, tienen la misma resistencia, entonces el puente está balanceado y no hay señal de salida.

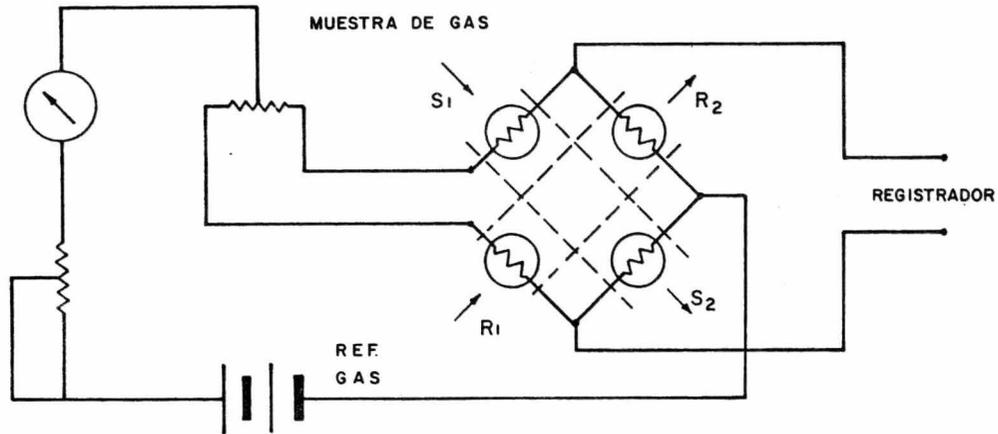
Sin embargo, si la resistencia de los filamentos S_1 y S_2 cambia debido a un cambio en la - composición del gas, tiene lugar un desbalance - del puente y una señal de salida se genera. La mayoría de los bloques detectores contienen dos pares de filamentos pareados $S_1 - R_1$ y $S_2 - R_2$. El gas de referencia fluye sobre los filamentos R_1 y R_2 , mientras que el gas de arrastre y la -- muestra de la columna pasa por los filamentos -- S_1 y S_2 . Este arreglo proporciona el doble de señal debido a los filamentos y estabiliza el -- puente contra variaciones de temperatura.

A continuación se hace una pequeña descrip- ción de la manera en que las variables afectan - el comportamiento de un detector de conductivi- dad térmica.

CORRIENTE

Al detector se le suministrará corriente a través de una batería de voltaje constante para poder calentar los filamentos, pero si se aumenta la corriente a éstos, aumenta también la se- ñal del detector, además, el aumento de corriente aumenta la temperatura del alambre (y por lo tanto la resistencia). Entonces el resultado - que se obtiene es un aumento de cuatro a seis ve ces en sensibilidad para un aumento doble de co- rriente. Por otro lado, el exceso de corriente puede también provocar inestabilidad en la línea

FIG. No. 11



CIRCUITO SIMPLE DE WHEATSTONE UTILIZADO EN CELDAS DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

base y en algunas ocasiones, puede llegar a quemar los filamentos.

GAS PORTADOR

Al elegir el gas portador lo más diferente posible a la muestra (diferencia en conductividad térmica), se prevee una alta sensibilidad. En la mayoría de los casos el Helio o el Hidrógeno no preveen la más alta sensibilidad para los compuestos orgánicos.

Ya que un detector de conductividad térmica, es un detector que responde a la concentración, deduciremos la ecuación que nos muestra el comportamiento del mismo con respecto a otras variables.

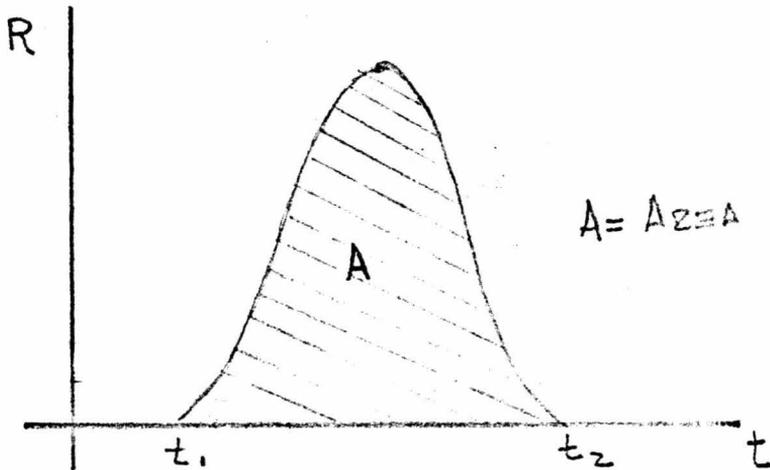
$$R, = K, C, \dots\dots\dots (1)$$

Donde R es la respuesta del detector en milivoltios.

K, es la constante de proporcionalidad.

C es la concentración del componente pasado a través del detector.

Si la respuesta del detector (R) es graficada contra el tiempo (t), obtenemos una curva como la siguiente:



Si el área sombreada es A;

$$A = \int_{t_1}^{t_2} R dt$$

Sustituyendo el valor de R dado en la ecuación - (1), tendremos

$$A = \int_{t_1}^{t_2} K, C dt = K, \int_{t_1}^{t_2} C dt \quad (2)$$

Ahora si consideramos una zona de componente en la forma de un paquete, en el cual la concentración del componente es constante e igual a M/V .

Donde M es la masa total del componente en el paquete.

V es el volumen del paquete.

Si C es constante

$$A = K, C \int_{t_1}^{t_2} dt = K, C (T_2 - T_1) = K_1 C At \quad (3)$$

Pero la concentración C es por definición.

$$C = \frac{M}{V} \quad (4)$$

Entonces el área A:

$$A = (K, \frac{M}{V}) At \dots\dots (5)$$

Sin embargo $V = F \times T$

Donde F es la velocidad de flujo del gas de arrastre. Así que sustituyendo en (5) el valor de At

$$At = \frac{V}{F}$$

$$A = (K_1 \frac{M}{V}) \frac{V}{F}$$

$$A = K, \frac{M}{F} \dots\dots 6$$

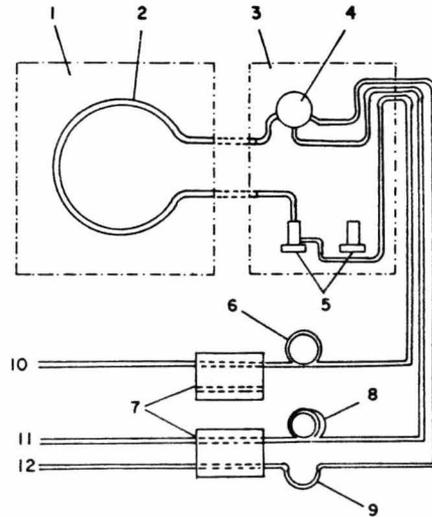
De esta manera obtenemos el resultado deseado

$$A = \frac{K, M}{F} \dots\dots (7)$$

La ecuación (7) nos dice que el área del pico es directamente proporcional a la masa total del componente, e inversamente proporcional a la velocidad de flujo.

Así que, para análisis cuantitativos precisos con detectores de conductividad térmica, la velocidad de flujo debe mantenerse constante.

FIG. No. 12



FLUJO DE GAS DURANTE LA OPERACION CON UN SOLO DETECTOR IONIZADOR DE FLAMA

- 1 Columna de compartimento
- 2 Columna
- 3 Detector de compartimento
- 4 Quemador
- 5 Entrada de muestra
- 6 Capilares para cargar gas
- 7 Trozos de filtros
- 8 Capilares de H₂
- 9 Capilares de aire
- 10 Cargadores gas
- 11 H₂
- 12 Aire

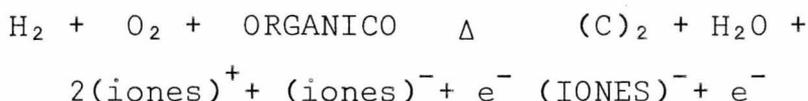
DETECTORES DE IONIZACION DE FLAMA

Principio de Operación.

Los detectores de ionización de flama operan sobre el principio de la conductividad eléctrica de un gas, la cuál es directamente proporcional a la concentración de partículas cargadas dentro de un gas.

La figura (13) muestra un esquema del circuito detector de ionización de flama:

Como puede verse, el gas que viene de la columna fluye a través del espacio de electrodos y llega hasta la fuente ionizante (flama de Hidrógeno), la cuál ioniza las moléculas presentes en el flujo de gas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

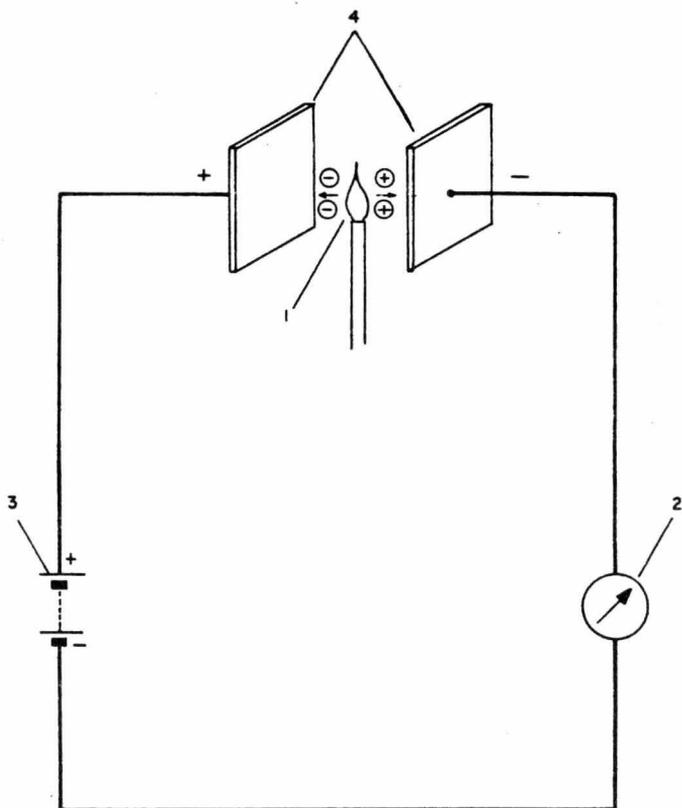


CORRIENTE

La presencia de partículas cargadas (iones positivos, negativos y electrones) dentro del espacio entre electrodos, causa una corriente I , que viaja a través del espacio y es colectada en una de las placas y de ahí pasa a una resistencia R_2 . La caída de voltaje resultante E_0 a través de R_2 es amplificada por un electrómetro o un transistor de efecto de campo y alimentada a un registrador potenciométrico, donde se tendrá el resultado final.

Para los detectores que responden a la masa de flujo tal como los detectores de ionización de flama, obtenemos la siguiente ecuación:

$$R = K_2 \left(\frac{dm}{dt} \right)$$



- 1 FLAMA
- 2 AMPERIMETRO
- 3 C.D. ABASTECIMIENTO DE VOLTAJE
- 4 ELECTRODOS

FIG. No. 13

PRINCIPIO DEL DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

Donde K es una constante de proporcionalidad.

m es la cantidad de masa de un componente dentro del detector en un instante dado.

R y t tienen los significados previos.

Siguiendo el mismo procedimiento que para los detectores de conductividad térmica, obtenemos:

$$A = \frac{t_2}{t_1} R dt = \frac{t_2}{t_1} K_2 \left(\frac{dm}{dt} \right) dt =$$

$$K \frac{t_1}{t_1} \frac{dm}{dt} dt$$

$$A = K_2 \frac{t_2}{t_1} dm$$

$$A = K_2 m$$

Esta última ecuación nos dice que para un detector que responde a la masa de flujo, el área del pico es proporcional a la masa total del componente eluido. Sin embargo, a diferencia del detector de concentración, el área del pico para un detector de masa de flujo es independiente de la velocidad de flujo de gas de arrastre. Así una velocidad de flujo constante no es tan crítica para un detector de ionización de flama, y sí para un detector de conductividad térmica.

CARACTERISTICAS DE UN DETECTOR

Como ha podido observarse, los detectores -

cromatográficos difieren grandemente entre sí en su principio de operación, y por lo tanto es difícil establecer bases para poder compararlos; - sin embargo, ciertas características, que son -- típicas en ellos, nos indican la utilidad de cada uno de ellos.

Entre las características que pueden considerarse más importantes, están las siguientes:

- a).- SENSITIVIDAD.
- b).- RESPUESTA.
- c).- RUIDO Y CANTIDAD MINIMA DETECTABLE.

SENSITIVIDAD

También se acostumbra llamarle sensibilidad, y es una de las características más deseables de un detector.

En la figura (9) se aprecia una gráfica en la que se observa el cambio en la respuesta R - del detector, que corresponde a un cambio en la concentración Q. De ésta manera tenemos que para cualquier detector la sensibilidad es:

$$S = \frac{AR}{AQ}$$

De aquí podemos concluir que la parte recta de la gráfica indica que el detector responde linealmente a un cierto rango de Q, y que cuando - se obtenga una región no lineal, ésta representará los límites del detector que impone la máxima concentración de soluto presente en el detector.

De igual manera, hay una concentración definida mínima la cuál podrá el detector censar con un grado definido de certeza.

Dicho de otra manera más sencilla la sensibilidad de un detector, nos dirá la cantidad máxima y mínima que será capaz de detectar confiablemente.

RESPUESTA:

La respuesta de un detector puede definirse como la cantidad de señal eléctrica generada por una cantidad dada de muestra.

RUIDO Y CANTIDAD MINIMA DETECTABLE

Los valores de sensibilidad de un detector, son sólo generales, a menos que se haga referencia al nivel de ruido. El ruido eléctrica de un detector se define como las variaciones que se obtienen de la descarga de un detector. Como la salida eléctrica de un detector puede incrementarse a casi cualquier calor deseado por ampliación electrónica, el ruido eléctrico inherente en el detector, también se amplifica y puede llegar a alcanzar un valor donde el nivel del ruido es lo bastante alto como para poder esconder la respuesta del detector. (Esto afecta principalmente cuando se trata de detectar cantidades muy pequeñas). Por lo tanto, el nivel del ruido limita la concentración (o masa de flujo) de componentes que pueden ser detectados.

En la siguiente figura se muestra una gráfica de la traza del registrador. Las espigas de alta frecuencia, representan ruido eléctrico en la señal amplificada.

El valor de pico a pico promedio es llamado N. Es claro que un componente cualquiera, que desee detectarse deberá dar una respuesta de detector igual a dos veces el nivel del ruido. Por ejemplo si el nivel de ruido es de dos milivolts, entonces la concentración mínima detectable deberá dar una respuesta eléctrica mínima de 4 milivolts.

Además de los requerimientos indicados anteriormente el detector deberá ser también simple, barato, tosco y razonablemente insensible a cambios de flujo de gas, operable sobre tasas de am

RESPUESTA DEL
REGISTRADOR

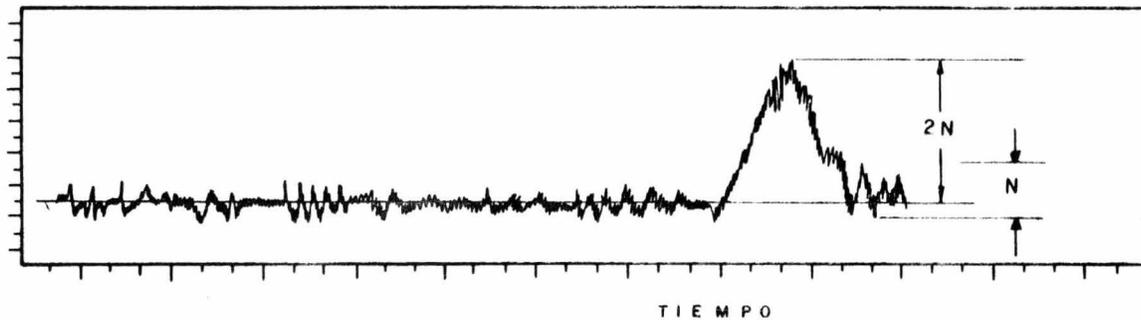


FIG. No. 14

plias temperaturas y con respuestas independientes a la naturaleza de la muestra. Tampoco debe absorber o reaccionar con cualquiera de los componentes de la muestra.

A continuación se presenta un resumen de -- las características para detectores de conductividad térmica y de ionización de flama.

DETECTORES DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

Cantidad mínima	2-5 Mg (100 ppm en 25 Ml.
Detectable	Líquido ó 100 ppm en 5 ml de gas)
Respuesta	Todos los componentes excepto el portador.
Estabilidad	Buena
Gas Portador	H _e
Límite de temperatura	450°C.

RESUMEN.- No. destructivo, estable, sensibilidad moderada, sencillo de operar. Requiere buena temperatura y control de flujo.

DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA.

Cantidad mínima detectable	0.00001 Mg.
Respuesta	Sensible a todos los compuestos orgánicos.
Estabilidad	Buena (insensible a cambios de temperatura).
Límite de temperatura	400°C.

Gas Portador

Nitrógeno o Helio.

RESUMEN.- Barato, simple, extremadamente tosco, puede soportar temperaturas extremas. Insensible a gases fijos, insensible al agua, haciéndolo especialmente útil para los análisis de soluciones acuosas diluída.

VI.- CONTROL DE TEMPERATURA.

Como ya se ha podido observar, en un sistema cromatográfico, es necesario tener control, - no sólo sobre la temperatura de la columna, sino también sobre el puerto de inyección y sobre el detector.

Debido a que éstas tres temperaturas proveen diferentes funciones, es mejor que el instrumento posea controles de temperatura independientes.

Temperatura del Puerto de Inyección.

El Puerto de Inyección debe estar lo suficientemente caliente como para vaporizar la muestra (cuando se trate de líquidos), tan rápido -- como se inyecte, a modo de que no haya pérdida - de muestra en la operación de inyección.

Sin embargo, la temperatura del puerto de - inyección deberá ser lo suficientemente baja como para evitar la descomposición química de la - muestra.

Temperatura de la Columna.

La temperatura de la columna, deberá experimentar, hasta llegar a obtener aquella en la - que el tiempo de análisis sea el mínimo. Sin -- que ésto afecte la separación adecuada. Como se mencionó anteriormente, por cada 30°C de disminución en la temperatura de la columna, el tiempo de retención para la muestra se duplica. Sin embargo en algunos casos no es posible usar una --

temperatura dentro del sistema, y tampoco podemos usar una muy alta, sin correr el riesgo de descomponer térmicamente la muestra; en estos casos es muy recomendable utilizar temperaturas programadas, con lo que es posible ir aumentando progresivamente la temperatura de la columna conforme cada componente de la muestra eluya y con esto lograr una separación perfecta.

Temperatura del Detector.

La influencia del cambio de la temperatura sobre el detector, depende considerablemente en el tipo de detector usado. Sin embargo, como una regla general, puede decirse que el detector y las conexiones de la salida de la columna, deberán encontrarse lo suficientemente calientes, como para no producir la condensación de la muestra.

VII.-REGISTRADORES

El registrador potenciométrico es el último de los accesorios necesarios para el sistema cromatográfico, y es aquel instrumento donde se va a representar gráficamente el resultado del análisis cromatográfico.

Gracias al cromatograma que queda impreso sobre la carta del registrador, será posible determinar el análisis cuantitativo o cualitativo de una muestra.

En aquellos casos, en que el análisis se concentre únicamente en su carácter cualitativo, es imprescindible el uso de registrador, pues es aquí donde podrá observarse el número de picos y su tiempo de elusión.

En algunos casos, cuando previamente se ha determinado el orden de elusión de los componentes de una muestra y además se cuenta con un integrador y un impresor, el uso de registradores

no se hace tan estricto ya que el impresor se en cargará de dar el resultado final ya cuantifica-
do.

En un registrado, un parametro muy importante es la velocidad de la carta, pues la forma de los picos que se obtienen puede ser alternada aumentando o disminuyendo dicha velocidad.

III.- DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso para la producción de amoniaco - consiste esencialmente en hacer reaccionar nitrógeno e hidrógeno a alta temperatura a través de la siguiente ecuación.



El Hidrógeno necesario para la reacción es obtenido por medio de la reformación del gas natural que se obtiene de la perforación de los pozos petroleros.

El proceso para la obtención de amoniaco líquido anhidro, consta esencialmente de las siguientes fases:

- 1.- Preparación del flujo del gas de síntesis.
 - a).- Dusulfurización del gas de sintesis.
 - b).- Reformación primaria.
 - c).- Reformación secundaria y adición de - nitrógeno.
 - d).- Mutación de CO a H₂ y CO₂ con vapor de agua.
- 2.- Purificación del gas de síntesis.
 - a).- Extracción del CO₂ por absorción.
 - b).- Conversión de CO y CO₂ (óxidos totales) a CH₄ (Metanción).
- 3.- Síntesis de Amoniaco Líquido.
 - a).- Compresión del gas de síntesis.
 - b).- CONVERSION DEL GAS DE SINTESIS A AMONIACO.
 - c).- Separación del amoniaco líquido del gas de síntesis.
- 4.- Separación de incompensables (metano y argon).

1.- Preparación del Flujo de Gas de Síntesis.

a).- Desulfurización del gas natural.

La alimentación de gas natural necesaria para el proceso, es administrada a través, del gasoducto que comunica a Ciudad Pemex con Minatitlán. El gas natural está compuesto de hidrocarburos de bajo peso molecular, esencialmente de metano. Su análisis, por medios cromatográficos, nos reporta la siguiente composición promedio:

	% MOL.
METANO	94.01
ETANO	4.42
PROPANO	1.24
BUTANO	0.24
PENTANO	0.03
H ₂ S	p.p.m.

Es de hacerse notar que aunque la presencia de ácido sulfúrico, mercaptanos y otros compuestos de azufre es mínima, es esencial deshacerse de ellos, ya que constituyen un elemento nocivo, para el catalizador de los reformadores, reduciendo su actividad, por lo que su eliminación es primordial.

Esta eliminación de azufre (desulfurización) tiene lugar en una torre empacada con óxidos de zing a alta temperatura, lo que la hace más selectiva al azufre. Ya que los empaques de óxido de zing llegan a agotarse, existen dos purificadores, las cuales trabajan alternativamente. La regeneración de las torres empacadas se hace con vapor sobrecalentado, haciéndolo circular a contra corriente, eliminando a la atmósfera el azufre liberado.

El gas desulfurizado puede tener finos de carbón que pueden ser núcleos para que en la reformación se forme más carbón, por lo que, para eliminar lo que se utilizan dos filtros de car-

bón que operan en paralelo.

Es importante que la eliminación de azufre sea casi completa, por lo que se permite un efluente gaseoso que contenga como máximo una parte por millón de contenido de azufre.

b).- Reformación Primaria.

El flujo de gas limpio que emerge de las torres de carbón, es enviado directamente al reformador, primario que no es más que un reactor multitubular, cuyos tubos se encuentran empacados con catalizador de óxido de níquel.

El gas desulfurizado es mezclado con una corriente de vapor de agua a alta presión, para promover y favorecer las reacciones deseadas.

Reacciones de reformación.- El catalizador promueve dos reacciones simultáneas en el reformador y son las siguientes:



La reacción metano-vapor.- Es bastante endotérmica, del orden de 54,000 CAL/gr. y es controlada manteniendo un exceso de calor para evitar que se ensucie el catalizador con carbón, el cual se forma cuando no hay el suficiente vapor de agua.

En esta primera etapa de reformación, se obtiene un grado de conversión de metano a hidrógeno de alrededor del 70%.

Condiciones de Reformación.- Debido a las relaciones de volumen, el uso de bajas presiones tenderá a favorecer las reacciones; sin embargo, altas temperaturas incrementan la constante de equilibrio. Por lo tanto, se usan altas tempera

turas con alta presión sin resultados de pérdida de eficiencia. Además, para que la reacción se vea desplazada hacia la derecha, también se necesitará una alta relación vapor/metano.

c).- Reformación Secundaria y Adición de Nitrógeno.

El efluente de la primera reformación, cuyo contenido aproximado de metano sin reaccionar es de 10%, pasa a una segunda reformación, donde - además se suministra aire atmosférico, que es la fuente de donde se obtiene el nitrógeno necesario para la producción de amoníaco.

El flujo de gas entra al reformador secundario por la parte superior del mismo y es forzado a circular hacia abajo a través de los tubos que se encuentran catalizados a base de óxido de níquel. El flujo de gas pasa a la zona de combustión del reformador, cuya temperatura es de - 1100°C. para completar la reacción de reformación.

El oxígeno del aire reacciona con el hidrógeno y monóxido de carbono elevando la temperatura y forzando la reacción más hacia la derecha, lo cual da una cantidad muy baja de metano sin reaccionar. El contenido permisible de metano - sin reaccionar, en el flujo de salida del reformador secundario es de 0.30%.

Como es de suponer, la cantidad de aire suministrado al reformador secundario está fijada -- por los requerimientos de nitrógeno, así que el grado de reformación total será regulado por la variación de la temperatura del reformador primario.

El afluente del reformador secundario, sale por el fondo a una temperatura de 1000°C y pasa a través de dos intercambiadores de calor generando vapor de alta presión con lo que se reduce la temperatura del flujo de gas a aproximadamente 480°C, temperatura adecuada para poder alimentar

tar al convertidor de CO en su sección de alta temperatura.

d).- Conversión de CO A H₂ y CO₂

Debido a que el óxido de carbono es venenoso para el catalizador del reactor de síntesis y además es una fuente de hidrógeno, debe eliminarse de la corriente gaseosa, haciéndose enseguida su conversión a CO₂ e Hidrógeno utilizando vapor de agua.

La reacción principal que tiene lugar en el convertidor, es la siguiente:



La reacción anterior se lleva a cabo en un convertidor que consta de dos secciones, una de alta temperatura y otra de baja. La razón de esto, es de un caracter termodinámico, ya que las bajas temperaturas favorecen una conversión más completa de monóxido, pero la velocidad de reacción se ve favorecida por una temperatura alta, de esta manera, el flujo de gas de proceso que procede de la unidad de reformación, entra primeramente a la sección de alta temperatura en el convertidor.

El convertidor se encuentra provisto de una cama de catalizador a base de óxido de fierro. El gas que sale del convertidor de alta temperatura, pasa inmediatamente a la sección de baja temperatura, en la que se utiliza un tipo de catalizador que es a base de óxidos de zing, cobre y cromo, los cuales permiten utilizar temperaturas más bajas para llevar a cabo la reacción de conversión. En general un catalizador de alta temperatura siempre es usado para efectuar la mayor parte de conversión, reduciendo el contenido de CO a aproximadamente 3%, y después una segunda etapa con catalizador de baja temperatura, reduce la concentración de CO a aproximadamente 0.2%.

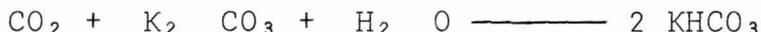
PURIFICACION DEL GAS DE SINTESIS

a).- Extracción de CO₂ por Absorción.

De acuerdo con los análisis efectuados, se sabe que la composición promedio del afluente gaseoso que se obtiene en la salida del convertidor de CO, es la siguiente:

	% MOL
H ₂	61.22
N ₂	19.79
CO	0.49
CO ₂	17.95

Como puede observarse, la cantidad de CO₂ es bastante alta, por lo que se hace necesaria la extracción del gas de síntesis, para esto se hace uso de un absorbente que se encargará de removerlo. El material usado para tal fin, es una solución acuosa de carbonato de potasio, catalizada, llamada Catacarb. Esta solución se combina químicamente con el CO₂, formando un enlace químico fácil de romper a base de temperatura, y lo remueve eficientemente del efluente gaseoso mediante la siguiente reacción:



La solución Catacarb está constituida además de aditivos que favorecen la absorción de CO₂, de inhibidores de corrosión y antespumantes.

La absorción del bióxido de carbono tiene lugar en una torre de destilación, la cuál tiene dos alimentaciones. Por la parte superior de la torre, se alimenta solución Catacarb pobre en CO₂ y a medida que va descendiendo se va enriqueciendo con CO₂.

Por la parte media de la torre existe otra alimentación de Catacarb semipobre en CO₂, extrayéndose por el fondo la solución Catacarb rica -

en CO₂, la que posteriormente se envía a una sección de regeneración de Catacarb, donde por medio de altas temperaturas y baja presión se logra desprender el CO₂ gaseoso, obteniéndose nuevamente solución Catacarb en CO₂, la cuál esta nuevamente disponible para utilizarse en la absorción de CO₂.

Es importante hacer notar que como subproducto se obtienen aproximadamente mil ciento cuarenta (1140) toneladas diarias de CO₂ más agua, las cuales son enviadas a un separador de CO₂ -- eliminando de esta manera el líquido que arrastra, produciéndose CO₂ de una pureza de 99%. Este CO₂ es comprimido y vendido a la industria -- privada.

Los gases que dejan el absorbedor, constan esencialmente de gas para síntesis de amoniaco y son enviados hacia el metanador.

b).- Conversión de CO y CO₂ a Metano (metanación).

El gas de proceso que se envía al metanador, debe contener aproximadamente 0.1% de CO₂ y cerca de 0.6% de CO cantidades que deben ser eliminadas antes de pasar al efluente de síntesis -- de amoniaco.

Para tal efecto, los compuestos en cuestión se hacen reaccionar con Hidrógeno, para provocar la formación de Metano, reduciendo así las cantidades de óxido de carbono totales a un máximo de 10 ppm., de acuerdo con las siguientes -- reacciones:



El objeto de reducir hasta tales cantidades los óxidos de carbono, es porque son altamente -- nocivos para el catalizador del reactor de síntesis, además de que cantidades arriba de las men-

cionadas, provocan una subdita elevación de temperatura, que podría llegar a provocar una explosión.

El gas metano que se obtiene, de la reacción, actúa como un inerte en el reactor de síntesis; sin embargo, debido a que continuamente se está produciendo metano, la cantidad de esta podría llegar a ser tan alta que desplazaría la reacción de síntesis en sentido negativo, por lo que para evitar esto se provee al metanador de un venteo moderado, que finalmente representa pérdidas del gas de síntesis.

Las reacciones de metanación son altamente exotérmicas, por lo que el metanador se encuentra provisto de una alarma de alta temperatura, la cuál accionará permitiendo un mayor venteo de los gases de reacción, evitando de esta manera problemas más grandes.

El metanador se encuentra provisto de un catalizador de níquel metálico el cuál puede ser envenenado si existiesen partículas de azufre, o si cantidades excesivas de humedad se encuentran presentes, por lo que el gas antes de pasar al metanador se hace circular a través de una cama absorbidora de humedad, donde se elimina cualquier líquido que lo acompañe.

Los dos principales inconvenientes que tiene la metanación, son la pérdida de hidrógeno en el proceso y la pérdida de amoniaco debida a grandes purgas en la corriente de gas que va al reactor debido al alto contenido de inertes.

SINTESIS DE AMONIACO

a).- Compresión del Gas de Síntesis.

La reacción de síntesis entre N_2 y H_2 es necesario ejecutarla a altas presiones y temperaturas, por lo que antes de efectuar la reacción es

necesario elevar la presión del flujo de gas a -- valores adecuados, esto se logra por medio de -- dos compresores centrífugos que elevan la pre--- sión hasta aproximadamente 600 kg/cm².

Debido a que en la sección de compresión se alcanzan presiones muy elevadas, y aún cuando se tenga la temperatura adecuada, tiene lugar la -- formación de cantidades moderadas de amoniaco, -- las cuales es necesario eliminar, debido a que -- ésta cantidad de amoniaco presente, desvía la -- reacción de síntesis hacia la izquierda.

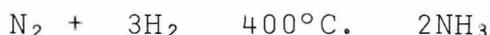
Esta eliminación tiene lugar en un separa-- dor de amoniaco, donde por medio de bajas tempe-- raturas se separa el gas de síntesis del amonia-- co ya formado. El producto formado se une poste-- riormente con la corriente gaseosa separada se -- envía directamente hacia el reactor, donde debi-- do a las condiciones de reacción ya mencionadas tiene lugar la reacción química.

La sección de compresión del gas de sínte-- sis, tiene también otra función, pues el agua -- que arrastra el gas, es condensada entre los pa-- sos de compresión de las compresoras y se elimi-- na junto con el aceite lubricante de las mismas, sólo las pequeñas cantidades de agua que saturan el agua a la presión de operación de los circui-- tos, permanecen en el gas fresco de carga y aún en estas pequeñas concentraciones el agua es al-- tamente perjudicial para el catalizador de sínte-- sis. Una vez que el gas ha alcanzado la presión adecuada, y se ha eliminado el amoniaco formado, se envía hacia el reactor de síntesis, donde da-- rá lugar la reacción final.

b).- Conversión del gas de síntesis a amo-- niaco.

La función de la sección de síntesis es con-- vertir la mezcla Hidrógeno Nitrógeno (ya que ha sido purificada y que deberá venir en una rela-- ción molar de 3/1) en amoniaco y posteriormente recuperarla en forma líquida.

El amoniaco es formado de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta reacción es exotérmica y el calor de la misma se aprovecha de tal forma, que el proceso se maneja de una manera adiabática. Entonces todo el calor de la reacción sirve para elevar la temperatura del reactor. Las altas presiones, altas temperaturas y bajas concentraciones de amoniaco en el gas de entrada al reactor favorecen la velocidad de la reacción. Las temperaturas apropiadas para la reacción en el catalizador, son obtenidas precalentando el gas de entrada a una temperatura que varía de los 390 a 480°C. antes de ponerse en contacto con la cama de catalizador.

Este precalentamiento se obtiene por intercambio con la corriente de gas de salida del reactor, evitando así altas temperaturas en el seno del catalizador, ya que las temperaturas extremadamente altas constituyen un medio de envenenamiento para el mismo.

A medida que la concentración de amoniaco en la carga del reactor aumenta, la velocidad de reacción disminuye. En las condiciones de operación para las cuales se ha diseñado el sistema, los límites prácticos de concentración de amoniaco en los productos de reacción son alrededor de 20%.

En el reactor de síntesis, la alimentación consta de una carga de gases frescos que provienen de las compresoras de síntesis y otra parte es enviada de los separadores de amoniaco. En estos separadores, se condensa el amoniaco gaseoso y el gas que no ha reaccionado se envía nuevamente a través de un compresor de recirculación a mezclarse con el gas fresco. Estos gases de recirculación, presuponen una concentración de amoniaco que no fue posible condensar y que es

necesario reducir el mínimo por lo cual se tiene una purga constante donde se elimina este exceso de amoniaco y los inertes (argón y metano) que provienen de la carga de gas fresco. Las cantidades de metano y argón presentes en el gas o en el circuito de síntesis, son resultados de la concentración de estos mismos, en virtud de que son parte del gas fresco.

Estas dos sustancias denominadas inertes - tienden a acumularse en los gases de recirculación causando una reducción en la velocidad de reacción por dilución de los reaccionantes. A medida que la concentración de estos inertes aumenta, hay más dilución de los mismos en el amoniaco condensado y así una mayor cantidad de ellos saldrá disuelto en el amoniaco líquido que sale de las compresoras.

El amoniaco se produce en los reactores en presencia de un catalizador de fierro con promotores de potasio y aluminio. Dicho catalizador se introduce en forma de óxido de fierro y es posteriormente reducido a fierro metálico, haciendo pasar una corriente de hidrógeno a través de él. Este catalizador se envenena permanentemente con compuestos de azufre y fósforo, se envenena temporalmente con compuestos oxigenados.

Otro veneno del catalizador es utilizar temperaturas más altas de las que se especifican para su uso, por lo que el calor producido en la reacción es usado para precalentar el gas a la entrada del catalizador. Este precalentamiento se efectúa por un sistema de intercambio de calor en el propio reactor. El reactor está diseñado para aproximadamente un 20% de conversión a amoniaco y los gases que no reaccionan se separan y se recirculan posteriormente.

c).- Separación del Amoniaco Líquido del Gas de Síntesis.

La separación del amoniaco procedente del -

gas que no ha reaccionado se efectúa por enfriamiento para condensarlo, por tal motivo, es necesario un subenfriamiento se hace con freón.

Los gases de salida del reactor son primero enfriados en unos preenfriadores, cuyo material resiste el ataque del hidrógeno a temperaturas superiores de 200°C. En estos preenfriadores el gas se enfría a una temperatura a la cual el ataque del hidrógeno hacia el acero al carbono es despreciable. En este punto se agrega el gas de síntesis proveniente de las compresoras. Esta mezcla irá a enfriarse en los condensadores de amoníaco que son del tipo cascada. El amoníaco líquido es separado de la corriente por medio de un separador de alta presión. Los gases separados son recirculados de nueva cuenta hacia el reactor por medio de un compresor. En virtud de que es conveniente que vaya la menor cantidad posible de aceite al catalizador, ya que el aceite contiene cantidades apreciables de azufre, que es un veneno activo, todo el aceite arrastrado después de la compresión en los recirculadores, es separado y drenado. El amoníaco líquido de los compresores de alta presión, es enviado al separador de baja, en donde la presión se mantiene entre 40 y 50 kg. Esta reducción en la presión hace que los gases inertes y de síntesis en el amoníaco sean desprendidos del líquido. El amoníaco líquido condensado es separado y los gases no condensados son enviados a recircular.

IV.- CONTROL QUIMICO Y RESULTADOS

En todos los procesos de fabricación donde exista una transformación química, el control se hace necesario por alguna de las tres causas siguientes:

MATERIAS PRIMAS (CONTROL DE MATERIAS PRIMAS)
 PRODUCTOS DE REACCION DURANTE EL PROCESO -
 (CONTROL DE PROCESO)
 PRODUCTOS TERMINADOS (CONTROL DE CALIDAD)

Todas las causas mencionadas persiguen una misma finalidad que es la obtención de la calidad óptima de los productos que se elaboran y la optimización de las condiciones de operación, basadas en los análisis para evitar los posibles peligros que surgieran de un deficiente o nulo control de proceso.

Todas estas situaciones convergen en la eliminación de gastos de operación imprevistos que pudieran surgir de las causas ya mencionadas, además ayudan a la obtención de una mayor calidad a menor costo, lo que presenta una ventaja muy deseable para un producto de exportación como lo es el amoniaco.

ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS.- Como es lógico de suponer, en la elaboración de cualquier producto deberá ser de importancia básica no sólo por el precio de compra de la materia prima y su disponibilidad, sino además la calidad de las mismas. Para tal efecto, es necesario asegurarse de cumplir con las requisiciones mínimas o la ausencia completa de aquellas impurezas que puedan interferir en el proceso de fabricación o que puedan dañar el equipo y disminuir la producción de alguna manera.

En nuestro caso particular que es la elaboración de amoniaco y como ya se ha explicado anteriormente, las materias primas son:

AIRE
 VAPOR DE AGUA
 GAS NATURAL

AIRE.- El aire de proceso que se utiliza, es obtenido del medio ambiente, a través de la succión de compresores, teniendo como único pretratamiento, la purificación del mismo a través de filtros donde se depositan las pequeñas impurezas que arrastra. Este aire una vez comprimido fluye directamente a la sección de reforma---ción primaria.

VAPOR DE AGUA.- Debido a que se utiliza vapor de agua de alta presión (105 kg/cm²), el tratamiento necesario para poder hacer del agua cruda, agua que pueda ser utilizada en las calderas y turbinas que suministran la potencia disponible, es muy estricto, se utiliza para tal efecto camas de resinas desmineralizadoras, que proveen agua tratada con un contenido máximo de 0.02 partes que por millón de sílice.

GAS NATURAL.- El gas natural proveniente de los pozos petroleros, se somete a un análisis -- cromatográfico con el objeto de conocer el contenido de metano, el cuál se utiliza como carga en el reformador primario.

El contenido mínimo de metano en el efluente de gas deberá ser de 95%.

Un análisis típico de gas natural es el siguiente:

CH ₄	95.46	%	MOL.
C ₂ H ₆	3.85		"
C ₃ H ₈	0.65		"
C ₄ H ₁₀	0.04		"

Cuando el gas natural se encuentra fuera de especificación, se retorna a refinación donde es purificado dejándolo en condiciones de uso.

Además del análisis cromatográfico, al gas natural se le determina compuestos de azufre que serán eliminados en las tores de carbón. El objeto de esta determinación es que el azufre presente en el gas de proceso es un veneno para el catalizador empleado en la etapa de reformación el contenido permisible es de una parte por millón.

ANALISIS DE PRODUCTOS DE REACCION DURANTE EL PROCESO.- El control de proceso de cualquier transformación donde existe una reacción química, es parte esencial, ya que en ocasiones, las reacciones pueden salir de su cause normal provocando pérdida de tiempo y material, además de los posibles riesgos que pueden ocasionar cualquier reacción sin control. Para controlar esto, habrán de realizarse muchos ensayos, durante el proceso en sus distintas etapas de elaboración.

A continuación se da una breve descripción de las situaciones más importantes que pueden ofrecer algún riesgo para la operación de una planta de amoniaco.

Como las muestras que habrán de analizarse deberán ser verdaderamente representativas, la toma y examen de la muestra, deberán ser efectuadas por una persona que tenga experiencia o en su defecto, que ésta sea asesorada por otra que cuenta con dicha experiencia.

Durante la elaboración del amoniaco, los productos de reacción que se analizan, son corrientes gaseosas de las diferentes etapas del proceso y el muestreo de las mismas es una operación relativamente fácil.

El muestreo se hace con recipientes cilíndricos de acero inoxidable los cuales están provistos de válvulas en sus dos extremos, son fáciles de transportar y pueden soportar presiones elevadas, además están provistos de conexiones adaptables a las tomas existentes en el equipo.

Como en el capítulo de descripción del proceso se describieron las operaciones efectuadas en la elaboración de amoniaco en la siguiente -- descripción sólo se hará mención de las causas -- por las cuales se efectua el control químico.

Las corrientes gaseosas que se analizan son las siguientes:

Efluente del Reformador Primario:

La principal determinación de ésta corriente es el contenido de metano ya que éste nos indica la eficiencia de la reformación primaria. La salida del gas de proceso del reformador primario, deberá contener de acuerdo a datos de diseño la siguiente composición.

H ₂	69.38	%	MOL.
CO	10.02		"
CH ₄	10.12		"
CO ₂	10.46		"

Cuando en algún caso los valores obtenidos a través del análisis, difieren grandemente de los mencionados arriba, se podrá pensar que algo anormal ha ocurrido.

Entre algunas de otras causas podemos mencionar: el envenenamiento del catalizador; la caída de temperatura de reacción; disminución de la pureza del gas natural; etc.

Control de operación deberá de acuerdo con los datos señalados, efectuar los movimientos necesarios para corregir la falla presentada.

Efluente del Reformador Secundario:

En la corriente gaseosa que se obtiene de la salida del reformador secundario, es necesario la determinación de N₂, ya que en esta parte del proceso es donde se inyecta aire atmosférico

para suministrar el nitrógeno necesario y obtener la relación H_2/N_2 que se controlará a lo largo del proceso. Dicha relación deberá ser de $3/1$ de acuerdo con la ecuación estequiométrica que rige la fórmula del amoníaco.

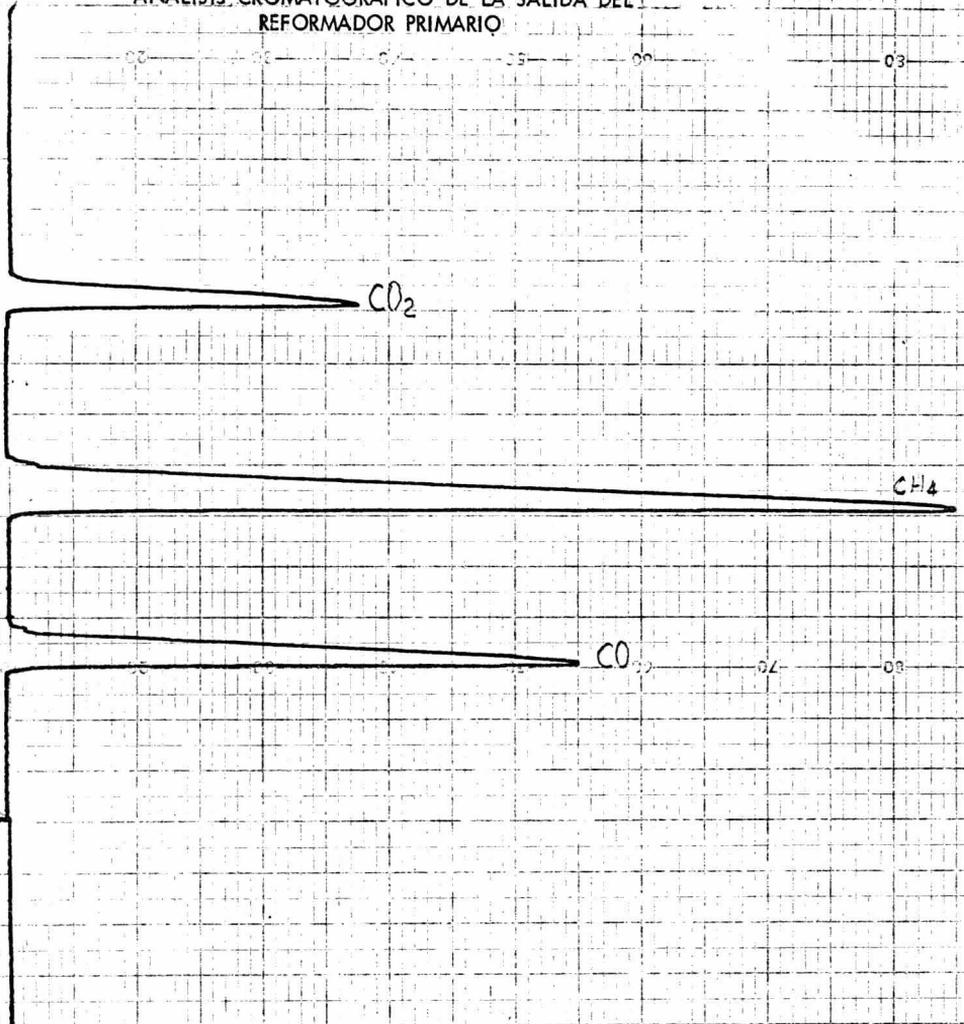
Además de la cantidad de nitrógeno inyectado, se controla también la cantidad de metano residual, con lo que se asegura la eficiencia de la reformación secundaria.

El efluente del reformador secundario, debe contener aproximadamente la siguiente proporción.

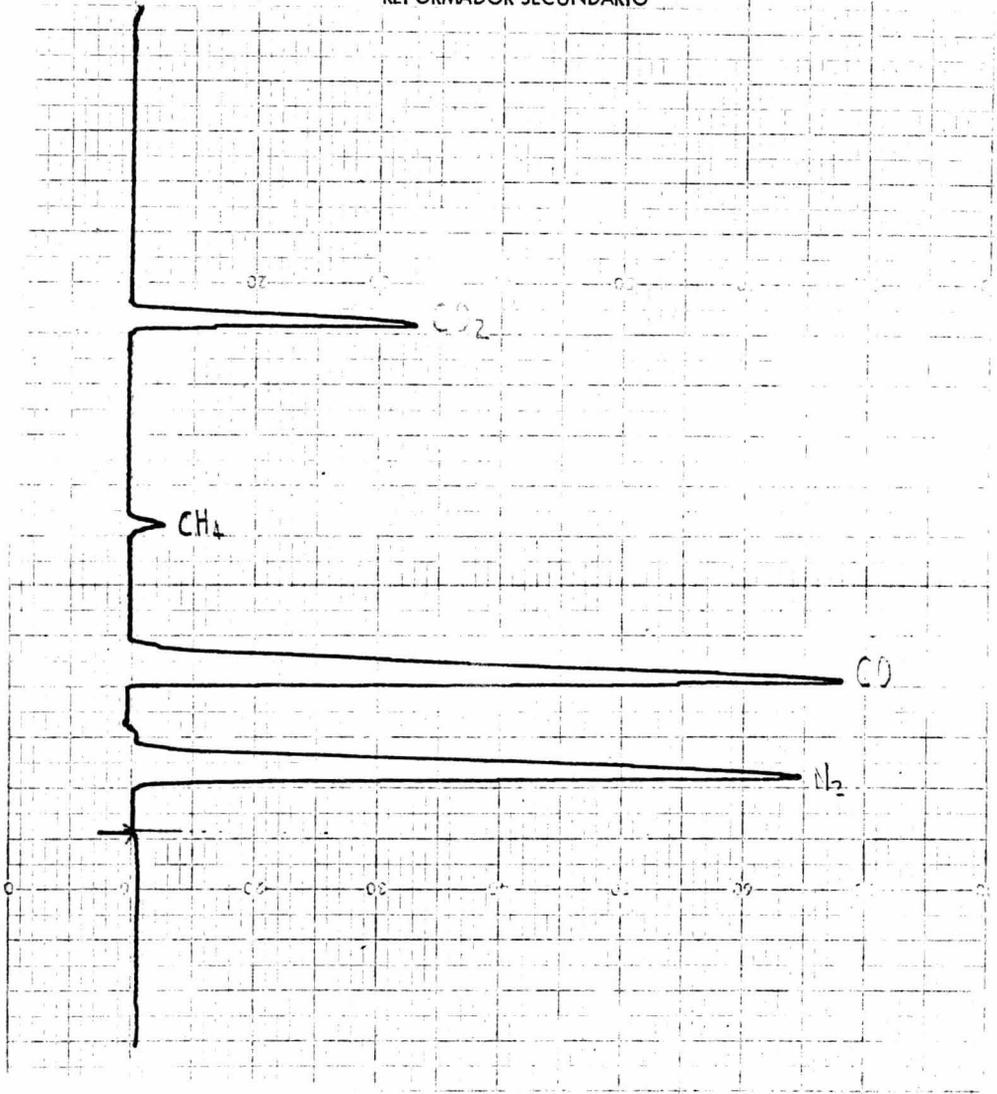
H_2	56.33 %	MOL
N_2	22.29	"
CO	13.16	"
CH_4	0.33	"
CO_2	7.61	"

ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DEL REFORMADOR PRIMARIO

00 05 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100



ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DEL REFORMADOR SECUNDARIO



EFLUENTE DE LOS MUTADORES DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA.

La determinación en el efluente de los mutadores, es esencialmente la concentración de óxidos de carbono y especialmente la concentración del monóxido de carbono, ya que este se debe convertir a bioóxido de carbono puesto que es un veneno para el catalizador de síntesis. Por consiguiente el CO es el compuesto a controlar este efluente.

Otra razón por la que los óxidos de carbono deben ser controlados, es porque en el metanador, la reacción que se efectúa es altamente exotérmica y en un momento dado no se sabría si los óxidos provienen de los mutadores o de la torre absorbidora, por lo cual los ajustes que se hicieran no serían del todo atinados.

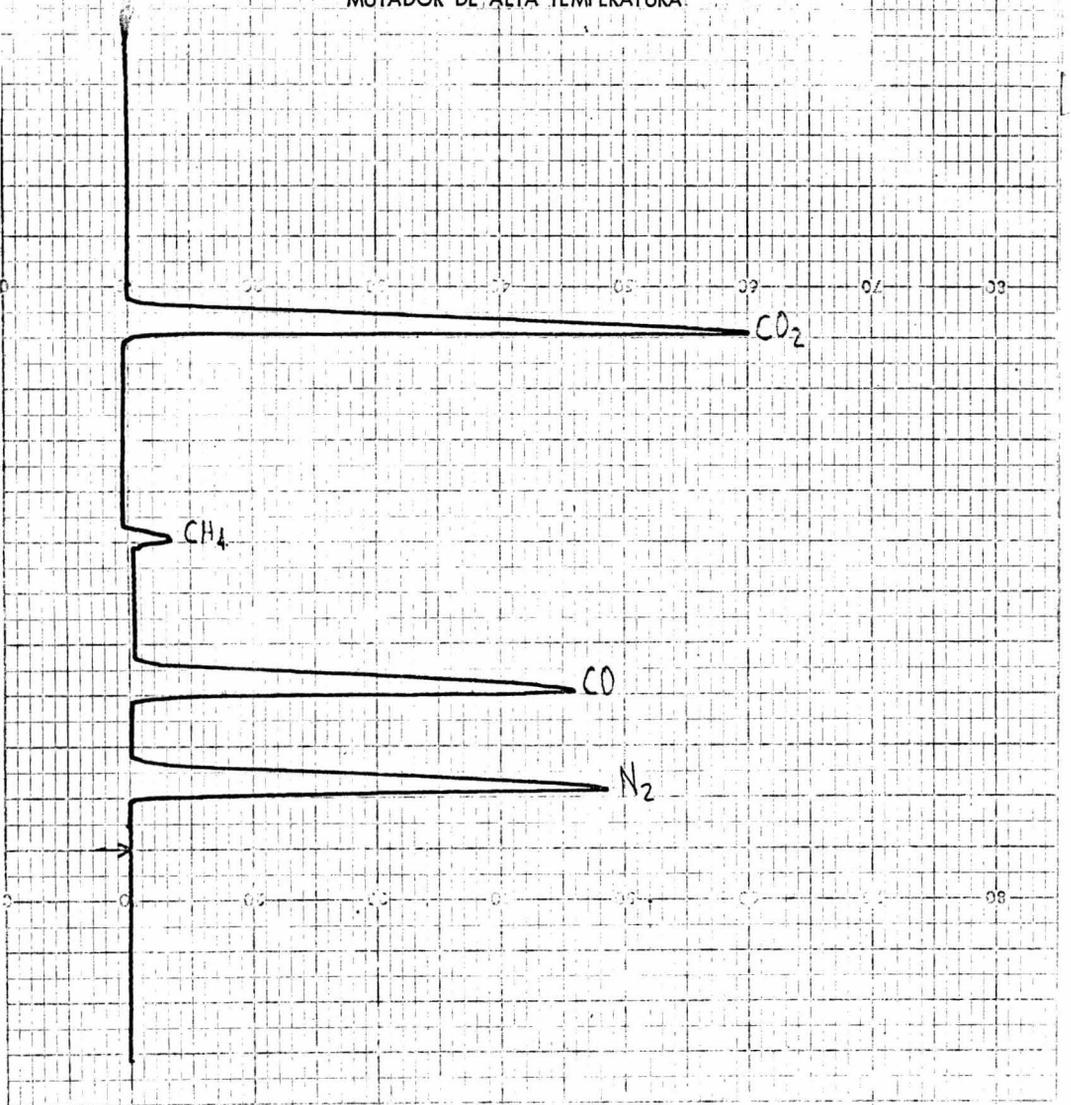
El gas que se analiza a la salida de los mutadores en la sección de alta temperatura tiene la siguiente composición:

H ₂	60.16 %	MOL.
N ₂	20.33	"
CO	3.23	"
CH ₄	0.30	"
CO ₂	15.21	"

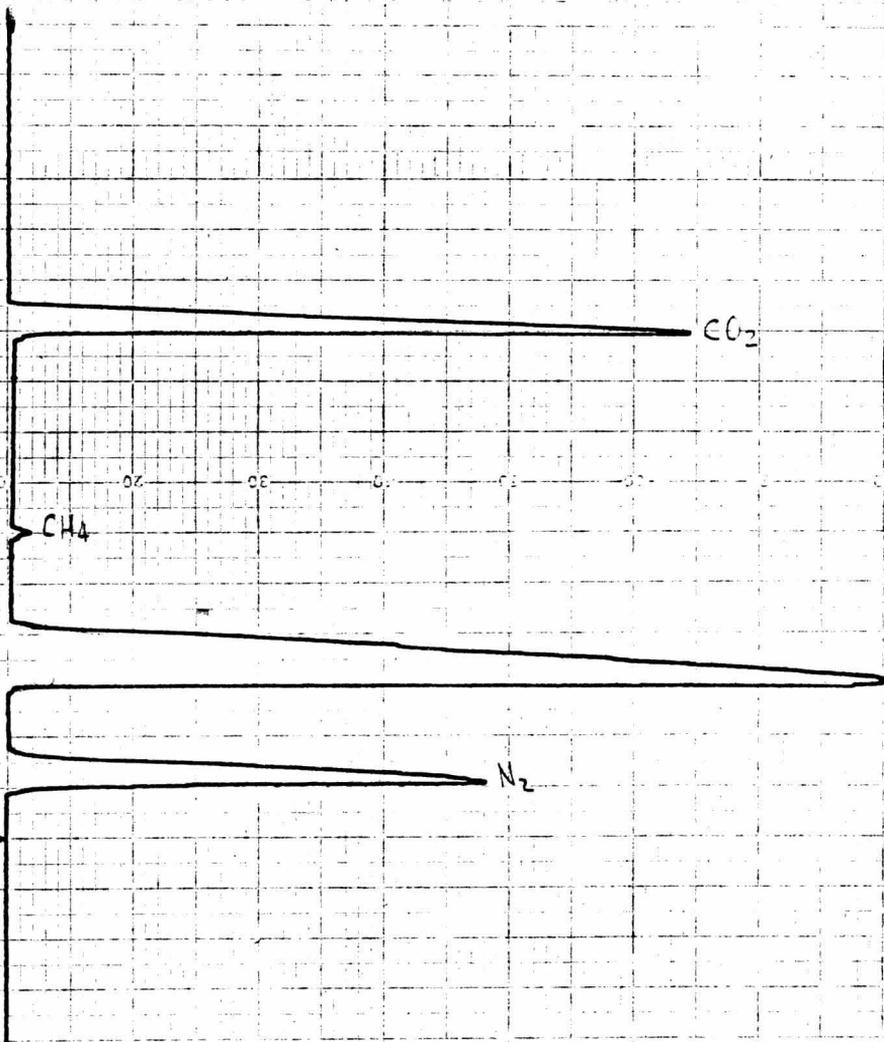
En la sección de baja temperatura tenemos:

H ₂	61.22 %	MOL.
N ₂	19.79	"
CO	0.40	"
CH ₄	0.29	"
CO ₂	17.95	"

ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DEL
MUTADOR DE ALTA TEMPERATURA:



ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DEL
MUTADOR DE BAJA TEMPERATURA



EFLUENTE DE LA TORRE ABSORBEDORA

En la torre absorbedora, debido a que en ello tiene lugar la absorción de CO_2 formado en las reacciones de mutación, los análisis efectuados deberán tener como principal finalidad, conocer la concentración de bióxido de carbono, la cuál deberá ser muy baja en el efluente de gas.

Si se diera el caso de que el contenido de CO_2 a la salida de la torre absorbedora fuera -- muy alto, significaría que la torre está traba-- jando con una cantidad inadecuada de solución ab-- sorbente de CO_2 o que se está utilizando solu-- ción que no ha sido completamente regenerada. En cuál quiera de estos casos, el efluente obtenido en estas condiciones, tendría que ser eliminado de la corriente de proceso hasta que la concen-- tración en CO_2 estuviera dentro de los límites -- de diseño. De otra manera, el siguiente paso -- del proceso, que es el de metanación, no podría ser alinado, debido a las dos razones siguientes:

ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR DE SINTESIS
ALTA EXOTERMICIDAD DE LA REACCION EN EL ME--
TANADOR.

En los casos en que llegue a pasar a metana-- dor algo de corriente gaseosa con alto contenido en CO y CO_2 existe una alarma contra alta temperatura que activa una válvula de desfogue por -- donde se ventea el efluente gaseoso contaminado, ya que de otra manera se correría el riesgo de -- una explosión.

Si en vez de CO_2 el análisis realizado indi-- cará que el gas en exceso es el CO , y tomando en consideración que en la torre absorbedora el gas eliminado es el CO_2 se sabría que el equipo que no trabaja adecuadamente es el de mutación.

El análisis de los gases a la salida de la torre absorbedora deberá tener por razones de -- seguridad la siguiente composición:

H ₂	74.54 %	MOL.
N ₂	24.10	"
CO	0.60	"
CH ₄	0.36	"
CO ₂	0.10	"

EFLUENTE DEL METANADOR

El bajo contenido de CO y CO₂ del gas de proceso que no se elimina en las etapas anteriores, se convierten a metano en el metanador, de tal manera que al salir de esta sección el contenido de CO y CO₂ no sea mayor de 10 partes por millón para cada uno de ellos.

Es necesario eliminar estos óxidos de carbono debido a que un exceso de ellos causaría un envenenamiento del catalizador de síntesis y además podría formar carbonato de amonio, que es un compuesto que solidifica, causando así taponamiento en las líneas del anillo de síntesis y en el equipo auxiliar como son los compresores.

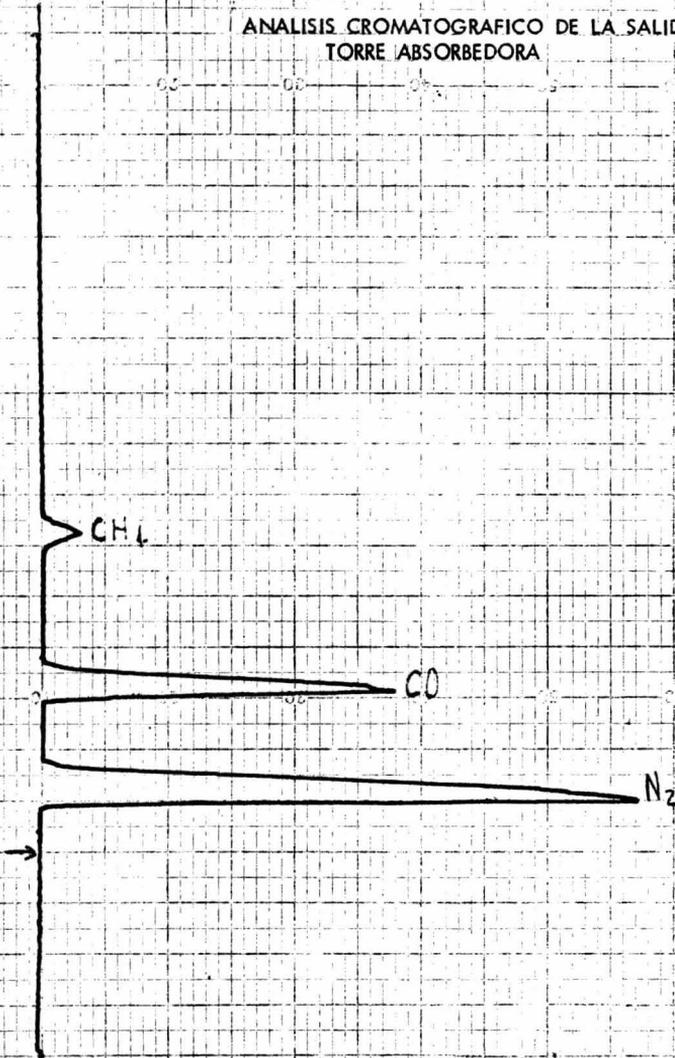
Además del control de monóxido y bióxido de carbono, es necesario controlar de una manera más estricta la relación, H₂/N₂, ya que de este paso fluye directamente la corriente gaseosa hacia el reactor de síntesis.

Al entrar el gas al circuito de síntesis, deberá tener aproximadamente la siguiente composición:

H ₂	73.90 %	MOL.
N ₂	24.62	"
CO	0.0010	"
CH ₄	0.080	"
CO ₂	0.0010	"

RELACION H₂/N₂ 3.0

ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DE LA TORRE ABSORBEDORA



CIRCUITO DE SINTESIS

La síntesis del amoniaco se efectúa a través de un catalizador, haciendo pasar la mezcla hidrógeno-nitrógeno a presión y temperatura elevada. Este catalizador es muy sensible a compuestos extraños entre los que se incluyen a los óxidos de carbono, por esta razón se requiere una alta pureza en el gas de síntesis.

Los gases como el argón y el metano, que se encuentran en el gas de síntesis, se consideran inertes y son continuamente recirculados hasta que su presión parcial aumenta a tal grado que es necesario purgarlos del anillo de síntesis, pues de otra manera disminuirían la presión de los reactantes y por lo tanto el grado de conversión.

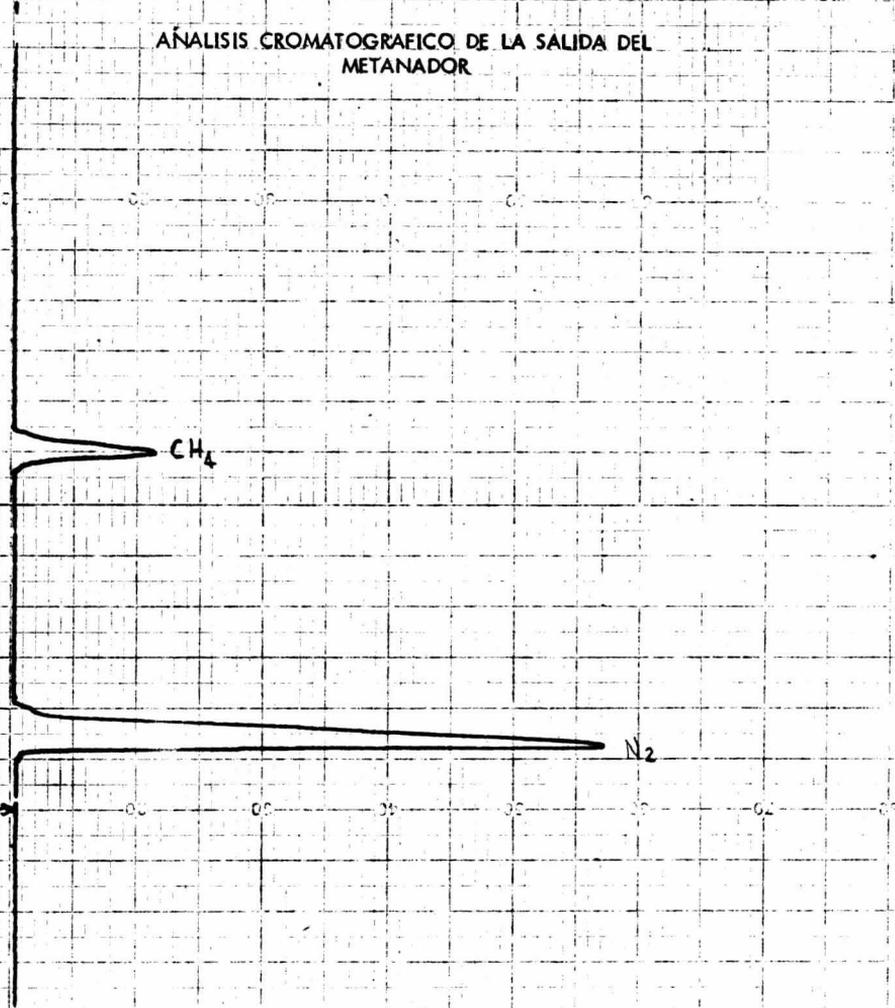
Por lo anterior expuesto, las determinaciones importantes el gas de síntesis a la entrada y salida del reactor son: Relación Hidrógeno/Nitrógeno, Metano y Argón.

El gas al entrar al reactor deberá contener aproximadamente:

	H ₂	63.34 %	MOL.
	Ar	3.00	"
	N ₂	21.01	
	CO	0.0010	
	CH ₄	10.60	
	CO ₂	0.0010	
	NH ₃	2.05	
RELACION	H ₂ /N ₂	3.00	

El amoniaco que se obtiene antes de entrar al reactor, se debe a la compresión que se hace del gas de síntesis para alcanzar la presión adecuada de operación. Una vez que el gas ha reaccionado dentro del reactor, los gases deben te--

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LA SALIDA DEL METANADOR



ner la siguiente composición:

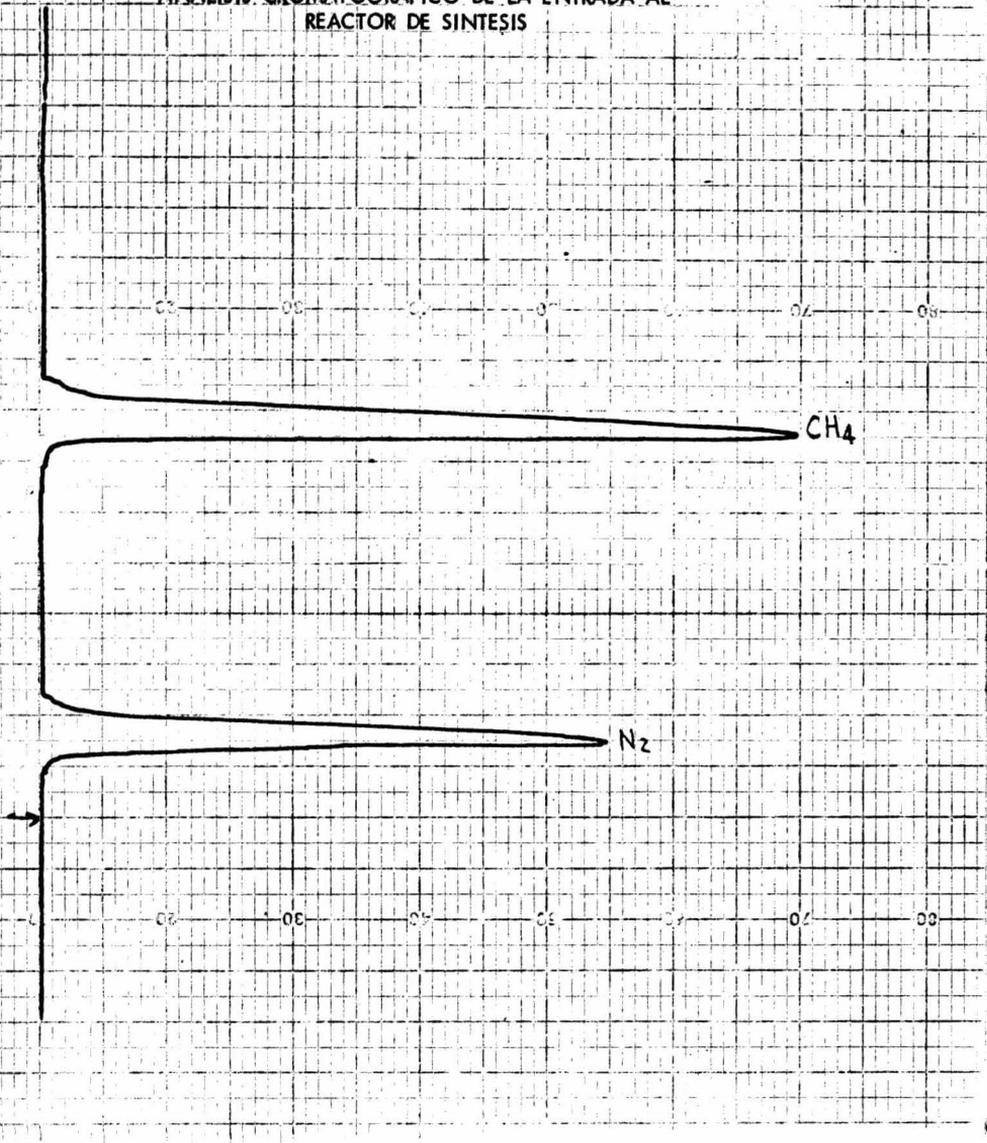
H ₂	54.89 %	MOL.
Ar	3.29	
N ₂	18.18	
CO	0.0010	
CH ₄	11.64	
CO ₂	0.0010	
NH ₃	12.00	
RELACION H ₂ /N ₂	3.00	

El gas de recirculación a medida que aumenta la concentración de inertes, se hace necesario desalojarlo del circuito por venteo. Este gas se purga, además de inerte contiene cierta cantidad de amoníaco que es recuperado por un sistema absorbedor - agotador. El hidrógeno remanente se envía a la Refinería de Minatitlán recuperándolo por medio de una planta criogénica, utilizándose además en los procesos de hidrosulfuración de productos de petróleo.

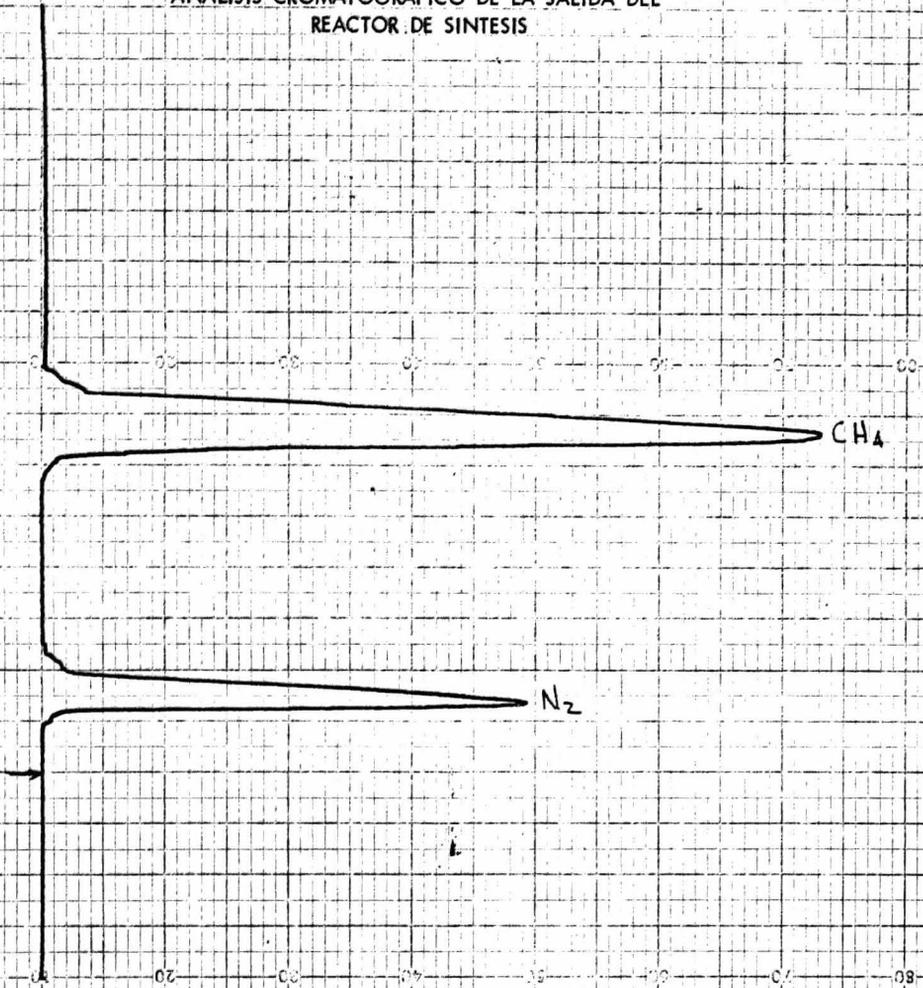
El gas se venteo está formado por los siguientes gases:

H ₂	16.06 %	MOL.
Ar	3.66	
N ₂	20.22	
CO	0.0010	
CH ₄	19.92	
CO ₂	0.0010	
NH ₃	2.14	
RELACION H ₂ /N ₂	3.00	

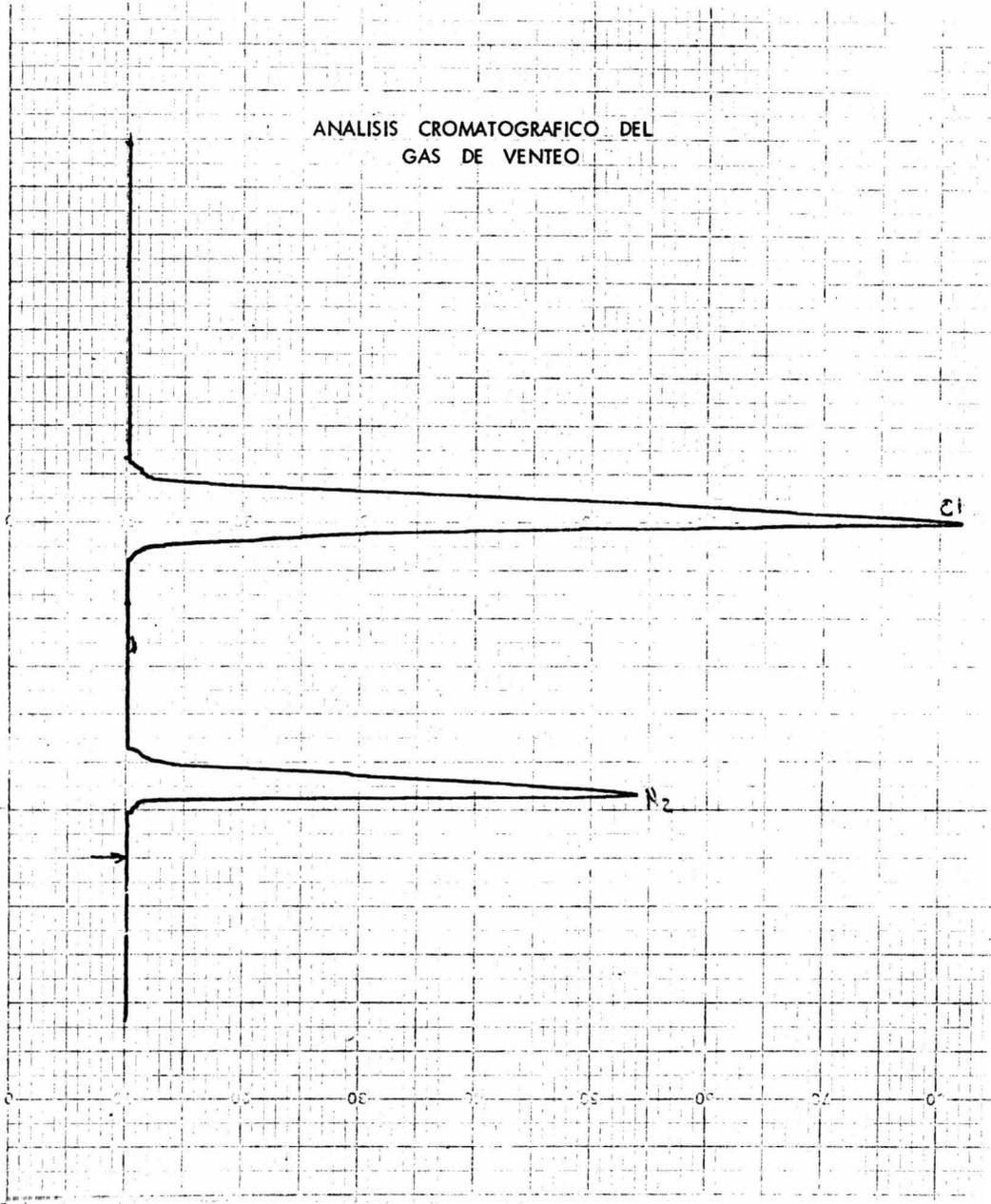
ANÁLISIS CROMATOGRAFICO DE LA ENTRADA AL REACTOR DE SINTESIS



ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA SALIDA DEL
REACTOR DE SINTESIS



ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL
GAS DE VENTEO



V.- ANALISIS CROMATOGRAFICO

El control químico, nos establece bases para optimizar condiciones de operación, rendimiento y calidad de productos.

Para un control estricto y seguro, es necesario contar con datos precisos y oportunos, lo que podemos obtener de maneras diferentes. Sin embargo, es necesario que de todos aquellos métodos disponibles para realizar un cierto análisis, se elija el más rápido, el más seguro y el más fácil. Todos estos requisitos, de alguna manera, los cumple el análisis, cromatográfico basándose en esto su rápida difusión y aplicación.

El desarrollo de la cromatografía de gas es una herramienta analítica (cualitativa y cuantitativamente), muy estimada en los procesos continuos modernos, como el que nos ocupa de la planta de amoniaco. Su apreciación se ha debido a la rapidez con que pueden obtenerse los análisis de las corrientes de proceso, en donde el tiempo para corregir un desequilibrio es de suma importancia.

La cromatografía por su inherente sencillez, trae como consecuencia que los análisis no requieren de largos años de experiencia para poder confiar en los datos obtenidos del análisis.

Sin embargo, para poder apreciar el gigantesco avance obtenido por ésta nueva técnica y para poder apreciar mejor su valor, conviene compararlo con un sistema de análisis tradicional o equivalente en el tiempo anterior al de la aplicación de la cromatografía.

Cuando se trate de mezclas conteniendo gases licuables (es nuestro caso, el único gas licuable a condición de laboratorio, es el amoniaco), una técnica con la que se pueden efectuar estos análisis sería la destilación fraccionada y para mezclas de gases no licuables del análisis de Orsat.

El análisis por destilación fraccionada se basa en los puntos de ebullición verdaderos de los componentes de una corriente. Cualquier aparato o columna de destilación que permite un buen fraccionamiento es considerado un equipo para determinar puntos de ebullición verdaderos. El equipo de destilación fraccionada se usa con mezclas de hidrocarburos gaseosos o de bajo punto de ebullición.

Este método tiene el inconveniente de utilizar temperaturas muy bajas, las cuales son necesarias para condensar los gases. Generalmente se usa etileno o nitrógeno líquidos, lo que añade la dificultad de conseguir y manejar estos compuestos.

El análisis Orsat, que es un método para análisis a presión constante, se basa en tomar un volumen de una muestra y someterlo a sucesivos tratamientos de absorción con sustancias selectivas a cada componente. Después de la separación de cada componente, el volumen es nuevamente medido bajo las mismas condiciones de presión, registrándose la disminución de volumen causada por cada separación.

Los resultados son expresados en por ciento en volumen.

Los componentes de mezclas gaseosas que nos interesan separar, en caso del gas de proceso para la elaboración de amoníaco son:

CO₂

CO

N₂

CH₄

H₂

El CO₂ puede ser separado por:

I.- Absorción en soluciones concentradas de

KOH.

II.- Absorción en soluciones concentradas - de NaOH, el cuál es más económico pero se deposita carbonato más rápidamente.

El CO puede ser separado por:

I.- Absorción en solución ácida de cloruro cuproso. Para trabajos muy exactos (como el caso del metanador), deberán usarse dos pipetas de absorción, en una de ellas quedará el grueso contenido de CO y en la otra trazas del mismo.

II.- Oxidando a bióxido de carbono y absorbiendo en KOH. La oxidación se efectúa haciendo pasar el gas sobre óxido cuproso (CuO) a 300°C. por combustión lenta con oxígeno en presencia de un filamento de platino.

Para separar el metano es necesario también efectuar una combustión por medio de oxígeno. El CO₂ producido es absorbido en solución de KOH. Puesto que el metano es el único hidrocarburo - presente en las corrientes de gas de la planta - de amoniaco, después de oxidar el CO, el volumen de CO₂ producido por la combustión es igual al - volumen de metano.

APLICACION DEL ANALISIS CROMATOGRAFICO

En el caso que nos ocupa, podemos distinguir cuatro diferentes tipos de corrientes que - debemos analizar y cuantificar, estas son:

- I.- Análisis de los efluentes gaseosos que provienen del:
- REFORMADOR PRIMARIO
 - REFORMADOR SECUNDARIO
 - MUTADORES DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA
 - ABSORBEDORA
 - METANADOR
 - ENTRADA AL REACTOR
 - SALIDA DEL REACTOR.

- II.- Análisis de gas natural.
- III.- Análisis de la pureza de CO₂ que se envía a UREA.
- IV.- Análisis de la concentración de Hidrógeno.
- V.- Análisis de la concentración de CO y CO₂ en partes por millón a la salida del metanador.

Para el análisis de cada una de las corrientes mencionadas es necesario contar con un cromatografo en las condiciones más adecuadas para obtener resultados seguros. De esta manera, para el análisis del punto I tenemos que se utiliza un cromatógrafo con las siguientes condiciones:

CROMATOGRAFO CEC. HONEYWELL
 DETECTOR: DE CONDUCTIVIDAD TERMICA
 COLUMNA: ACERO INOXIDABLE DE 6.350 mm. DE DIAMETRO Y 2.5 MTS. DE LARGO.
 EMPAQUE DE LA COLUMNA: CARBÓN ACTIVADO MALLA No. 20.
 TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 100°C.
 TEMPERATURA DEL DETECTOR: 100°C.
 CORRIENTE DEL DETECTOR: 225 mA.
 GAS DE ARRASTRE: HELIO.
 FLUJO DE GAS DE ARRASTRE: 54 ml/min.
 VELOCIDAD DE LA CARTA DEL REGISTRADOR 6mm/min.

De acuerdo con el cromatograma que los tiempos de elusión para cada uno de los compuestos en la mezcla gaseosa son:

N ₂	72 Seg.
CO	97
CH ₄	210
CO ₂	611

El cromatograma descrito anteriormente, es el cromatograma más ideal (para este tipo de análisis) que pudo obtenerse después de muchas experimentaciones, ya que presenta una ventaja muy

grande de poder separar cada uno de los compuestos ya mencionados utilizando una sola columna.

Existen cromatógrafos que persiguen la misma finalidad, pero utilizando dos columnas colocadas en serie, con lo que se obtiene un cromatograma perfecto, pero casi en el doble de tiempo.

Sin embargo, para aquellos casos donde los análisis se han vuelto una rutina y es necesario realizarlos en el menor tiempo posible, el cromatograma descrito cumple con los requisitos básicos sin sacrificar confiabilidad y exactitud.

Una vez obtenida la separación adecuada, -- para poder identificar se sigue el siguiente procedimiento:

Con las condiciones de operación que ya se usaron y que después ya no podrán variarse, se inyecta una muestra que contenga exclusivamente uno de los componentes que integran la mezcla. De esta manera podrá saberse el tiempo de elusión del componente puro y que seguirá siendo -- constante cuando se trate de una mezcla. Se sigue el mismo procedimiento para cada uno de los componentes que integran la mezcla problema, con lo que queda resuelta la dificultad de definir -- la identidad de cada uno de los picos obtenidos.

II.- ANALISIS DE GAS NATURAL. Para el análisis de gas natural se utiliza el siguiente cromatógrafo:

CROMATOGRAFO VARIAS AEROGRAPH
 DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA.
 COLUMNA: ACERO INOXIDABLE DE 3.175 mm DE -
 DIAMETRO Y 3.50 MTS. DE LARGO.
 TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 150°C.
 TEMPERATURA DEL DETECTOR: 250°C.
 GAS DE ARRASTRE: HELIO
 PRESION DEL GAS DE ARRASTRE: 3kg/cm2.
 GAS COMBUSTIBLE: AIRE
 VELOCIDAD DE LA CARTA 1.5 mm/seg.

De acuerdo con este cromatograma, se observa que los tiempos de elusión son:

CH ₄	170 seg.
C ₂ H ₆	350
C ₃ H ₈	950

Es de hacerse notar que este cromatografo - utiliza hidrogeno única y exclusivamente para - mantener encendida la flama.

III.- ANALISIS DE LA PUREZA DE CO₂

Para el análisis de esta corriente gaseosa, de alto contenido de CO₂ (mínimo 99%), es posible utilizar el mismo cromatógrafo descrito en el punto I, sin cambiar ninguna de las condiciones de operación. Sin embargo, veremos más adelante, será necesario utilizar otro medio de cuantificación.

IV.- ANALISIS DE LA CONCENTRACION DE HIDROGENO.

Como habrá podido observarse, hasta el hidrógeno no ha sido mencionado en los cromatogramas descritos. La razón de esto, es que el hidrógeno posee características muy especiales, que hacen un poco difícil su detección, en el punto I por ejemplo, todas las corrientes que se mencionan ahí poseen un alto contenido de hidrógeno, que no es detectado por el cromatografo, debido a su característica hasta ahora desconocida de eludir en una polaridad contraria a la de los demás componentes. Esta característica se ha observado cuando se inyectan muestras con un volumen de más de 1.8 c.c. y cuando el gas de arrastre tiene un valor de conductividad térmica mucho menor que la del hidrógeno. Como en nuestro caso, el volumen del muestreador es mucho más grande, el resultado es que el hidrógeno aparece como un pico negativo. Para evitar este problema, se inyectan muestras con volúmenes muy

pequeños; sin embargo, estamos limitados por tener que detectar otros componentes, con lo que no es posible tener en ese cromatógrafo un muestreador con las condiciones ya mencionadas. El contenido de hidrógeno para los casos de efluente I, es obtenido por balance al 100% si son conocidas las demás concentraciones de los otros componentes, sin embargo existirán problemas donde será posible hacer esto, por lo que es necesario acondicionar un cromatógrafo especialmente para detectar hidrógeno. El cromatógrafo elegido es el siguiente:

CROMATOGRAFO BECKMAN GC-2A
 DETECTOR: CONDUCTIVIDAD TERMICA
 COLUMNA: EMPACADA CON SILICONE SE-30 DE -
 4.75 mm DE DIAMETRO Y DE 5.50 Mts.
 DE LARGO.
 MATERIAL DE LA COLUMNA: COBRE
 CORRIENTE DEL DETECTOR: 85 mA
 TEMPERATURA DE LA COLUMNA Y DETECTOR AMBIENTE
 TEMPERATURA DEL INYECTOR: AMBIENTE
 FLUJO DE GAS DE ARRASTRE: 20 ml/min.
 GAS DE ARRASTRE: HELIO
 VELOCIDAD DE LA CARTA REGISTRADORA: 5 mm/min.

El tiempo de elusión de este componente es de: 246 seg.

Es de hacerse notar que la columna mencionada no detecta ningún otro tipo de compuestos en las condiciones descritas.

V.- ANALISIS DE CONCENTRACION DE CO₂ EN PPM A LA SALIDA DEL METANADOR.

Este análisis y cualquier otro que requiera de la determinación de cantidades tan pequeñas de algún compuesto, tiene un grado de dificultad bastante elevado, digno de tomarse en cuenta.

Como ya se explico anteriormente, la cantidad mínima a detectar es de 10 ppm de CO₂ o sea el 0.0010%.

El cromatografo necesario para este análisis es el siguiente:

CROMATOGRAFO PERKIN ELMER MOD. 3920
DETECTOR: CONDUCTIVIDAD TERMICA.
TEMPERATURA DEL DETECTOR: 100°C.
COLUMNA: ACERO INOXIDABLE DE 3.175 mm. DE -
DIAMETRO Y 3.00 mts. DE LARGO.
EMPARQUE DE LA COLUMNA PORAPAK Q
CORRIENTE DEL DETECTOR: 275 mA.
TEMPERATURA DE LA COLUMNA: 100°C.
GAS DE ARRASTRE: HELIO
VELOCIDAD DE LA CARTA: 1.5 mm/min.

La cantidad de muestra para hacer este análisis es bastante grande: 50 Ml.

ANALISIS CUANTITATIVO

Una vez que los componentes de la muestra - han sido identificados por medio de sus respectivos tiempos de elusión, es necesario calcular el porcentaje de concentración de cada uno de ellos a partir de una muestra estandar de gas. La precisión cuantitativa con la cuál las muestras pueden ser analizadas, es precisamente uno de los factores que ha llevado el rápido desarrollo de la cromatografía de gas en el campo instrumental. Está por demás recalcar, que la precisión de los datos requeridos, son una función de los parametros ya mencionados y los cuales son: inyección de la muestra, condiciones de operación constante, exactitud al medir el área de los picos, etc.

El trabajo cuantitativo en la cromatografía de gases, puede hacerse básicamente por dos métodos:

LA ALTURA DEL PICO
EL AREA DEL PICO.

Entre estos dos métodos, el de mayor exactitud

tud es el que utiliza las áreas de los picos, y en los casos donde es necesaria la rapidez, el método de cuantificación basado en la altura de los picos es el más recomendado. Sin embargo, ambos métodos son muy sencillos de usar.

ANALISIS CUANTITATIVO UTILIZANDO LAS ALTURAS DE LOS PICOS.

Este método se basa en medir la altura de pico obtenido en el registrador al inyectar un estándar, de composición conocida bajo las condiciones de operación fijadas. Posteriormente una relación lineal (regla de tres), es posible calcular la concentración del mismo elemento en otra muestra, si es inyectada bajo las mismas condiciones y conociendo la altura del pico formado. En otras palabras:

Si inyectamos al cromatografo un estándar de gas con una composición de 25% de nitrógeno y obtenemos una altura de pico de 20 cm., y posteriormente se inyecta una muestra de concentración desconocida en nitrógeno, la cuál nos emite una altura de pico de 16 cm., el contenido de nitrógeno en esa muestra sera:

$$\% N_2 = \frac{16 \times 25}{20}$$

$$\% N_2 = 20\%$$

En la pequeña operación anterior podemos observar que dos de los tres valores en juego permanecerán constantes para cualquier problema si no son variadas las condiciones. Estos dos valores son las concentraciones de la muestra estándar y la altura del pico emitida al registrador por el mismo. De esta manera, podemos obtener un factor que nos simplificará la cuantificación de una muestra problema.

$$\text{FACTOR} = \frac{\% \text{ DEL COMPONENTE EN EL ESTANDAR}}{\text{ALTURA DEL PICO PRODUCIDA}}$$

Con este factor disponible, solamente habrá que multiplicarlo por la altura del pico obtenido para saber su concentración.

En el control químico de la elaboración del amoniaco, el tiempo es factor primordial y como los análisis que se efectúan son rutinarios, utilizamos para calcular la concentración de cada componente del gas del proceso la altura del pico, ya que es el método más rápido obteniendo una exactitud aceptable. Es necesario hacer notar que para cada corriente analizada a la salida de cada sección del proceso, se utilizan estándares con concentraciones lo más cercanas posibles a las concentraciones que se tienen en la practica, para evitar de esta manera algunos errores.

ANALISIS CUANTITATIVO UTILIZANDO EL AREA DE LOS PICOS.

La cuantificación de una muestra problema es más exacta cuando en lugar de utilizar la altura de los picos se usa el área de cada uno de ellos.

Cuando se trata sólo de tener una información aproximada y asumiendo que todos los componentes han eluido, el porcentaje de composición de un componente dentro de una mezcla es su área dividida entre la suma total de ellas.

Supongamos que han eluido los componentes A, B, C y D; y que los valores de sus áreas son: Aa, Ab, Ac y Ad.

Entonces:

$$\% \text{ Composición A} = \frac{Aa}{Aa + Ab + Ac + Ad} \times 100$$

Este método asume que el porcentaje del área es igual al porcentaje del área es igual al porcentaje del peso. El área de cada pico se ob-

tiene multiplicando su altura por la base promedio, la cuál puede considerarse como la base en la parte media de la altura del pico.

$$A = \frac{b \times h}{2}$$

o también

$$A = B \times h$$

Donde B es la base en la parte media del pico.

Cuando se tiene necesidad de una mayor exactitud en la cuantificación, se utiliza otro procedimiento que varía un poco del anterior y que se basa en el hecho de que cada componente tiene una respuesta única en su celda de conductividad térmica. → De las áreas bajo y las respuestas relativas que son características de cada pico, es posible determinar la cantidad de cada compONENTE en la muestra. El siguiente ejemplo lo explica de una manera más clara:

COMPUESTO	AREA	FACTOR DE RESPUESTA
ETANOL	5.0	72
HEPTANO	9.0	145
BENCENO	4.0	100
ACETATO DE ETILO	7.0	111
ETANOL	5/72 = 0.070	0.070/0.236 = 29.6% MOL.
HEPTANO	4/145 = 0.063	0.063/0.236 = 26.7% MOL.
BENCENO	4/100 = 0.040	0.040/0.236 = 17.0% MOL.
ACETATO DE ETILO	7/111 = <u>0.063</u>	0.063/0.236 = <u>26.7%</u> MOL.
ETILO. TOTAL	0.236	100.0% MOL.

Existe otro medio de cuantificación que también utiliza los factores de respuesta pero que además involucra el valor de la atenuación en la que se obtiene el pico. Por ejemplo:

$$A = \text{Area} \times \text{Atenuación} \times \text{Factor de respuesta} = C_1$$

$$B = \text{Area} \times \text{Atenuación} \times \text{Factor de respuesta} = C_2$$

$$C = \text{Area} \times \text{Atenuación} \times \text{Factor de respuesta} = C_3$$

$$\% \text{ MOL. A} = \frac{C}{C + C + C} \times 100$$

Algunos factores de respuesta para utilizarse en celdas de conductividad térmica son los siguientes:

O ₂	2.50
N ₂	2.38
CO	2.38
CO ₂	2.08
CH ₄	2.80
C ₂ H ₆	1.95
C ₃ H ₈	1.55

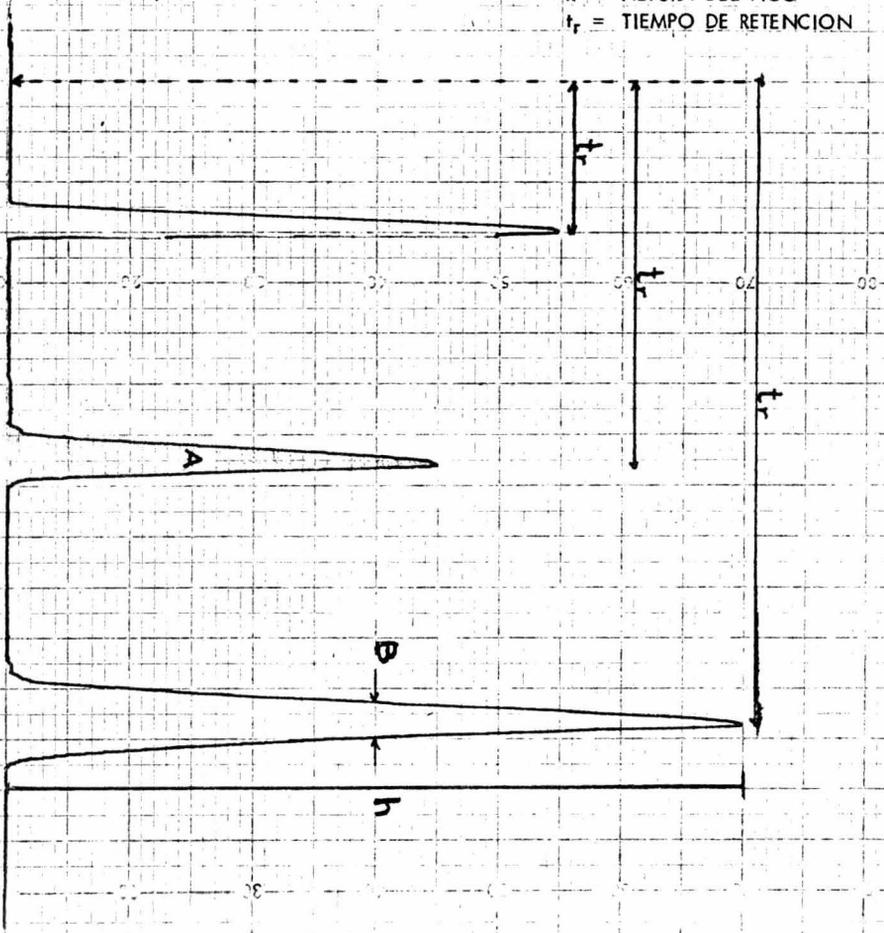
Los métodos de cuantificación descritos anteriormente son meramente analíticos; sin embargo, existen otros métodos por medio de los cuales puede obtenerse la concentración de un compuesto.

METODO DEL PESO DEL PAPEL.

Esta determinación es la menos exacta para cuantificar una mezcla, pero tiene buena aceptación cuando no se requieren valores muy exactos. Consiste en cortar el trozo de papel donde se han dibujado los picos y pesarlos uno a uno. El

CROMATOGRAMA CON DEFINICION DE TERMINOS
COMUNES

- A = AREA
- B \rightarrow BASE PARTE MEDIA DEL PICO
- h = ALTURA DEL PICO
- t_r = TIEMPO DE RETENCION



peso de papel de cada elemento, será comparado con el peso del papel correspondiente a un estándar de concentración conocida. La concentración del compuesto problema será obtenida por una sencilla regla de tres. Este método aunque sencillo es tedioso y aparecen errores debido a la humedad del papel.

CUANTIFICACION POR INTEGRADORES

Existe un método que permite la cuantificación de muestras, sin hacer prácticamente nada. Este método es el que utiliza integradores electrónicos digitales cuyo mecanismo imprime automáticamente integrales acumulativos del área del pico.

Las áreas obtenidas por este método son las más exactas y además es posible por medio de un impresor obtener las concentraciones de cada elemento ya impresas sobre una tira de papel.

El uso de integradores solamente representa una desventaja: Su alto precio.

En nuestro caso, la cuantificación de las muestras de gas natural se hacen utilizando un integrador digital electrónico, el cuál se encarga de cuantificar el área de cada compuesto, sumar todas las áreas y obtener el porcentaje buscado.

Factores Cromatográficos: A continuación se muestran los factores cromatográficos utilizados para el cálculo de las concentraciones de las corrientes gaseosas del Punto No. I:

	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
REFORMADOR PRIMARIO		0.223	0.169	0.317
REFORMADOR SECUNDARIO	0.532	0.223	0.080	0.317
MUTADOR ALTA TEMPERATURA	0.532	0.078	0.080	0.317
MUTADOR BAJA TEMPERATURA	0.532	0.025	0.080	0.317
TORRE ABSORBEDORA	0.532	0.025	0.080	0.80
AGOTADOR	0.532		0.080	
ENTRADA REACTOR SINTESIS	0.532		0.169	
SALIDA REACTOR SINTESIS	0.532		0.169	
GAS DE VENDEO	0.532		0.169	

Como ya se explicó, el porcentaje buscado - se obtiene solamente al multiplicar el factor - por la altura del pico obtenida para cada com--- puesto:

$$\% \text{ MOL} = \text{FACTOR} \times \text{ALTURA DEL PICO.}$$

El porcentaje de hidrógeno se obtiene por - balance a 100%.

Para la cuantificación del gas natural se - utiliza un integrador digital, los tiempos de -- elusión son los siguientes:

METANO	170	seg.
ETANO	350	seg.
PROPANO	950	seg.

La cuantificación del CO₂ que se envía a - urea se hace utilizando el siguiente factor.

$$\text{FACTOR} = 4.16$$

$$\% \text{ MOL} = \text{FACTOR} \times \text{ALTURA DEL PICO.}$$

La concentración de Hidrógeno se obtiene - por una regla de tres, inyectando primeramente - un estándar y luego la mezcla problema. No se -- tiene un factor fijo.

La concentración del CO₂ en partes por mi-- llón se hace comparando el área obtenida de la - muestra problema y el area que se obtiene de un

estandar conocido.

La siguiente tabla muestra los valores de -
diseño de las concentraciones de los gases en ca
da sección del proceso:

	% MOL H ₂	% MOL N ₂	% MOL CO	% MOL CH ₄	% MOL CO ₂
SALIDA REFORMADOR PRIMARIO	69.38		10.02	10.12	10.46
SALIDA REFORMADOR SECUNDARIO	56.33	22.29	13.16	0.33	7.61
SALIDA MUTADOR ALTA TEMPERATURA	60.16	20.33	3.23	0.30	15.71
SALIDA MUTADOR BAJA TEMPERATURA	61.22	19.79	0.49	0.29	17.95
SALIDA TORRE ABSORBEDORA	74.54	24.10	0.60	0.36	0.10
SALIDA METANADOR	73.96	24.64		1.08	
ENTRADA REACTOR DE SINTESIS	63.34	21.01		10.60	
SALIDA REACTOR DE SINTESIS	54.89	18.18		11.64	
GAS DE VENDEO	61.06	20.22		12.92	

VI.- CONCLUSIONES

De todo lo expuesto en capítulos anteriores y considerandolo desde el punto de vista comparativo entre los métodos de análisis tradicionales, se concluyo lo siguiente:

Las determinaciones por el método Orsat, -- requieren una minuciosa manipulación y un tiempo para cada análisis de aproximadamente 40 minutos, además si no se tiene el cuidado y la práctica necesaria puede haber problemas de contaminación de las soluciones absorbedoras con la con siguiente pérdida de tiempo. Existe además el inconveniente de que después de un determinado número de análisis que se hagan con el aparato Orsat, será necesario renovar las soluciones absorbedoras, ya que estas se agotan.

Por lo que respecta al método cromatográfico, el tiempo necesario para cada análisis es -- de aproximadamente 10 minutos y no se requiere -- de gran minuciosidad. Una gran ventaja, es que no es necesario que los análisis cuenten con -- gran experiencia para que se pueda confiar en -- los datos obtenidos del análisis.

Además, debido a la rapidez con que pueden obtenerse los resultados de los análisis por el método cromatográfico, es preferible su empleo -- porque el tiempo para corregir un desequilibrio o tomar una decisión a expensas de los resultados en cualquier industria es de mucho valor. Una de las ventajas que ha logrado la cromatografía de gzs, es su versatilidad, ya que con el mismo aparato es posible analizar otras corrientes de proceso diferentes al rutinario, si se -- procura únicamente la columna adecuada.

Actualmente la cromatografía es utilizada -- en la mayoría de los laboratorios, aún en donde los procesos son bastantes sencillos, ya que su relativo bajo costo es amortizado en poco tiempo

si se toma en cuenta el ahorro que se tiene de la mano de obra, en utensilios de laboratorio -- necesarios para los análisis tradicionales, que muy frecuentemente resultan bastante caros y con la desventaja de ser fabricados con materiales -- muy frágiles, como lo es el vidrio.

La elección de un sistema cromatográfico, -- redundada además en una mayor confiabilidad en la obtención de datos e interpretarlos de una manera fácil y acertada.

Resumiendo, las ventajas de la cromatografía las podemos agrupar como las siguientes:

RAPIDEZ DE LOS ANALISIS
EXACTITUD
BAJO COSTO
VERSATILIDAD
FACILIDAD DE MANEJO

Todas las ventajas mencionadas antes hacen pues de la cromatografía de gases una técnica de análisis muy difícil de ignorar, justificándose de esto manera el pequeño trabajo realizado sobre la materia.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- CURSO BASICO DE CROMATOGRAFIA EN FASE GASEOSA.
AUTOR: HAROLD M. CMC. Y ERNEST D. BONELLI.
VARIAN AEROGRAPH
EDITORIAL VARIAN INSTRUMENTS DIVISION AERO-
GRAPA PRODUCT; WALMUTCREEK CALIF, 94598 611
HANSEN WAY PALO ALTO CALIFORNIA 94303; -
6/20/1972.
- 2.- PERKIN ELMER
MODEL F 11 GAS CROMATOGRAPH
INSTRUCCION MANUAL
AUTOR: PERKIN ELMER LIMITED 1968
- 3.- METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS
HOBART H. WILLARD
LYNNE L. MERRITT JR.
EDITORIAL CECESA 1971 CAPITULO 9
- 4.- JR. HALL. G. D. BARMES AND E. D. FREDERICK
ANALITICAL CONTROL FOR AMMONIA SYNTHESIS
REVISTA CHEMICAL ENGINEERING.
- 5.- DIMBAT M., P.E. PORTER, F.H. SRTROSS, ANAL.
CHEM., 28, 290 (1955).
- 6.- FEULEMANS, A.I.M., A. KWANTES, G. W. -
RIJNDERS, ANAL CHEM ACTA 16 (1957).
- 7.- JANAK J., J. CHROMATOG. 3 (1960).
- 8.- A. E. MESSNER, D.M. ROSIE, P.A. ARGABRIGHT,
ANAL. CHEM. 31, 232 (1959).
- 9.- WAYNE C. EDMISTER., APPLIED HIDROCARBON -
THERMODYNAMICS. VOL. 1 PUBLISHING COMPANY
(1961).
- 10.- HOWARD PURNEL., GAS CHROMATOGRAPHY, JOHN
WILEY Y SONS., INC., NEW YORK. LONDON -
(1962).

- 11.- DURRET., L.R. DYRETZKY, I., SIMMONS, M.C.,
SYMPSIUM ON GAS CHROMATOGRAPHY, 139TH -
NATIONAL AN CHEM. SOC. MEETING, ST. LOUIS -
MO., 1961; PREPRINTS, DIV. PETROL. CHEM.
SEC. 6 (1967).
- 12.- JOURNAL OF GAS CHROMATOGRAPHY, FEBRERO -
1967.
- 13.- JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION, VOL. 41 No.
4, A-235, ABRIL 1964.