



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

**“ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO  
DEL GAS DE SÍNTESIS PATRÓN UTILIZADO  
EN UN GASIFICADOR QUE OPERA CON  
BIOMASA”**

**T É S I S**

Para obtener el título de

**Ingeniero Químico**

Presenta

**Vianey Lisbeth Tolentino Cabrera**

**Director : Dr. Javier E. Aguillón Martínez**

**México D.F., Octubre 2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**  
**\*ZARAGOZA\***  
**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/020/10**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: TOLENTINO CABRERA VIANEY LISBETH**  
**P R E S E N T E**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Dr. Alejandro Rogel Ramírez</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Javier Eduardo Aguillón Martínez</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>M. en C. Martha Flores Becerril</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Ana Lilia Maldonado Arellano</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Marina Caballero Díaz</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**  
México D. F., a 9 de Septiembre de 2010

**JEFA DE LA CARRERA**

**I. Q. ZULA GENNY SANDOVAL VILLANUEVA**



## *GRACIAS A DIOS*

*Por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi vida y lograr otra meta más en mi carrera.*

## *GRACIAS A MIS PADRES:*

*Como una muestra de mi cariño y agradecimiento, por todo el amor y apoyo brindado, sabiendo que no existirá una forma de agradecer una vida de sacrificio y esfuerzo, quiero que sientan que el objetivo logrado también es de ustedes, el cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir.*

## *GRACIAS A MIS AMIGAS:*

*Berenice, Fabys, Isabel, Laudet, Mónica y Zaira que estuvieron conmigo brindándome su amistad y ánimo para hacer de esto una realidad*

## *GRACIAS A MI ASESOR:*

*Dr. Javier Eduardo Aguillón por la orientación y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis.*

# ÍNDICE

	<b>Pagina</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I BIOMASA Y GASIFICADORES.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Clasificación de la biomasa.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Transformación de la biomasa en energía.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Ventajas y desventajas del uso de biomasa.....</b>	<b>8</b>
<b>1.4 Proceso gasificación.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPITULO II CONCEPTOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFÍA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Introducción a la cromatografía.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Descripción general de la cromatografía.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Técnicas de cromatografía.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4 Cromatógrafo de gases Buck 910.....</b>	<b>21</b>
<b>CAPITULO III PLANTA DE GASIFICACIÓN DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Descripción del proceso.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 Descripción de la puesta en marcha.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3 Protocolo de la toma de muestras cromatográficas.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPITULO IV RESULTADOS.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Descripción de Software del equipo.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Problemas y ajustes para la calibración del cromatógrafo Buck 910.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.1 Resultados experimentales que validan la corrección de problemas de calibración.....</b>	<b>43</b>
<b>4.3 Metodología general de operación del cromatógrafo Buck 910.....</b>	<b>46</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>52</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>53</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

### FIGURAS

1.1	Proceso de generación de biomasa.....	3
1.2	Procesos termoquímicos de conversión.....	6
1.3	Proceso de gasificación.....	11
1.4	Gasificador de corriente ascendente o tiro transversal.....	12
1.5	Gasificador de corriente descendente o de tiro invertido.....	13
1.6	Gasificador de tiro transversal.....	14
1.7	Gasificador de lecho fluidizado.....	15
2.1	Cromatograma.....	17
2.2	Componentes de un cromatograma.....	17
2.3	Resolución.....	19
2.4	Métodos cromatográficos.....	20
2.5	Sistema de inyección.....	22
2.6	Detector de conductividad térmica (TCD).....	22
2.7	Diagrama de un cromatógrafo de gases.....	23
2.8	Cromatógrafo Buck 910 y sus partes.....	23
2.9	Columna Molecular Sieve y HayeSep-D.....	24
2.10	Válvula del GC, posición "LOAD".....	25
2.11	Válvula del GC, posición "INJECT".....	25
3.1	Molino de cuchillas.....	26
3.2	Tolva.....	27
3.3	Intercambiador de calor.....	27
3.4	Gasificador.....	29
3.5	Separador ciclónico.....	29
3.6	Diagrama de Flujo de Metodología experimental.....	31
3.7	Toma de muestra de gas de síntesis.....	32
4.1	Cromatograma base con sus respectivos resultados.....	34
4.2	Entrada de muestra del cromatógrafo.....	34
4.3	Cromatograma con presencia de aire.....	35
4.4	Cromatograma con presencia de aire.....	35
4.5	Cromatograma con presencia de aire.....	36
4.6	Tabla de eventos de cromatograma base.....	37
4.7	Tabla de eventos modificado.....	37
4.8	Cromatograma realizado con el cambio de eventos.....	37
4.9	Cromatograma realizado con el cambio de eventos.....	38
4.10	Cromatograma realizado con el cambio de eventos.....	38
4.11	Rampa 6.....	39
4.12	RAMPA.QUITAR AIRE.....	39
4.13	Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA.QUITAR AIRE.....	40
4.14	Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA.QUITAR AIRE sin integrarse completamente el CO <sub>2</sub> .....	40
4.15	Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA.QUITAR AIRE sin integrarse completamente el CO <sub>2</sub> .....	41
4.16	Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA.QUITAR AIRE sin integrarse completamente el CO <sub>2</sub> .....	41
4.17	Cambio de RAMPAPRUEBA.....	42

4.18	Cromatograma incompleto.....	42
4.19	Mezcla 1.....	43
4.20	Rampa 6.....	43
4.21	Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados.....	44
4.22	Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados.....	44
4.23	Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados.....	45
4.24	Cromatograma realizado con la jeringa deteriorada.....	45
4.25	Cilindro gas helio.....	46
4.26	Cilindro gas portador.....	46
4.27	Cilindro de gas portador con su respectiva válvula.....	46
4.28	Cilindro gas portador con su respectiva válvula.....	46
4.29	Conexión del gas helio.....	47
4.30	Entrada del cromatógrafo.....	47
4.31	Tubo que lleva la corriente de gas acarreador el TCD.....	47
4.32	Pantalla del programa Peack Simple.....	48
4.33	Edición de canales.....	48
4.34	Control de temperatura.....	49
4.35	Eventos.....	49
4.36	Componentes.....	49
4.37	Diagrama de flujo de la metodología del funcionamiento del cromatógrafo.....	51

## TABLAS

Tabla 1.1	Estados típicos de la biomasa.....	5
Tabla 3.1	Revoluciones contra masa del gasificador.....	30



## INTRODUCCIÓN

Actualmente las energías renovables se encuentran en auge, la biomasa es una de las predilectas por tener un potencial de uso amplio y porque contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

La biomasa es utilizada por la mitad de la población mundial como fuente principal de energía, además de que algunos residuos biomásicos pueden ser usados directamente como combustible. El uso de biomasa como combustible presenta la ventaja de que los gases producidos en la combustión tienen mucho menor proporción de compuestos de azufre, causantes de la lluvia ácida, en comparación con los procedentes de la combustión del carbono.

La biomasa es la única de las renovables que puede utilizarse tanto para la producción de biocombustibles (bioetanol, biodiesel) como para la producción de electricidad. Desde el punto de vista de eficiencia energética y de impacto medioambiental es mucho más ventajoso la producción de la electricidad que la producción de biocombustibles.

El presente trabajo parte del proyecto de gasificación que es desarrollado en el Instituto de Ingeniería de la UNAM, en el cual se pretende generar energía eléctrica a partir de un gasificador que opera con residuos sólidos biomásicos obtenidos de las áreas arboladas de Ciudad Universitaria.

El gas de síntesis que se obtendrá es de gran importancia debido a sus compuestos combustibles, los cuales se determinan e identifican a partir de la cromatografía de gases, que es la técnica para separar compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles. Su principal objetivo es la cuantificación de cada compuesto presente en la mezcla.

Un estudio previo determinó las características del cromatograma base de una mezcla patrón de gas de síntesis compuesto por  $H_2$  (12%),  $N_2$  (52%),  $CH_4$  (5%),  $CO$  (20%),  $CO_2$  (11%), el cual se utilizará como parámetro para analizar las diferentes mezclas de gases que la planta de gasificación produzca. Sin embargo se han detectado diferentes problemas de funcionamiento en la repetibilidad de las muestras del gas patrón medidas en el cromatógrafo de gases BUCK 910, lo que provocará cierta incertidumbre en los análisis posteriores que se hagan al sistema de gasificación.

### Objetivo:

- ❖ Realizar el análisis cromatográfico de un gas de síntesis patrón en el cromatógrafo de gases BUCK 910, con el fin de generar una metodología de trabajo y verificar el funcionamiento del equipo, para posteriormente implementarla en el sistema de gasificación del Instituto de Ingeniería.



## Hipótesis:

- ❖ Se puede establecer una metodología de funcionamiento del cromatógrafo BUCK 910 para realizar mediciones adecuadas que comparen el cromatograma base del gas de síntesis patrón con las diferentes mezclas de gas de síntesis que producirá un gasificador de flujos párelos que opera con biomasa.

El presente trabajo está conformado de la siguiente manera, el primer capítulo aborda la clasificación de la biomasa, se describe brevemente la transformación de la biomasa en energía, las ventajas y desventajas del uso de la misma, el uso que México hasta hoy en día ha tenido para la biomasa, así como una pequeña reseña del contexto internacional, para finalizar el capítulo se describe el proceso de gasificación y los tipos de gasificadores que se utilizan.

En el segundo capítulo se aborda el tema de cromatografía, las partes de un cromatograma, los tipos de cromatografía existente y se describe la utilización y funcionamiento de cada uno de los componentes del cromatógrafo BUCK 910, dando así una breve explicación del uso de programa Peak Simple.

El tercer capítulo describe el sistema de gasificación de la planta del Instituto Ingeniería, los equipos que la integran y el seguimiento de la puesta en marcha, se da una breve explicación del protocolo de pruebas de la toma de muestras cromatográficas, que se piensa realizar una vez que la planta de Ingeniería entre en marcha.

El cuarto capítulo muestra los resultados experimentales, este abarca las pruebas de calibración que fueron realizadas al cromatógrafo, para así poder reproducir fiablemente el cromatograma base, mostrando ciertas modificaciones que se le puede realizar al programa Peak Simple. Finalmente se muestran los resultados obtenidos, efectuando el análisis de resultados y obteniendo la metodología a seguir para el funcionamiento del cromatógrafo BUCK 910.

## CAPITULO I BIOMASA Y GASIFICADORES

### BIOMASA

Consideramos energía de la biomasa, la que se extrae de todo tipo de especies vegetales, que normalmente el hombre aprovecha para obtener energía por medio de la combustión directa, como la quema de la leña. Durante gran parte de la historia, la biomasa y la energía solar han sido las únicas fuentes de energía térmica utilizadas por el hombre. A lo largo de los siglos, y hasta la llegada del carbón en la revolución industrial, la biomasa ha servido para cubrir las necesidades de calor e iluminado tanto en la vida cotidiana como en las distintas aplicaciones industriales existentes.

El término de biomasa en su aceptación más amplia incluye toda la materia viva existente en un instante de tiempo en la tierra. También se define como: el conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal. Incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. El concepto de biomasa energética incluye todos aquellos materiales que siendo biomasa, son susceptibles de ser utilizados con fines energéticos.

La energía de la biomasa proviene de la energía que almacenan los seres vivos. En primer lugar, los vegetales al realizar la fotosíntesis, utilizan la energía del sol para formar sustancias orgánicas. Después los animales incorporan y transforman esa energía al alimentarse de las plantas. Los productos de dicha transformación, que se consideran residuos, pueden ser utilizados como recurso energético.

De forma resumida, el proceso fotosintético puede concretarse en la siguiente reacción química:

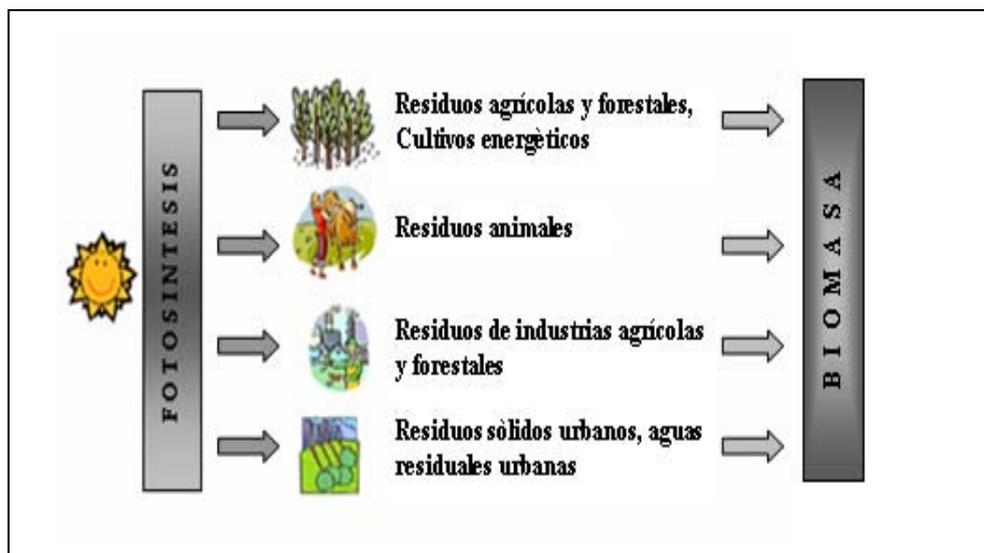
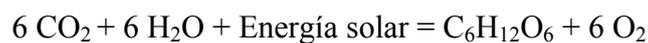


Fig. 1.1 Proceso de generación de biomasa



Un aumento de la utilización de la biomasa forestal y de los cultivos energéticos como fuente de energía además de efectos económicos positivos ayuda a combatir el cambio climático.

La combustión de la biomasa para obtener energía produce la misma cantidad de CO<sub>2</sub> que antes consumió en su crecimiento, quedando el sistema en equilibrio. Además el aumento de la producción de energía a partir de la biomasa hace disminuir el uso de combustibles que emiten dióxido de carbono a la atmósfera, causantes del cambio climático. Un ejemplo representativo del consumo de petróleo supone un 50% de las emisiones de dióxido de carbono en la Unión europea, el gas natural un 22% y el carbón un 28%.

## Principales Características de la Biomasa

Las características químicas y físicas de la biomasa determinan el tipo de combustible o subproducto energético que se puede generar; por ejemplo, los desechos animales producen altas cantidades de metano, mientras que la madera puede producir el denominado "gas pobre", que es una mezcla rica en monóxido de carbono (CO). Por otro lado tenemos el contenido de humedad de la biomasa que es la relación de la masa de agua contenida por kilogramo de materia seca. Para la mayoría de los procesos de conversión energética es imprescindible que la biomasa tenga un contenido de humedad inferior al 30%. Otra característica relevante de la biomasa es el porcentaje de cenizas ya que indica la cantidad de materia sólida no combustible por kilogramo de material.

En los procesos que incluyen la combustión de la biomasa, es importante conocer el porcentaje de generación de ceniza y su composición, pues, en algunos casos, ésta puede ser utilizada. El poder calórico (contenido calórico por unidad de masa) parámetro que determina la energía disponible en la biomasa, está relacionado directamente con su contenido de humedad. Un elevado porcentaje de humedad reduce la eficiencia de la combustión debido a que una gran parte del calor liberado se usa para evaporar el agua y no se aprovecha en la reducción química del material.

La densidad aparente de la biomasa se toma como el peso por unidad de volumen en su estado físico. Combustibles con alta densidad aparente favorecen la relación de energía por unidad de volumen, requiriéndose menores tamaños de los equipos y aumentando los periodos entre cargas.

Por otro lado, materiales con baja densidad aparente necesitan mayor volumen de almacenamiento y transporte, algunas veces presentan problemas para fluir por gravedad, lo cual complica el proceso de combustión y eleva los costos del proceso. Las condiciones para la recolección, el transporte y el manejo en planta de la biomasa son factores determinantes en la estructura de costos de inversión y operación en todo proceso de conversión energética.



## 1.1 CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA

Existen diferentes tipos de biomasa que pueden ser utilizados como recurso energético. Aunque se pueden hacer multitud de clasificaciones, se ha escogido la clasificación más aceptada, la cual divide la biomasa en cuatro tipos diferentes: biomasa natural, residual seca y húmeda y los cultivos energéticos. El estado físico de la biomasa puede clasificarse según el tipo de recurso, como se indica en la tabla 1.1.

Recursos de Biomasa	Tipo de Residuo	Características Físicas
<b>Residuos forestales</b>	Restos de aserrín: corteza, aserrín, astilla. Restos de ebanistería: aserrín, trozos de astilla. Restos de plantaciones: ramas. Corteza, raíces.	Polvo, sólido, HR > 50% Polvo sólido HR 30 = 45% Sólido HR > 55%
<b>Residuos agropecuarios</b>	Cáscara y pulpa de frutas vegetales. Cáscara y polvo de granos secos (arroz, café). Estiércol. Residuos de cosechas: tallos, hojas y cáscaras. Maleza, pastura.	Sólido, alto contenido humedad. Polvo, HR < 25% Sólido, alto contenido humedad. Sólido HR > 55%
<b>Residuos industriales</b>	Pulpa y cáscara de frutas y vegetales. Residuos de procesamiento de carnes. Aguas de lavado y pre cocido de carnes y vegetales. Grasas y aceites vegetales.	Sólido, humedad moderada. Sólido, alto contenido humedad. Líquido. Líquido grasoso.

Tabla 1.1 Estados Típicos de la Biomasa

### Biomasa Natural

Se produce en la naturaleza sin ninguna intervención humana, el 40% de biomasa que se produce en la tierra, aproximadamente esta en los océanos. En la explotación de esta biomasa es necesario no explotar los recursos por encima de la tasa de renovación del ecosistema, ya que, si así fuera, el ecosistema se vería afectado de una forma irreversible y con él la supervivencia de la especie en interés. El problema que presenta la biomasa natural es la necesaria gestión de la adquisición y transporte del recurso al lugar de utilización. Esto puede provocar que la explotación de esta biomasa sea inviable económicamente

### Biomasa Residual (seca y húmeda)

Son los residuos que se generan en las actividades de agricultura (leñosa y herbácea) y ganadería, en las forestales, en la industria maderera y agroalimentaria, entre otras que todavía pueden ser utilizados y considerados subproductos. Como ejemplo podemos considerar el aserrín, la cáscara de almendra, el orujillo, las podas de frutales, etc. Se denomina biomasa residual húmeda a los vertidos llamados biodegradables, es decir, las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines).

## Cultivos energéticos

Estos cultivos se generan con la única finalidad de producir biomasa transformable en combustible. Estos cultivos los podemos dividir en:

1. Cultivos ya existentes como los cereales, oleaginosas, remolacha, etc.
2. Lignocelulósicos forestales (chopo, sauces, etc.)
3. Lignocelulósicos herbáceos como el cardo *Cynara cardunculus*
4. Otros cultivos como la papa

El potencial técnico de la bioenergía en México se estima entre 2,635 y 3,771 Peta joules (PJ) al año. Del potencial estimado, un 40% proviene de los combustibles de madera, 26% de los agro combustibles y 0.6% de los subproductos de origen municipal. Se estiman además 73 millones de toneladas de residuos agrícolas y forestales con potencial energético, y aprovechando los residuos sólidos municipales de las 10 principales ciudades para la generación de electricidad a partir de su transformación térmica, se podría instalar una capacidad de 803 MW y generar 4,507 MWh/año.

## 1.2 TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA EN ENERGÍA

Existen varios métodos para transformar la biomasa en energía, los más utilizados son los métodos termoquímicos y los biológicos.

El **Método Termoquímico** se basa en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa en un producto de más alto valor, con una densidad y un valor calorífico mayor, los cuales hacen más conveniente su utilización y transporte. Cuando la biomasa es quemada bajo condiciones controladas, sin hacerlo completamente, su estructura se rompe en compuestos gaseosos, líquidos y sólidos que pueden ser usados como combustible para generar calor y electricidad. Dependiendo de la tecnología, el producto final es un combustible sólido, gaseoso, o combustible líquido

Hay tres tipos de procesos que dependen de la cantidad de oxígeno presente en la transformación como se muestra en la fig. 1.2.

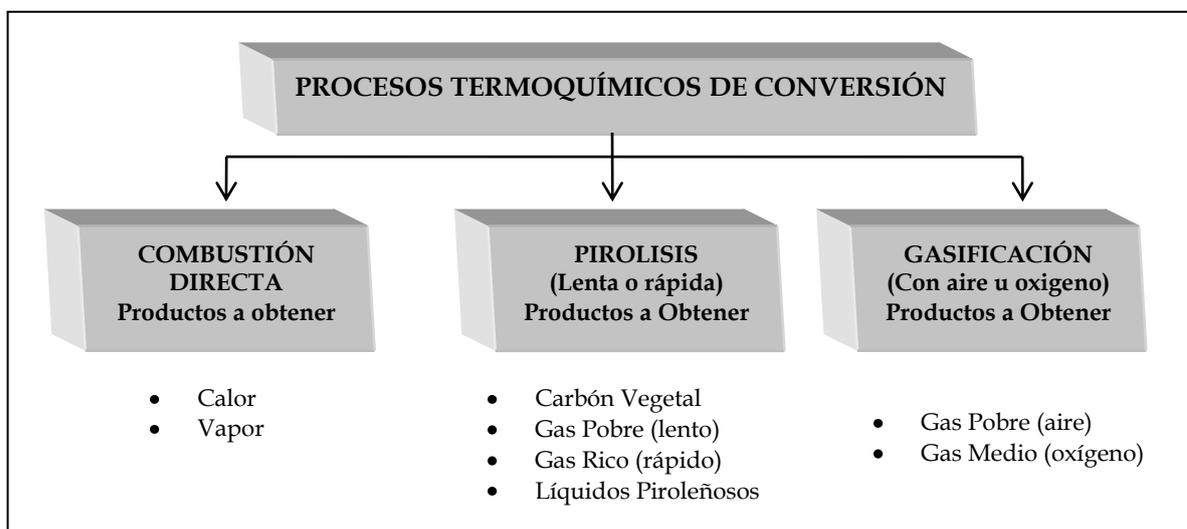


Fig.1.2 Procesos termoquímicos de conversión



En la **Combustión** se somete a la biomasa a altas temperaturas de 600 a 1300 °C, con exceso de oxígeno de 20 a 40% superior al teórico. La combustión directa u oxidación completa para dar dióxido de carbono, agua, cenizas y calor (único componente útil del proceso), es el sistema más elemental para la recuperación energética de la biomasa. La energía obtenida puede destinarse a la producción de calor (en forma de agua o de aire caliente) para el uso doméstico o industrial y a la producción de electricidad. La eficacia térmica de la combustión es elevada, siendo el rendimiento global del proceso del 30%.

La **Pirolisis** consiste en la combustión incompleta de la biomasa en ausencia de oxígeno, a unos 500 °C, se utiliza desde hace mucho tiempo para producir carbón vegetal. Aparte de este, la pirolisis lleva a la liberación de un gas pobre, mezcla de monóxido y dióxido de carbono, de hidrógeno y de hidrocarburos ligeros. Este gas de débil poder calorífico, puede servir para accionar motores diesel, o para producir electricidad, o para mover vehículos. Una variante de la pirolisis, llamada pirolisis flash, lleva a 1000 °C en menos de un segundo, tiene la ventaja de asegurar una gasificación casi total de la biomasa. De todas formas, la gasificación total puede obtenerse mediante una oxidación parcial de los productos no gaseosos de la pirolisis. Las instalaciones en las que se realiza la pirolisis y la gasificación de la biomasa reciben el nombre de gasógenos. El gas pobre producido puede utilizarse de base para la síntesis de un alcohol muy importante, el metanol, que podría sustituir las gasolinas para la alimentación de los motores de explosión (carburol).

La **Gasificación** es un proceso térmico se somete a la biomasa a muy altas temperaturas de operación que oscila entre 700 Y 1500 °C y el oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del teóricamente necesario para una combustión completa, esto permite la conversión de un combustible sólido, tal como la biomasa en un combustible gaseoso, mediante un proceso de oxidación parcial. Según se utilice aire u oxígeno puro, se obtienen dos productos distintos, en el primer caso se obtiene gasógeno o gas pobre, este gas puede utilizarse para obtener electricidad y vapor, puede ser utilizado en turbinas de gas o en motores de combustión interna. Ambos motores térmicos pueden ser acoplados a un generador para la producción de electricidad. Como agente oxidante se emplea el vapor, el oxígeno o el aire. El gas resultante contiene monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), alquitrán, agua y pequeñas cantidades de hidrocarburos tales como el etano. Este gas posee un bajo poder calorífico, del orden de 4 a 7 MJ/Nm<sup>3</sup>; en cambio, si se emplea como agente oxidante el O<sub>2</sub> se pueden alcanzar de 10 a 18 MJ/Nm<sup>3</sup>. La tecnología más empleada es, sin embargo, la que utiliza aire como agente oxidante, por razones económicas y tecnológicas.

El **Método Biológico** se basa en la utilización de diversos tipos de microorganismos que degradan las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energéticas. Son métodos adecuados para biomasa de alto contenido en humedad, los más conocidos son la fermentación alcohólica para producir etanol y la digestión anaerobia, para producir metano. La fermentación alcohólica consiste en la transformación del carbono acumulado en las plantas, como consecuencia de la energía solar, en alcohol por medio de fermentación en diferentes fases según el tipo de biomasa.



La fase de coste energético más elevado es la de destilación que contribuye a que el balance energético de la técnica puede no cumplir los parámetros renovables. Los productos obtenidos son biocombustibles como el bioetanol o el biodiesel, utilizados como combustibles alternativos a los fósiles. Por otro lado la fermentación metánica o digestión anaerobia lleva a cabo la fermentación microbiana con ausencia de oxígeno del que generando gases como el metano en un 60% y el dióxido de carbono en un 40%. Se utiliza principalmente para la fermentación de la biomasa húmeda del tipo de residuos ganaderos o aguas residuales urbanas, siendo el producto combustible final obtenido el biogás.

Los combustibles obtenidos mediante los procesos de transformación antes citados presentan las siguientes ventajas medioambientales respecto a los combustibles convencionales:

- El contenido en azufre de los gases de su combustión es escaso.
- No liberan partículas en su combustión
- La producción de cenizas es reducida.
- Contribuyen a la conservación del ciclo del CO<sub>2</sub>.

### 1.3 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL USO DE BIOMASA

#### Ventajas de la biomasa

- Ayuda en la disminución de volumen de basura y residuos, dado que estos mismos se convierten para su posterior uso en producción energética.
- Su uso no contribuye al calentamiento global dado que es una fuente de energía renovable que disminuye la reducción del bióxido de carbono en la atmósfera.
- En su proceso de combustión genera cantidades insignificantes de azufre y cenizas por lo que no provoca el fenómeno de la lluvia ácida.
- El aprovechamiento de tierras abandonadas para los cultivos energéticos evita la erosión y degradación del suelo.
- Representa una fuente de ingreso y numerosos puestos de trabajos desde el principio al fin de su producción.
- La utilización de residuos forestales para la biomasa representa una importante reducción de incendios forestales y un efectivo control de plagas.
- Representa un ahorro y un beneficio económico dado a que su precio es menor en comparación con los combustibles de residuos fósiles.

#### Desventajas de la biomasa

- La biomasa tiene una densidad a granel baja (grandes volúmenes son necesarios en comparación con los combustibles fósiles), lo que hace el transporte y su administración difíciles y costosos.



- La combustión incompleta de la leña produce partículas de materia orgánica, el monóxido de carbono y otros gases orgánicos. Si se utiliza la combustión de alta temperatura, se producen los óxidos del nitrógeno.
- Existe la posibilidad que el uso extensivo de bosques naturales cause la tala de árboles y escasez localizada de leña, con ramificaciones ecológicas y sociales serias.
- Hay un conflicto potencial por el uso de los recursos de la tierra y del agua para la producción de energía de biomasa y otras aplicaciones, tales como producción de alimentos y de fibras. Sin embargo, el uso de técnicas modernas de producción agrícola representa que hay suficiente tierra disponible para todas las aplicaciones, incluso en regiones densamente pobladas como Europa.
- Algunos usos de la biomasa no son completamente competitivos en esta etapa. En la producción de electricidad por ejemplo, hay fuerte competencia de las nuevas plantas de gas natural, altamente eficientes.
- La producción y el proceso de la biomasa pueden implicar un consumo de energía significativa, tales como combustible para los vehículos y los fertilizantes agrícolas, dando por resultado un balance energético reducido para el uso de la biomasa. En el proceso de la biomasa se necesitan reducir al mínimo el consumo de combustibles fósiles, y maximizar la conversión de basura y recuperación de energía.
- A menudo existen restricciones políticas e institucionales al uso de biomasa, tales como políticas energéticas, impuestos y subsidios que animan el uso de combustibles fósiles. Los costos de la energía no reflejan a menudo las ventajas ambientales de la biomasa o de otros recursos energéticos renovables.

## USOS DE LA BIOMASA EN MÉXICO

La forma de aprovechar la biomasa como energético puede ser a través de la conversión de la biomasa en diferentes hidrocarburos o a través de diferentes tipos de procesos y mediante combustión directa, como tradicionalmente se ha aprovechado en México la leña y el bagazo de caña. La primera es consumida por alrededor de 25 millones de personas en el medio rural mexicano, principalmente para la cocción de alimentos, pero también para industrias (tabiqueras, mezcaleras, panaderías, tortillas y otras). El segundo sirve de combustible en algunos ingenios azucareros.

La combustión directa que todos conocemos es el proceso por el que se aprovecha el poder calorífico de la biomasa en México, siguiendo métodos tradicionales para producir carbón. Por otro lado se tienen procesos biológicos, tradicionales, la producción de alcohol a partir de productos celulósicos que por ejemplo nosotros conocemos tradicionalmente como es la producción de alcohol a través de una fermentación de caña.



Hay una gran variedad de residuos que pueden aprovecharse, agrícolas, animales, algas que se generan en grandes cantidades en las costas, el lirio acuático por ejemplo que es una plaga en las presas de México y la basura que se está generando todos los días.

## CONTEXTO INTERNACIONAL

La expansión de los sistemas energéticos de biomasa a una escala global tendría un papel influyente en el mejoramiento tanto socioeconómico como del status ambiental de países individuales y del mundo en su conjunto. La producción y comercialización sostenida de bioenergía abriría nuevas oportunidades para mejorar la calidad de vida de la gente rural. Deberán diseñarse políticas coherentes y establecer una cooperación intersectorial para acelerar el uso de sistemas energéticos de biomasa que ofrecen aire, agua y atmósfera limpios para la sociedad.

### 1.4 PROCESO DE GASIFICACIÓN

La gasificación de la biomasa es básicamente la conversión de combustibles sólidos (madera, restos de madera, residuos agrícolas, etc.) en una mezcla de gases combustibles llamada "gas productor". El proceso es típicamente usado para varios materiales biomásicos y conlleva la combustión parcial de tales biomásas. Ese proceso ocurre cuando la provisión de aire (más precisamente, oxígeno) es menor a la adecuada para la combustión completa de la biomasa, fig. 1.3.

Dado que la biomasa contiene moléculas de carbón, hidrógeno y oxígeno, la combustión completa produciría dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La combustión parcial produce monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e Hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que son ambos gases combustibles.

Combustibles sólidos que son usualmente inconvenientes y tienen baja eficiencia de utilización pueden entonces ser convertidos en un combustible gaseoso de alta calidad y conveniencia.

El término genérico "gasificación" engloba una gran variedad de procesos en los que pueden obtenerse productos muy diversos. Basándose en el agente gasificante empleado puede establecerse una primera clasificación de los procesos de gasificación:

La combustión parcial con el aire da lugar a una reacción exotérmica cuyo producto es un gas de bajo poder calorífico, susceptible de ser aprovechado con fines de carácter energético.

Con oxígeno se produce un gas de poder calorífico medio, de mayor calidad al no estar diluido con  $\text{N}_2$ . Además de aplicaciones de carácter energético, puede utilizarse como gas de síntesis para la obtención de metanol.

Con vapor de agua y/u oxígeno (o aire) se produce un gas enriquecido en  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  que se puede utilizar como gas de síntesis para diversos compuestos (amoníaco, metanol, gasolinas, etc.).

El hidrógeno produce un gas de alto contenido energético que, por tener altos porcentajes de metano, puede utilizarse como sustituto del gas natural.

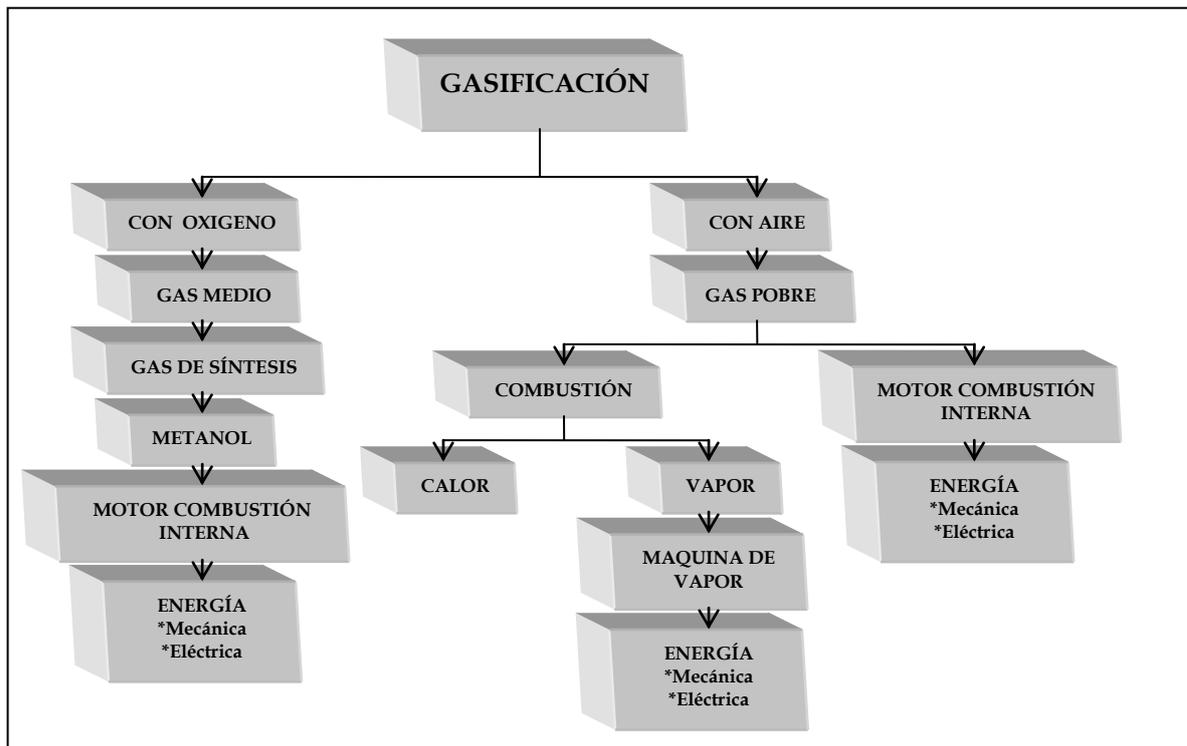


Fig.1.3 Proceso de Gasificación

## Gasificador

El gasificador es esencialmente un reactor termo-químico donde tienen lugar varios miles de procesos físicos y químicos complejos. La biomasa es secada, calentada, pirolizada, parcialmente oxidada y reducida en este reactor cuando ella fluye a través de él. Cuatro distintos procesos tienen lugar en el gasificador: secado del combustible, pirolisis, combustión y reducción. Aunque hay una superposición considerable, cada proceso puede ser considerado como ocupando una zona separada en la que tienen lugar las reacciones químicas y térmicas. El combustible debe pasar a través de todas estas zonas para ser completamente convertido.

## Tipos de gasificadores

Los gasificadores más usados para la producción de gases se centran básicamente en los reactores de lecho móvil, los de lecho fluidizado y los de flujo arrastrado. Los de lecho móvil se clasifican en función de la dirección de los flujos de agente gasificante y combustible dentro del reactor, mientras que los gasificadores de lecho fluidizado se distinguen en función del régimen fluido-dinámico. Cada uno de estos reactores presenta una serie de ventajas e inconvenientes, lo que hace que su elección dependa de diversos factores. Los principales criterios de elección son el tamaño y la densidad del combustible a procesar, la capacidad de procesamiento y la calidad deseada del gas que se va a obtener.

### Gasificador de corriente ascendente o tiro directo.

El tipo de gasificador más antiguo y sencillo es el de tiro directo o gasificador ascendente. Fig. 1.4.

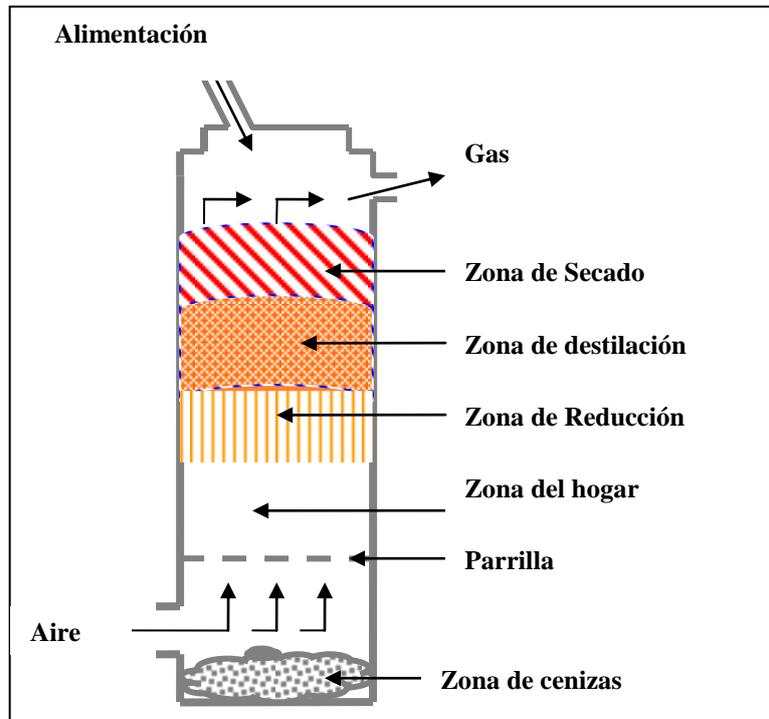


Figura 1.4 Gasificador de corriente ascendente o tiro directo

La toma de aire se encuentra en el fondo y los gases salen por arriba. Cerca de la parrilla, en el fondo, tienen lugar las reacciones de combustión, que van seguidas de reacciones de reducción algo más arriba, en el gasificador. En la parte alta del gasificador tiene lugar el calentamiento y pirolisis de la carga, como resultado de la transferencia de calor, por convección forzada y radiación, de las zonas inferiores.

Las principales ventajas de este tipo de gasificador consisten en su simplicidad, alta proporción de carbón vegetal quemado e intercambio interno de calor que motiva unas bajas temperaturas de salida del gas, alta eficiencia del equipo y también la posibilidad de funcionar con muchos tipos de carga (aserrín, cáscaras de cereales, etc.).

Los principales inconvenientes provienen de la posibilidad de que se produzcan "chimeneas" en el equipo, lo que puede motivar la salida de oxígeno y situaciones explosivas peligrosas y la necesidad de instalar parrillas de movimiento automático y también problemas relacionados con la eliminación de líquidos condensados que contienen alquitranes.

### Gasificador de corriente descendente o tiro invertido.

En estos gasificadores el aire de primera gasificación se introduce en la zona de oxidación del gasificador o por encima de ésta. El gas pobre sale por el fondo del aparato de modo que el combustible y el gas se mueven en la misma dirección. Fig. 1.5.

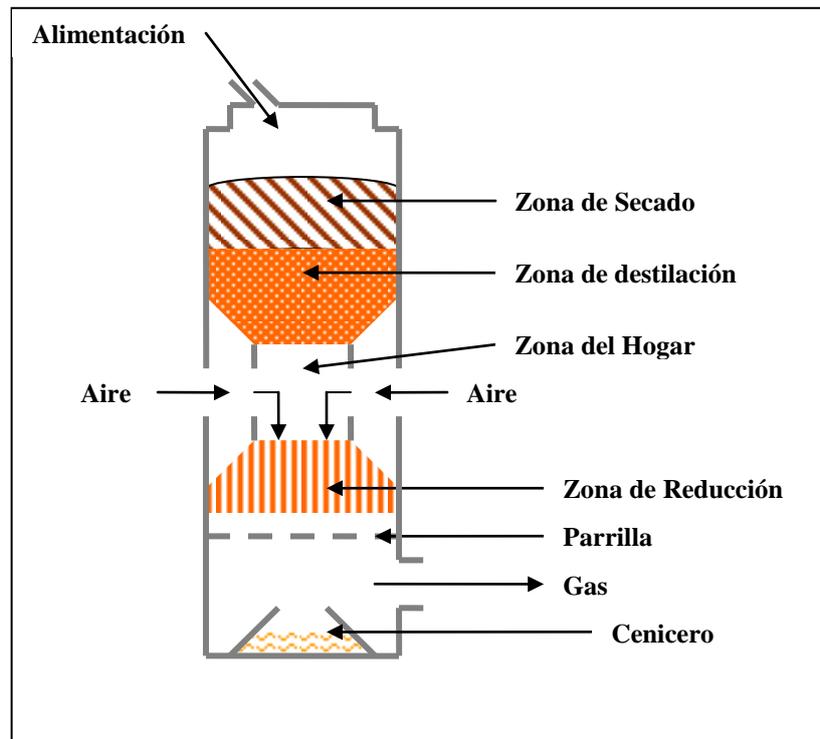


Figura 1.5. Gasificador de corriente descendente o de tiro invertido

En su camino hacia abajo, los productos ácidos y alquitranes de la destilación procedentes del combustible deben pasar a través de un lecho incandescente de carbón vegetal y se transforman por ello en gases permanentes de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano.

Dependiendo de la temperatura de la zona incandescente y del tiempo de paso de los vapores con alquitrán, se logra una descomposición más o menos completa de los alquitranes.

La principal ventaja de los gasificadores de tipo invertido radica en la posibilidad de producir un gas sin alquitrán apropiado para aplicarlo a motores.

Un inconveniente importante de los equipos de tiro invertido es la imposibilidad de funcionar con una serie de combustibles no elaborados. Los gasificadores de tiro invertido sufren también los problemas relacionados con los combustibles de alto contenido de cenizas (formación de escoria), en mayor proporción que los gasificadores de tiro directo.

Un pequeño inconveniente del sistema de tiro invertido en comparación con el de tiro directo es su eficiencia algo inferior, debida a la falta de intercambio interno de calor y al menor valor calorífico del gas. Además de esto, la necesidad de mantener unas temperaturas altas uniformes en una sección transversal determinada, hace imposible el uso de los gasificadores de tiro invertido en una serie de potencias superior a los 350 kW (potencia en el eje).

### Gasificador de tiro transversal.

Los gasificadores de tiro transversal, que se ilustran esquemáticamente en la Fig. 1.6. Son una adaptación para el empleo de carbón vegetal. La gasificación del carbón vegetal produce temperaturas muy elevadas ( $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  y más) en la zona de oxidación que pueden producir problemas en los materiales.

Las ventajas del sistema están en poder funcionar en muy pequeña escala, pudiendo resultar económicamente viables, en ciertas condiciones, instalaciones inferiores a 10 kW (potencia en el eje). La razón está en la gran sencillez del conjunto de depuración del gas (sólo un quemador de ciclón y un filtro caliente) que se puede emplear cuando se utiliza este tipo de gasificador junto con motores pequeños.

Un inconveniente de los gasificadores de tiro transversal es su capacidad mínima de transformación del alquitrán y la necesidad consiguiente de emplear carbón vegetal de alta calidad (bajo contenido de productos volátiles).

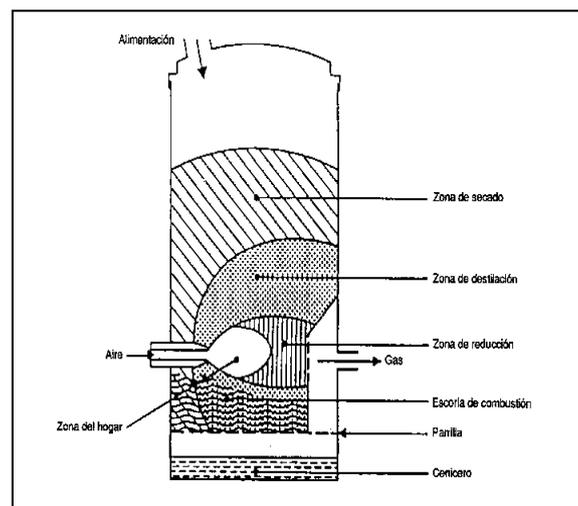


Figura 1.6. Gasificador de tiro transversal.

### Gasificador de Lecho fluidizado

El funcionamiento de los gasificadores de tiro directo y de tiro invertido se ve afectado por las propiedades morfológicas, físicas y químicas del combustible. Los problemas que se encuentran son: la falta de tiro en el depósito, la formación de escoria y la excesiva caída de presión en el gasificador.

Un sistema de diseño que pretende eliminar tales dificultades es el gasificador de lecho fluidizado, que se ilustra esquemáticamente en la fig. 1.7.

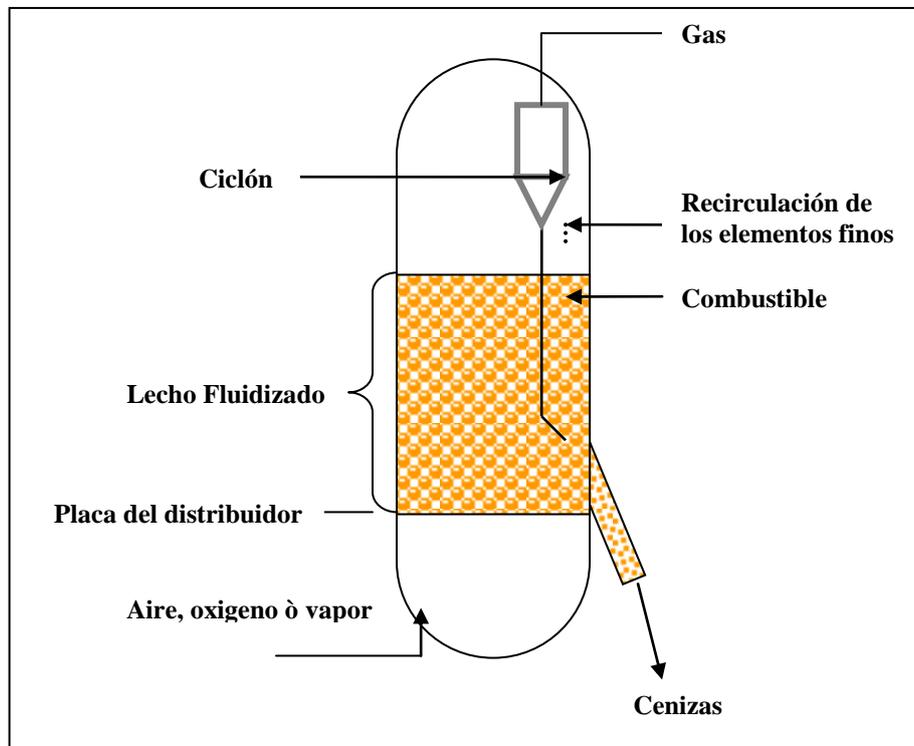


Figura 1.7. Gasificador de Lecho Fluidizado

Se sopla aire a través de un lecho de partículas sólidas a velocidad suficiente para mantenerlas en estado de suspensión. Se comienza por calentar externamente el lecho y el material de alimentación se introduce tan pronto como se alcanza una temperatura suficientemente elevada. Las partículas del combustible se introducen por el fondo del reactor, se mezclan muy rápidamente con el material del lecho y se calientan casi instantáneamente alcanzando la temperatura del lecho. Como resultado de este tratamiento, el combustible se piroliza muy rápidamente, dando como resultado una mezcla de componentes, con una cantidad relativamente elevada de materiales gaseosos. En la fase de gas, se produce una nueva gasificación y reacciones de transformación de los alquitranes. La mayoría de los sistemas van equipados con un ciclón interno, a fin de reducir al mínimo el escape de alquitrán por soplado. Las partículas de ceniza se transportan también por la parte superior del reactor, debiendo extraerse de la corriente de gas si este se emplea en aplicaciones para motores.



## CAPITULO II CONCEPTOS BÁSICOS DE CROMATOGRAFÍA

### 2.1 INTRODUCCIÓN A LA CROMATOGRAFÍA

La cromatografía es un método muy utilizado en todas las ramas de la ciencia y que permite la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas. Ningún otro método de separación es tan potente y de aplicación tan general como la cromatografía.

El botánico ruso Mikhail Tswett estableció las ventajas de la cromatografía y fue el primero en utilizar este término. Es recordado como el Padre de la Cromatografía. Ismailov y Scraiber utilizaron láminas de vidrio para colocar capas muy delgadas de alúmina y luego aplicaron extractos vegetales, dando así la primera forma de Cromatografía de Capa Fina. Egon Stahl (1956) dio el nombre de Cromatografía de Capa Fina. Estandarizó los procedimientos, equipos y adsorbentes dando un auge a la técnica simple, a bajo costo y eficiente.

### 2.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CROMATOGRAFÍA

Es difícil definir rigurosamente el término de cromatografía, ya que se ha aplicado ese nombre a varios sistemas y técnicas. Sin embargo, todos, esos métodos tienen en común el uso de una **fase estacionaria** y una **fase móvil**. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza a una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil, se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente. Las retenciones mencionadas pueden tener su origen en dos fenómenos de interacción que se dan entre las dos fases y que pueden ser:

- La **adsorción**, que es la retención de una especie química por parte de los puntos activos de la superficie de un sólido quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial.
- La **absorción**, que es la retención de una especie química por parte de una masa, y debido a la tendencia que esta tiene a formar mezcla con la primera, absorción pura, o a reaccionar químicamente con la misma, absorción con reacción química, considerando ambas como un fenómeno másico y no superficial.

## Conceptos básicos

### Cromatograma:

Si colocamos un detector al final de la columna que corresponde a la concentración del soluto y se registra su señal en función del tiempo (o del volumen de fase móvil añadido) se obtiene una serie de picos que representan un gráfico denominado cromatograma fig. 2.1. Este gráfico es útil tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo. La posición de los picos en el eje del tiempo puede servir para identificar los componentes de la muestra fig. 2.2; las áreas bajo los picos proporcionan una medida cuantitativa de la cantidad de cada componente.

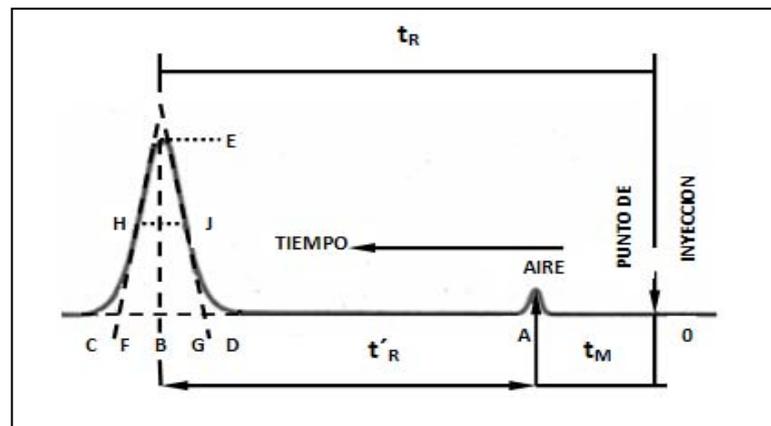


Fig. 2.1 Cromatograma

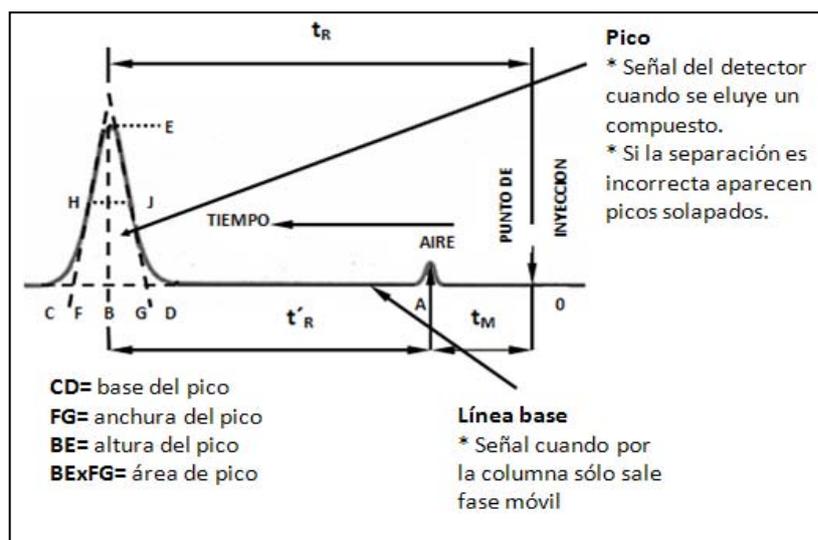


Fig. 2.2 Componentes de un Cromatograma



### Tiempo de Retención ( $T_R$ )

- ❖ Tiempo en que tarda en aparecer el máximo de un pico.
- ❖ Tiempo que tarda un compuesto en salir de la Columna.

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

### Tiempo Muerto ( $T_M$ ) o pico de aire

- ❖ Tiempo de retención de una sustancia no retenida.

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M}$$

### Tiempo de Retención Reducido ( $T'_R$ )

- ❖ Tiempo de retención menos el tiempo muerto.

### Constante de Reparto

- ❖ Mide la distribución del analito entre la fase estacionaria y la fase móvil.

$C_E$  = moles/Litro de analito en la fase estacionaria.  
 $C_M$  = moles/Litro de analito en la fase móvil.

$$k = \frac{C_E}{C_M}$$

### Factor de Capacidad

- ❖ Es un parámetro que describe la velocidad de migración en los analitos en la columna.
- ❖ Si el valor es superior los tiempos de retención son demasiado largos.
- ❖ Si es inferior el tiempo de retención es muy corto y difícil de determinar.

$$K' = \frac{KV_E}{V_M}$$

$$K' = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

## Factor de Selectividad

### Retención Relativa ( $\alpha$ )

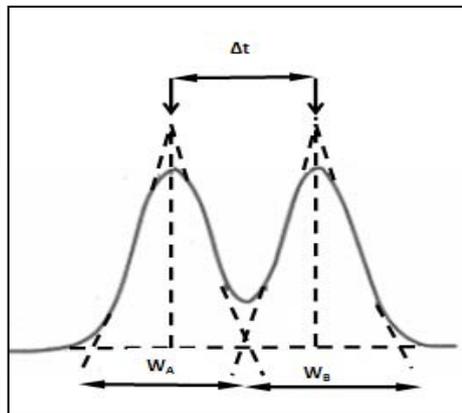
- ❖ De una columna para dos analitos A Y B.
- ❖ Se define en función de las constantes de reparto de estos.
- ❖ A es siempre  $>1$ , por lo que B es el compuesto mas retenido ( $t_R > t_{R_A}$ ).

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad \alpha = \frac{K'_B}{K'_A}$$

### Resolución

Es la capacidad de separar componentes; usando las condiciones analíticas adecuadas se pueden hacer separaciones imposibles de realizar por otros métodos.

- ❖  $W_A$  y  $W_B$  son la anchura de los picos A y B.
- ❖ Si  $R > 1.5$  la separación es completa.

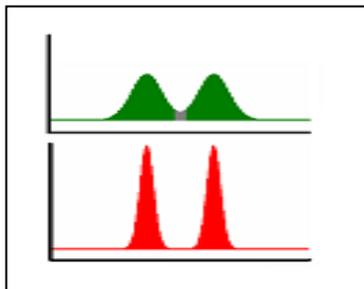


$$R_s = \frac{2(t_{R_B} - t_{R_A})}{W_A + W_B}$$

Fig. 2.3 Resolución

### Eficacia

- ❖ La Mayor eficacia se da cuando los picos son más estrechos.



$$N = 16 \left( \frac{t_R}{W_b} \right)^2$$

$$N = \frac{L}{H}$$

Cuanto mayor sea N  
Cuanto menor sea H

Mayor es  
La Eficacia

N= Número de "platos teóricos"  
H= altura de "plato teórico"  
L= Longitud de columna

## 2.3 TÉCNICAS DE CROMATOGRAFÍA

Las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir según cómo esté dispuesta la fase estacionaria:

**Cromatografía plana.** La fase estacionaria se sitúa sobre una placa plana o sobre un papel. Las principales técnicas son:

- ❖ Cromatografía en papel
- ❖ Cromatografía en capa fina

**Cromatografía en columna.** La fase estacionaria se sitúa dentro de una columna. Según el fluido empleado como fase móvil se distinguen:

- ❖ Cromatografía de líquidos
- ❖ Cromatografía de gases
- ❖ Cromatografía de fluidos supercríticos

En la cromatografía en columna, la fase móvil puede ser un líquido o un gas, y según el caso se denominan respectivamente “cromatografía líquida” y “cromatografía de gases”. Esta fase móvil fluye a través del relleno de la columna, arrastrando los componentes de la mezcla, que son selectivamente retenidos por la fase estacionaria. EL flujo de la fase móvil se mantiene constante a través de todo el proceso y de esta manera se logra que cada componente de la mezcla sea eluido de la columna como un compuesto puro, disuelto en la fase móvil. A esta técnica se le llama “cromatografía de elusión”. De acuerdo con la naturaleza de las fases involucradas y con los mecanismos de separación, es posible distinguir diferentes tipos de cromatografía, como se indica en la fig. 2.4.

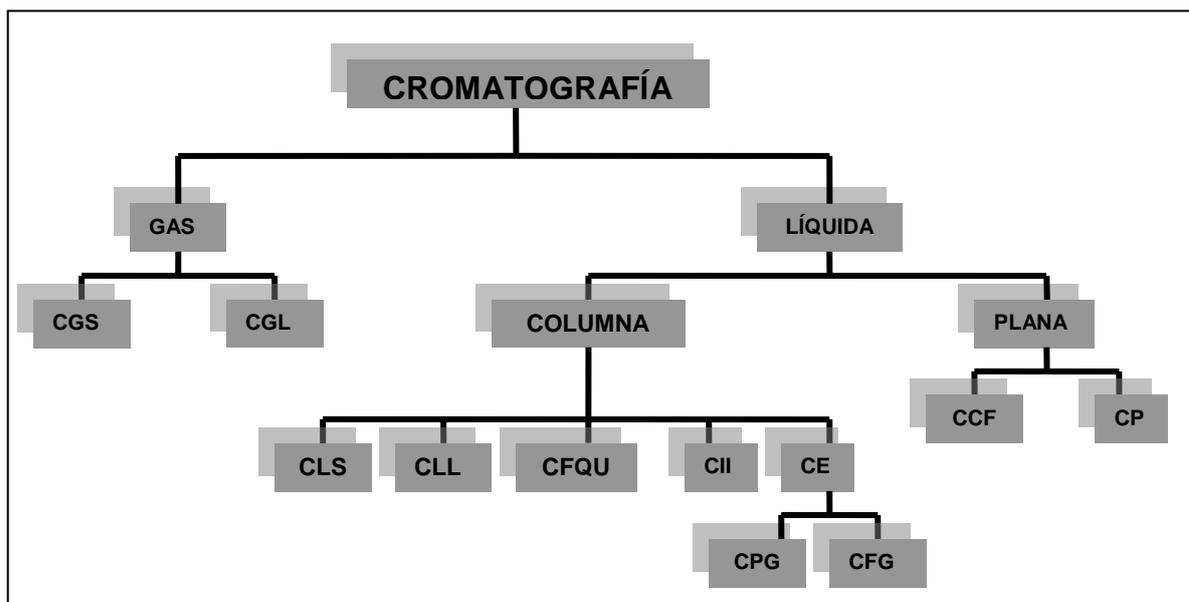


Fig. 2.4. Métodos cromatográficos. CGS: cromatografía gas-sólido; CGL: cromatografía gas-líquido; CLS: cromatografía líquido-sólido; CLL: cromatografía líquido-líquido; CFQU: cromatografía de fase químicamente unida; CII: cromatografía de intercambio iónico; CCF: cromatografía de capa fina; CP: cromatografía de papel; CE: cromatografía de exclusión; CPG: cromatografía de permeación en gel; CFG: cromatografía de filtración en gel.



**Cromatografía de gases.** En cromatografía de gases se incluyen todos los métodos cromatográficos en los que la fase móvil es un **gas** (gas portador), siendo la fase estacionaria un líquido (CGL) o un sólido (CGS). Se desarrolla en una columna cerrada en la que se encuentra retenida la fase estacionaria y por la que se hace pasar el gas portador, la técnica de separación es la elusión. Iniciado el proceso cromatográfico, los componentes de la mezcla se distribuyen entre la fase estacionaria y la fase móvil; la elusión tiene lugar forzando el paso de un gas inerte a través de la columna. La fase móvil no interacciona con el analito y su única misión es la de transportar la muestra.

**La cromatografía gas-sólido** tiene una fase estacionaria sólida en la cual se produce la retención de los analitos debido a la adsorción física sobre la superficie del sólido. Esta técnica ha tenido una aplicación limitada debido a la tendencia de los picos de elusión a formar colas y a la retención semipermanente de gases activos sobre la fase estacionaria.

**La cromatografía gas-líquido** se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte (**soporte**) o en las paredes interiores de la columna, si ésta es capilar.

## 2.4 CROMATÓGRAFO DE GASES BUCK 910

El cromatógrafo de gases consta, esencialmente de los siguientes componentes:

**Sistema de suministro del gas portador:** Los gases transportadores típicos son el helio, nitrógeno, estos se utilizan dependiendo de la columna y el tipo de detector. En este caso se maneja un Detector de Conductividad Térmica (DCT), por lo tanto el gas a emplear no debe de ser conductor sólo transportar la mezcla, en nuestro caso se empleó el uso de gas Helio como gas inerte. El gas cumple básicamente dos propósitos: transportar los componentes de la mezcla, y crear una matriz adecuada para el detector.

**Inyector:** Pequeña cámara cerrada con un tapón o septum, de tipo goma de silicona, que se puede someter a temperatura relativamente alta (200°C). En esta cámara se introduce la muestra mediante una microjeringa que tiene un volumen de unos pocos  $\mu\text{L}$ . La muestra normalmente está disuelta en un disolvente orgánico; a la temperatura del inyector, se produce una volatilización rápida del disolvente y de los analitos disueltos, que son arrastrados por el gas portador a lo largo de la columna. El método más sencillo de introducción de la muestra es el empleo de una microjeringa, en nuestro caso se empleó una jeringa para gases ON/OFF. Esta tiene junto al embolo dos botones uno de color rojo y otro verde que permiten abrir y cerrar el paso de flujo al tomar la muestra. fig. 2.5.

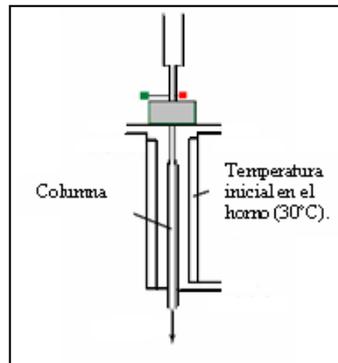


Fig. 2.5 Sistema de inyección

**Columna:** Se cuenta con dos columnas cromatográficas (Haysep D y Molecular Sieve 13X) de 0.53 mm. de diámetro interior. En ella se va a producir la separación de los componentes de la mezcla, estas se encuentran en el interior de un horno termostatzado, ya que la temperatura es una variable crucial en las separaciones por cromatografía de gases.

**Horno:** El horno permite aplicar a la columna una temperatura hasta de 300°C, limitada por la estabilidad térmica de la fase estacionaria. Se puede trabajar en condiciones isotérmicas, es decir, a temperatura constante a lo largo del tiempo, o bien a temperatura programada, de forma que la temperatura aumenta con el tiempo de acuerdo con diferentes tipos de funciones (T-t), normalmente lineales o rampas de temperatura: en esta modalidad se obtiene picos cromatográficos más estrechos.

**Detector:** Los analitos separados se detectan a la salida de la columna. El tipo de detector que utilizaremos es el detector de conductividad térmica (TCD), este responde a cualquier soluto cuya conductividad térmica sea diferente a la del gas portador. Este término se refiere a la capacidad de una sustancia de transportar calor de una región caliente a una fría. El funcionamiento se basa en la disminución de la conductividad del gas portador cuando un soluto sale de la columna. Se suele usar generalmente por su elevada conductividad térmica fig. 2.6.

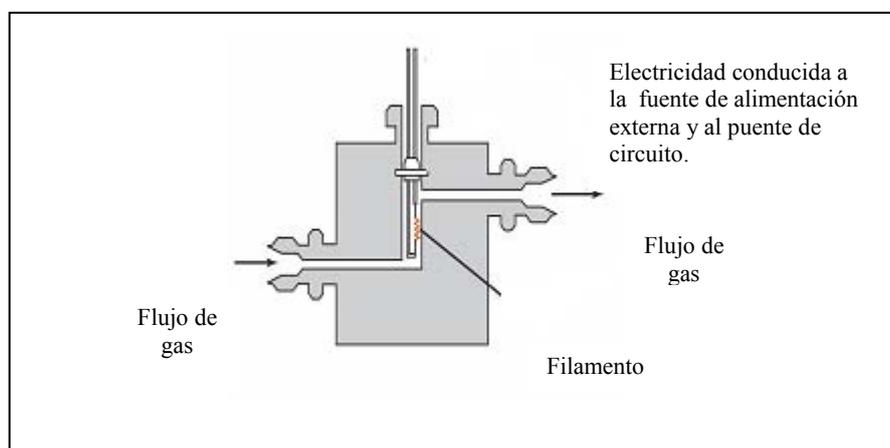


Fig. 2.6 Detector de Conductividad Térmica (TCD)

**Panel de Control:** En este se encuentran todas las variables a controlar como son: Control Electrónico de Presión de Gas, Parámetros del Detector y la sección de Temperaturas (del Puerto de Inyección, Detector y Horno de la Columna) fig. 2.7., todos estos parámetros se programan en el software Peak Simple, que es el programa donde se podrán observar los cromatogramas obtenidos de cada corrida realizada.

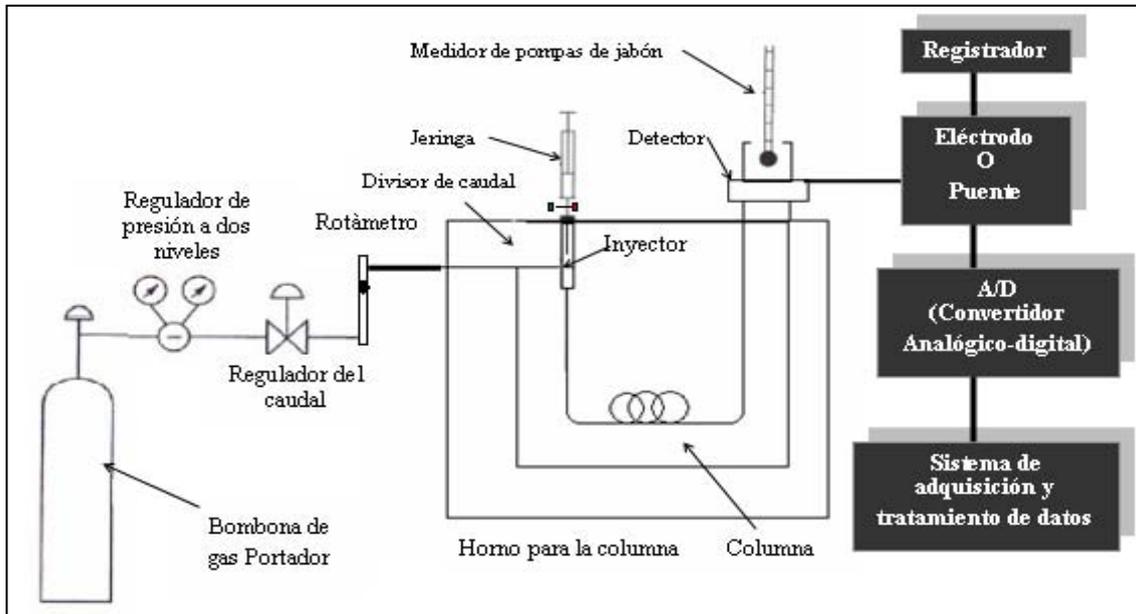


Fig. 2.7 Diagrama de un cromatógrafo de gases

El cromatógrafo BUCK 910 cuenta con un software (PEAK SIMPLE) que es un integrador. Este programa permite ver los cromatogramas de las corridas realizadas, para poder realizar las corridas cromatográficas se debe de programar el cromatógrafo siguiendo ciertos pasos.

Para realizar el análisis de la mezcla patrón de gas de síntesis se empleará el cromatógrafo BUCK 910. fig. 2.8.

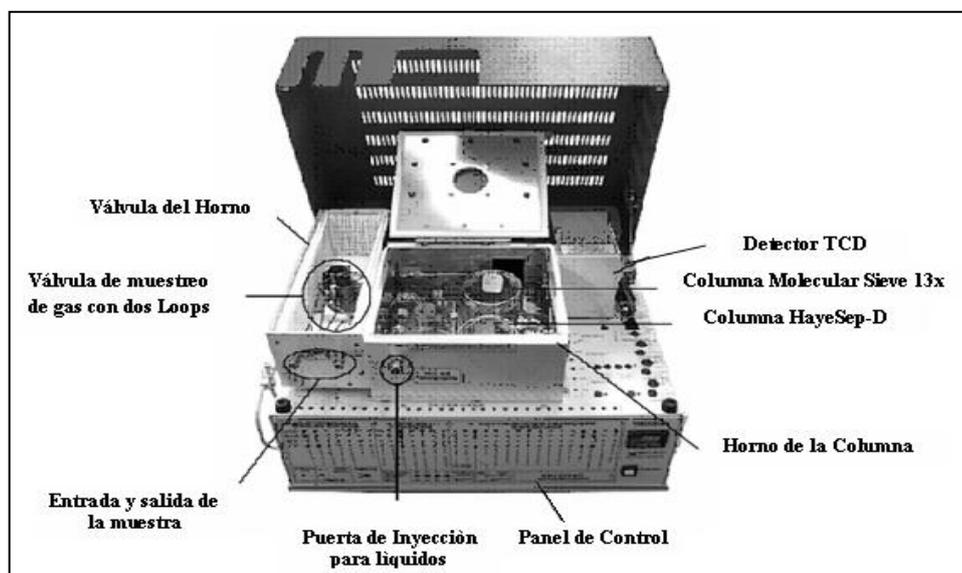


Fig. 2.8 Cromatógrafo BUK 910 y sus partes.

El cromatógrafo de gases está equipado con una válvula de muestreo de gas sondeada con lazos duales de la muestra a un horno calentador de la válvula, y dos columnas empacadas (columna molecular Sieve 13X y columna HayeSep-D fig. 2.9) en el horno de las columnas, viene con un detector TCD. El GC puede estar equipado opcionalmente de un FID ó un detector HID en adición con el TCD. El GC separa una variedad amplia de picos dando vuelta al flujo del gas portador por intervalos a las 2 columnas empacadas individualmente en diversas horas durante el funcionamiento. Primero se pone en ON la válvula del gas portador #1 y este pasa por la columna Molecular Sieve 13X, para poder separar los compuestos como son: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. En este punto, el flujo del gas acarreador #1 en la columna Molecular Sieve es cambiado a OFF y el gas acarreador #2 en la columna HayeSep-D se gira a ON y todos los componentes del rango C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> son separados por la columna HayeSep-D.

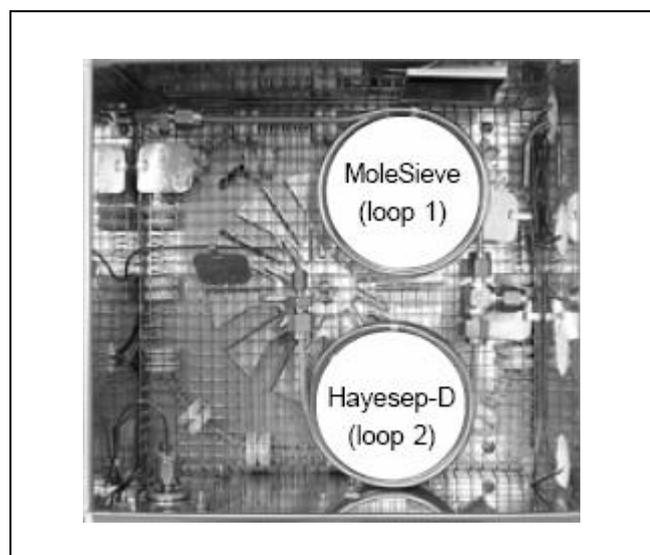


Fig. 2.9 Columna molecular Sieve y Hayesep-D

El cromatógrafo de gases utiliza una sola válvula de muestreo de gases automática de 10 puertos y columnas múltiples para separar una variedad amplia de compuestos. Alcanza esto girando el flujo del gas portador a cada columna en diversas horas durante el funcionamiento. Este procedimiento permite que la columna Molecular Sieve 13x separe totalmente H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO antes de que el flujo del gas portador entre a la columna HayeSep-D entonces separa todos los compuestos en la gama C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Una columna capilar opcional de 30 m MXT-1 separa los hidrocarburos restantes con C<sub>20</sub>, usando el mismo flujo del gas portador que la columna de Hayesep-D de un detector FID. El GC sondea con dos flujos separados del gas portador, cada uno regulado por el control electrónico de presión (EPC) a través del sistema de datos de PeakSimple. El gas portador #1 atraviesa el loop #1 de la muestra a la columna Molecular Sieve, entonces a través de la “te” pasa al detector de TCD. El portador #2 atraviesa el loop #2 de la muestra a la columna de HayeSep-D, entonces a través de la “te” pasa al detector TCD. Los flujos #1 y #2 del gas portador son programados por intervalos dados en el Peak Simple, controlado por el usuario con una tabla de evento.

Cuándo la válvula del GC, está en la posición de “LOAD” fig. 2.10, los loops #1 y #2 se cargan con la corriente del gas de la muestra mientras que los flujos #1 y #2 del gas portador puentean los lazos y viajan hacia las columnas.

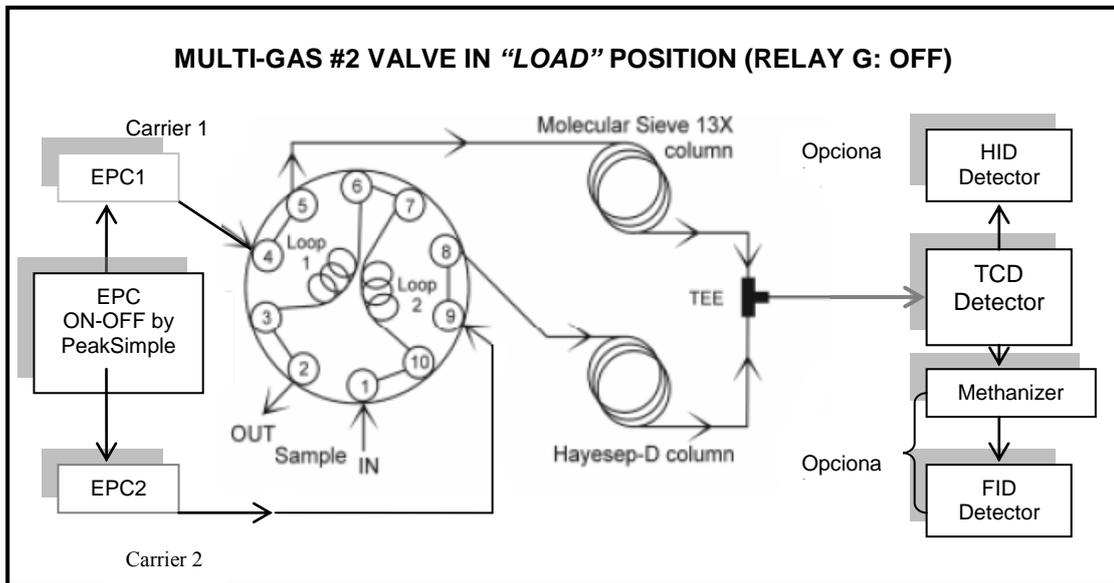


Fig. 2.10 Válvula del cromatógrafo en posición “LOAD”

Cuando la válvula del GC está en la posición “INJECT” fig. 2.11, los gases acarreadores #1 y #2 atraviesan los lazos de la muestra, llevando su contenido a las columnas.

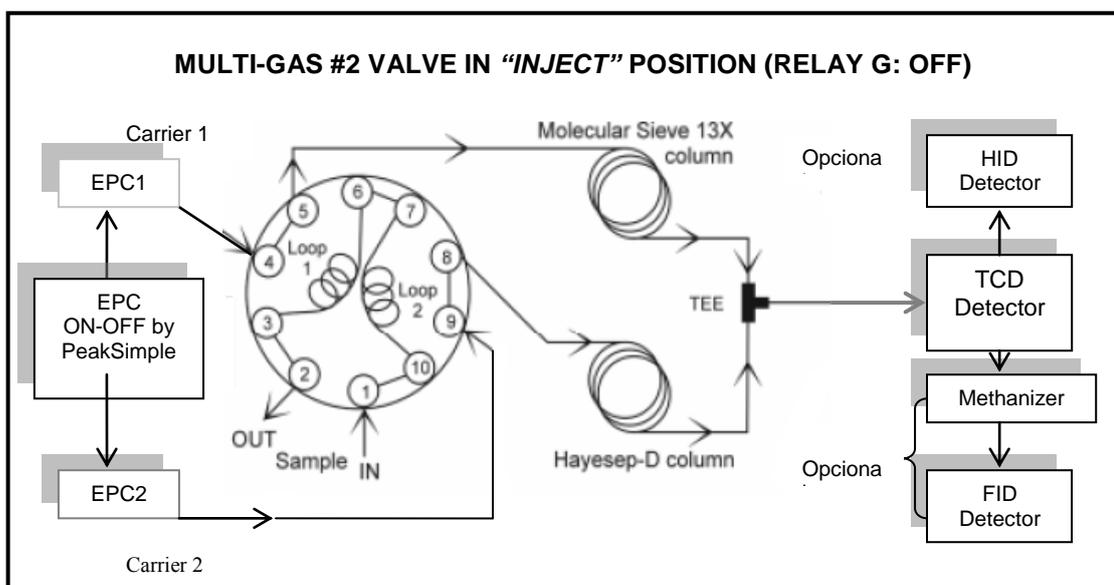


Fig. 2.11 Válvula del cromatógrafo en posición “INJECT”

### **CAPITULO III PLANTA DE GASIFICACIÓN DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA**

El laboratorio de gasificación de biomasa del Instituto de Ingeniería está ubicado en el Jardín Botánico de Ciudad Universitaria. Esta planta permitirá aprovechar los desechos de jardinería y de alimentos que produce Ciudad Universitaria (ramas, hojas, pasto, basura orgánica seleccionada, árboles muertos, entre otros) para la generación de energía eléctrica que puede ser utilizada en algunas vialidades de la misma institución. Al mismo tiempo, la intención es que esta planta piloto tenga la versatilidad para ser transportada y armada en sitios rurales o de demostración, por lo que, con un peso aproximado de 4 toneladas, es totalmente desarmable.

La finalidad social es la generación de energía mecánica y eléctrica a partir de un gas combustible obtenido de la biomasa (syngas), en comunidades rurales que no cuentan con el suministro de electricidad por parte de la CFE.

#### **3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO**

La biomasa se recibe en tamaños aproximados de 30 cm. con una humedad del 10% hasta 90%, esta última contenida cuando la biomasa es fresca. Una segunda trituration ya en la planta piloto con ayuda de un molino de cuchillas fig. 3.1 produce una biomasa que contiene trozos de 1 a 5 cm.



**Fig. 3.1 Molino de cuchillas**

Posteriormente se transporta a la tolva fig. 3.2 de alimentación en donde se puede alimentar de 10-40 Kg. /h. de biomasa.



**Fig. 3.2 Tolva**

Considerando que esta biomasa requerirá una humedad relativa (HR) del 12-25%, se deshumidifica con la introducción de aire frío y caliente proveniente del intercambiador de calor fig. 3.3. Esta humedad será monitoreada por medio de un sensor de humedad el cual estará conectado al registrador de datos.



**Fig. 3.3 Intercambiador de calor**

La tolva introduce la carga de alimentación a control de flujo y por gravedad a un tornillo sinfín de acero inoxidable el cual cuenta con un motor para transportar la biomasa triturada a la boquilla de alimentación del gasificador, una vez introducida la carga comienzan a llevarse a cabo las reacciones de reducción, combustión y volatilización, utilizando gas L.P. como agente gasificante y alimentando aire proveniente del compresor a 3 kPa.



El gasificador de tipo “flujo descendente” es monitoreado constantemente en su temperatura, mediante termopares tipo K (NiCr) con rango de medición de 200 a 1370°C, instalados a lo largo del gasificador, los datos obtenidos son almacenados en un ordenador conectado al registrador. Del gasificador constantemente se estarán retirando las cenizas acumuladas en la parte inferior, estas obtenidas como subproducto de la combustión de los residuos biomásicos. Los gases producto de la gasificación están conformados principalmente de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, las cenizas y alquitranes abandonan el gasificador a una temperatura de 500°C a 600°C. La limpieza del gas se lleva a cabo inicialmente en un colector de polvos en donde se eliminan las partículas de cenizas arrastradas en la mezcla gaseosa, para posteriormente retirar las partículas más pequeñas con la ayuda del filtro.

Los gases libres de partículas son enfriados al pasar por el intercambiador de calor el cual cuenta con un ventilador que le alimenta aire a contracorriente, obteniendo un gas a la salida del equipo con temperaturas menores a los 200 °C, el cual es analizado en su composición con un cromatógrafo de gases BUCK 910 con detector TCD. La composición del gas obtenido es comparada con una mezcla estándar cuya composición es la ideal para el funcionamiento de los motores de combustión interna, estos motores están conectados al generador de electricidad en donde se producen alrededor de 200-300 kW.

### **Descripción del gasificador**

Con cuatro entradas de aire en la parte superior donde es introducido el aire, una entrada de alimentación conectada a la carcasa del tornillo sinfín, una salida de gas producido hacia el limpiador de gases, dos entradas de agente gasificante colocadas en la parte inferior, 15 orificios para termopares justo debajo de la alimentación. El gasificador fig. 3.4 cilíndrico de 0.25 m de diámetro y una altura de 1.2 m, está constituido de material refractario monolítico moldeable (DIDURIT 18), refractario de alta alúmina, debido a las condiciones corrosivas y altas temperaturas existentes en el interior del gasificador. Como la temperatura en la pared externa del refractario es de 200° C como máximo y la presión interna de operación del gasificador es de 3 bar., se colocó una capa de papel cerámico entre la cara externa del monolito y la envolvente metálica, más exterior. Se selecciona el acero de baja aleación SA-515 (clasificación ASME) cuyo intervalo de trabajo recomendado es de 0 a 482° C y se determina su espesor de acuerdo con la Sección VIII del Código ASME, División 1 (recipientes de pared delgada).



Fig. 3.4 Gasificador de flujo paralelo

### Sistema de Limpieza Syngas

Los gases efluentes del gasificador son alimentados al separador ciclónico fig. 3.5, con revestimiento refractario, donde se retiran la mayor cantidad de sólidos arrastrados por la corriente gaseosa. Los gases que salen del ciclón son enviados al lavador de gases, donde entran en contacto, a contracorriente, con el agua de lavado. En esta etapa se retiran sólidos remanentes y se abate la temperatura de la corriente gaseosa, la cual puede alcanzar los niveles requeridos corrientes abajo. Finalmente se pasa a un sistema de filtración en caliente, con filtros de candela, de donde sale una corriente gaseosa con las especificaciones requeridas para ser alimentado a un motor de combustión interna, que nos producirá energía mecánica a partir del syngas.



Fig. 3.5 Separador ciclónico



### 3.2 DESCRIPCIÓN DE LA PUESTA EN MARCHA

#### Preparación de la Alimentación

Las diferentes características de los materiales biomásicos conducen a diferentes tipos de pre-tratamiento de los combustibles alimentados al gasificador. La preparación de los materiales combustibles es requerida para casi todos los materiales biomásicos por la diversidad de sus características físicas, químicas y morfológicas. El grado de esta preparación depende de las especificaciones del gasificador, la planta, su capacidad, tipo de reactor.

El secado de los combustibles es recomendado cuando se recibe material fresco y húmedo (contenido de humedad entre 50-60%), para ser alimentado al gasificador. Se utilizarán los gases de escape del motor y corriente de gas de síntesis para realizar el secado de la biomasa hasta un 15% en masa, como máximo.

Para aumentar la densidad de las partículas alimentadas se puede utilizar el paletizado y ladrillado, lo cual facilita el transporte, el almacenamiento y adaptabilidad al tipo de gasificador. El gasificador de la planta piloto requiere una tonelada diaria para gasificación.

#### Arranque del Gasificador

El calentamiento del gasificador se inicia a temperatura ambiente, utilizando un quemador de gas LP y aumentado alrededor de 50° C de temperatura cada hora. Una vez que la temperatura interna es de 500 °C, se alimenta la biomasa con un 15% de humedad y la combustión de ésta aumenta la temperatura hasta 800 °C. La temperatura de la parte superior del lecho de biomasa es medida continuamente y su valor determina si es necesario aumentar o disminuir el flujo de biomasa alimentada. La cantidad de oxígeno contenido en la corriente de aire, inicialmente, es la relación estequiométrica para la combustión de la biomasa alimentada durante la combustión total. Posteriormente es controlada por debajo de esta relación o sea de 1.5 metros cúbicos normales de aire por cada kilogramo de biomasa alimentada.

Se realizaron pruebas en cuanto al flujo másico, determinando el tiempo y la cantidad de biomasa que es capaz de transportarse a partir de la alimentación de la tolva al tornillo sinfín, para transportar la biomasa triturada a la boquilla de alimentación del gasificador, el tornillo sinfín cuenta con un motor al que le fueron variadas las revoluciones para determinar los datos que se presentan en la tabla 3.1, teniendo como resultado un tiempo de 3min por cada descarga.

Revoluciones	Peso (kg)
60	2.5
50	2.5
40	2.0
30	1.5

Tabla 3.1 Revoluciones contra masa del gasificador

## Medición de la Temperatura interna del gasificador

La temperatura interna del reactor es medida con 10 termopares (Tipo K). Para evitar canalizaciones los termopares son colocados a una profundidad de 0.05 m. La temperatura y presión del aire también son medidas.

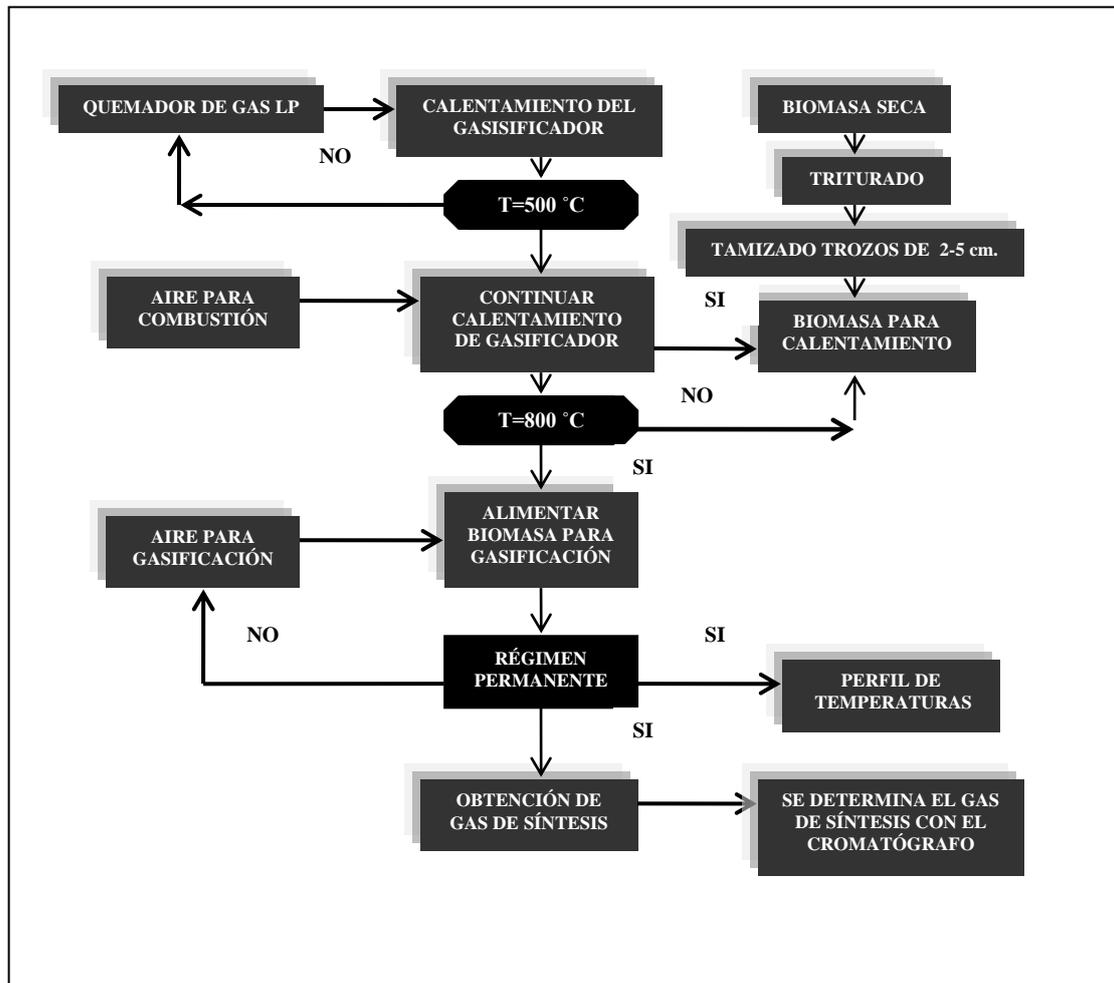


Figura. 3.6 Diagrama de Flujo del Proceso

### 3.3 PROTOCOLO DE LA TOMA DE MUESTRAS CROMATOGRÁFICAS

El gas de síntesis producido del gasificador debe de estar libre de partículas que puedan dañar las columnas y el detector del cromatógrafo BUCK 910, para ello se recomienda que exista un enfriamiento previo del gas, como también un filtrado antes de tomar la muestra, esta toma de muestra se recomienda sea a la salida del intercambiador de calor fig. 3.7, ya que a la salida de éste el gas se encontrará a una temperatura aproximada de 120 °C, así como de partículas de tamaño considerable que puedan dañar al cromatógrafo.

El método temporal de enfriamiento como de sedimentación de posibles partículas del gas se recomienda sea con la ayuda de dos matraces “kitazato” y un matraz “erlenmeyer”, formar un sistema en serie uniéndolos con manguera de látex, el último tapón deberá tener un orificio más pequeño donde quepa una manguera pequeña para la toma de muestra.

Cada matraz debe tener su tapón de hule y cada tapón sus orificios requeridos, estos orificios son para introducir un termómetro, el cual nos permitirá estar al tanto de la temperatura del gas, pues requiere se encuentre a una temperatura menor de 30 °C aproximadamente, esto para la determinación del Hidrógeno. Este sistema debe de estar en un baño de hielo para bajar la temperatura del gas.

Este método es temporal, ya que posteriormente se piensa conectar el cromatógrafo en serie para que se tomen las muestras del gas de manera automática.



Fig 3.7 Toma de muestra de gas de síntesis



## CAPITULO IV RESULTADOS

### 4.1 DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE DEL EQUIPO

Para poner en marcha el cromatógrafo, es indispensable realizar las conexiones del gas helio a la entrada del cromatógrafo, así como conectar el cromatógrafo al cable R232 que va conectado a la computadora, esto para tener señal al momento de realizarlas corridas entre ambos equipos.

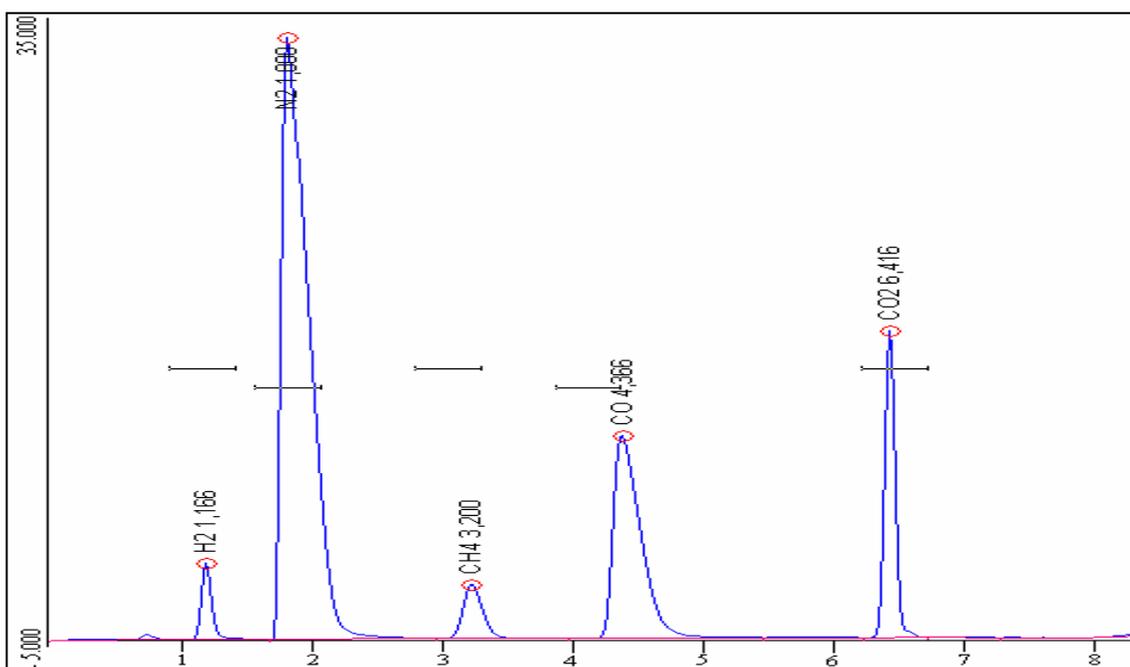
El buen funcionamiento del cromatógrafo parte desde el momento en que se abre el programa Peak Simple, pues es mediante la manipulación de este software que el cromatógrafo hará lo que se le indique. Ya abierto el programa nos dirigimos al menú “Edit” y seleccionamos el icono “channels” (los canales se refieren a los detectores con los que cuenta el cromatógrafo, en este caso sólo tenemos el TCD), en esa tabla se establecen las condiciones que se deben de considerar para tener una buena corrida cromatográfica, como lo son la temperatura y la tabla de eventos.

Anteriormente para el cromatograma base se estudio el comportamiento de la mezcla patrón con 5 diferentes rampas de temperatura, en las cuales se estudio el mejor tiempo de retención, lo cual arrojó la RAMPA6 que es la ya establecida para la corrida de las muestras.

La tabla de evento debe permitir la elusión del CO por la columna Molecular Sieve antes de que el gas acarreador # 2 se ponga en ON. La temperatura del horno de las columnas puede ser incrementada para apresurar la elusión del H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y CO, esta también ya se encuentra establecida.

En la tabla de eventos, los componentes ya se encuentran, pues fueron calibrados para determinar el cromatograma base, el rango de integración, sólo identifica los picos que cuentan con ese valor de integración.

Con el fin de verificar que el cromatograma base fig. 4.1 es correcto y no ha sufrido modificaciones se tomaron los parámetros idénticos (flujo de gas acarreador, columnas, programa de temperatura) antes mencionados llevando a cabo algunas pruebas cromatográficas.



Rampa 6				
Componente	Tiempo de Retención (°C)	Area (mV)	% Área	Temperatura (°C)
H2	1,166	23,082	2,9632	25
N2	1,8	461,416	59,236	25
CH4	3,2	31,2935	4,0174	44
CO	4,366	165,866	21,2937	63
CO2	6,416	97,288	12,4897	90

Fig. 4.1 Cromatograma base con sus respectivos resultados

## 4.2 PROBLEMAS Y AJUSTES PARA LA CALIBRACIÓN DEL CROMATOGRAFO BUCK 910

Se procede a tomar la muestra patrón con ayuda de la jeringa ON/OFF, purgando 2 veces antes de la toma de muestra, una vez que ya fue tomada, la inyectamos a la entrada del cromatógrafo fig. 4.2, inmediatamente presionamos la barra espaciadora del teclado de la computadora, para que se corra la muestra.

Puerto de entrada de la muestra

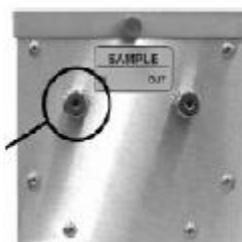


Fig. 4.2 Entrada de muestra del cromatógrafo

El cromatograma resultante fig. 4.3 arrojó la presencia de aire, las consecuencias de este ocasionan la falta de precisión en la toma de muestras de diferentes mezclas de gas síntesis del gasificador, por lo que es muy importante eliminar el aire. Se realizó nuevamente una serie de pruebas, sin embargo el aire siguió presente, los cromatogramas más significativos se muestran en la fig. 4.4 y 4.5.

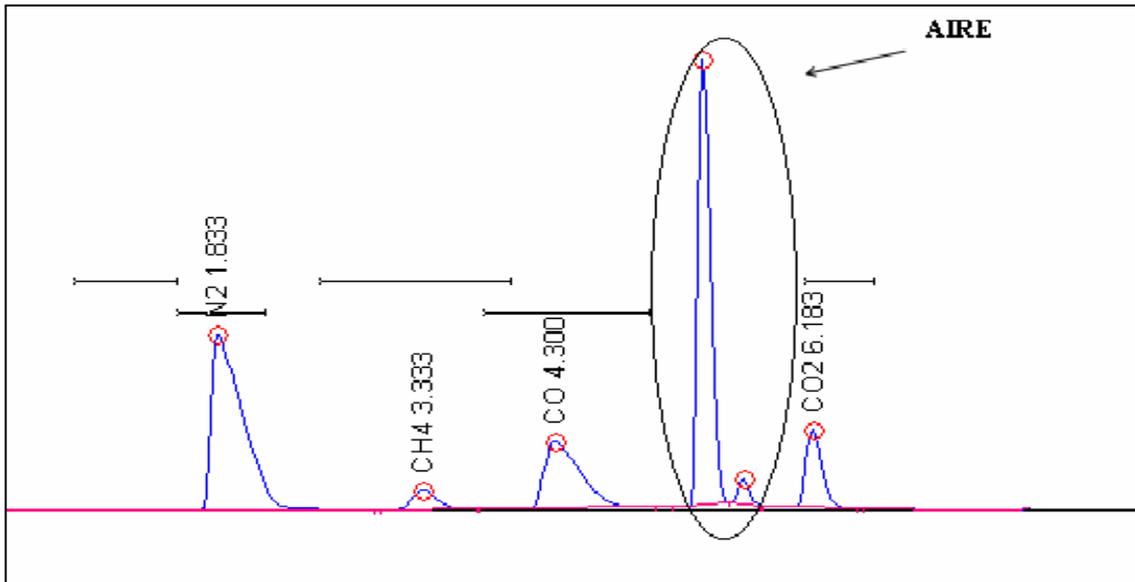


Fig. 4.3 Cromatograma con presencia de aire

### CORRIDAS REALIZADAS CON PRESENCIA DE AIRE

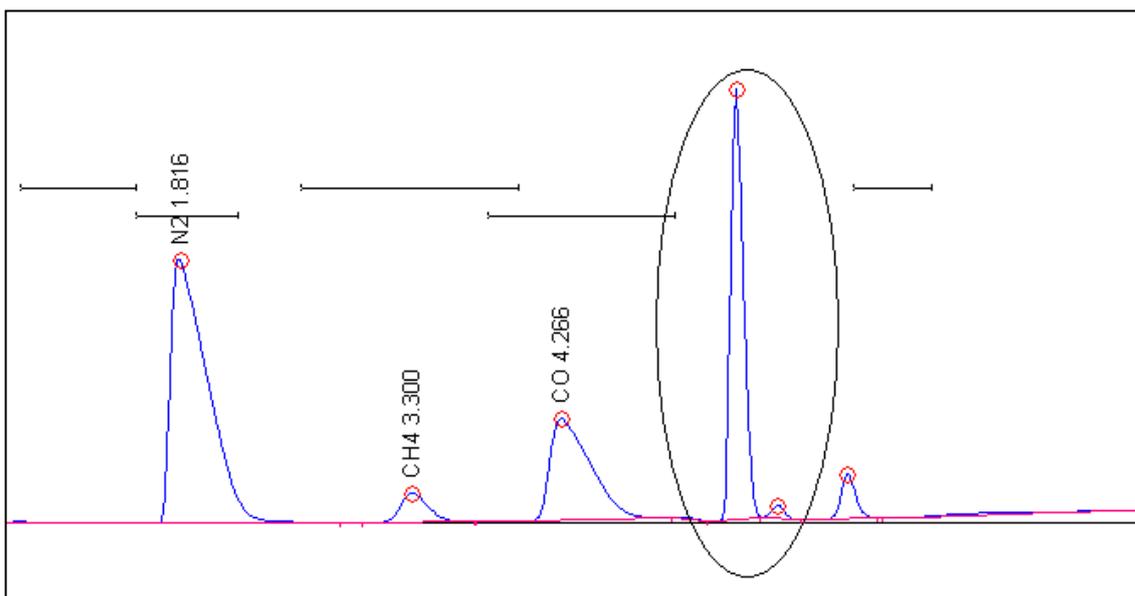


Fig. 4.4 Cromatograma con presencia de aire

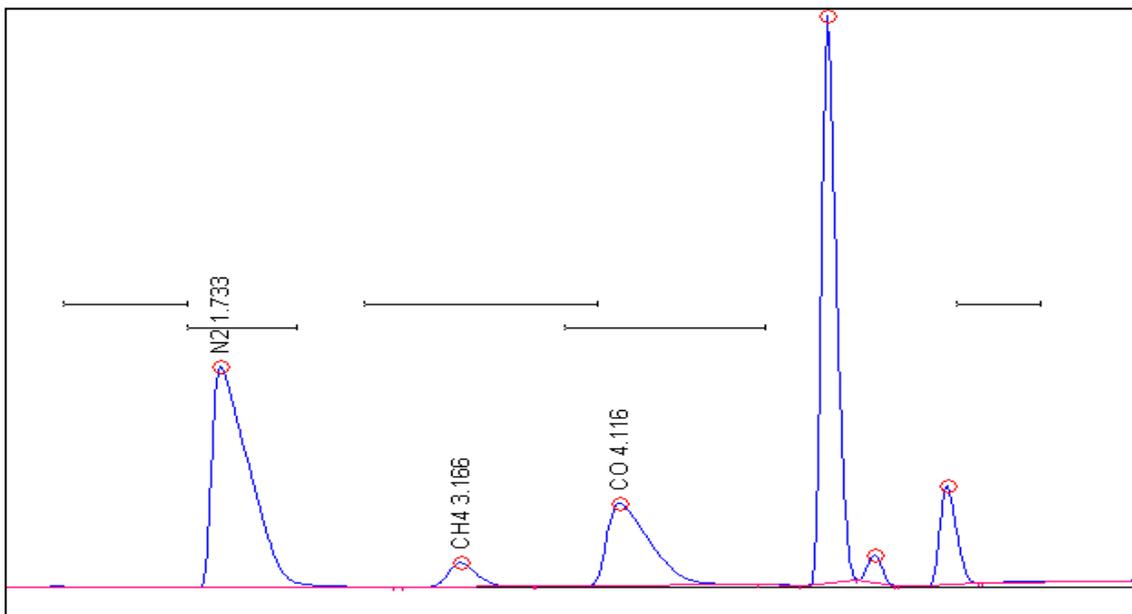


Fig. 4.5 Cromatograma con presencia de aire

Como ya mencionamos, la tabla de evento permite la elusión de cada uno de los componentes, esto se logró a través de la manipulación de las válvulas y modificando los tiempos, la fig. 4.6. indica que un tiempo cero la válvula del gas portador #1 se coloca en ON y este pasa por la columna Molecular Sieve 13x, para poder separar los compuestos como son:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO$ . En este punto, el flujo del gas acarreador #1 en la columna Molecular Sieve es cambiado después de 6 min. a OFF y el gas acarreador #2 en la columna HayaSep-D se gira a ON al mismo tiempo, después de este cambio es detectado el  $CO_2$  separado por la columna HayaSep-D, concluyendo el cromatograma en un tiempo de aproximadamente 8 min. La presencia de aire en los cromatogramas anteriores dio paso a modificar los cambios de válvula y de tiempos en la tabla de eventos fig. 4.7, el aire que se presenta, es después de realizar el cambio en la válvula, con lo cual se supuso que probablemente al realizar dicho cambio propiciaba la entrada del aire al sistema. Se modificó el tiempo en que se realizaba el cambio en la válvula por 5 min., para observar si esto era la causa. El cromatograma resultante de estos cambios se muestra en la fig. 4. 8, 4.9 y 4.10.

Channel 1 events

MEZCLA1.evt

Time	Event
0.000	ZERO
0.000	B ON (TRAP BAKE SETPOINT)
0.000	G ON (VALVE#1 LOAD/INJECT)
6.000	B OFF (TRAP BAKE SETPOINT)
6.000	A ON (SPLIT VENT ON/OFF)

Buttons: Add..., Change..., Remove, Describe..., Load..., Save..., Clear, Print, OK, Shift...

Fig. 4.6 Tabla de Eventos de cromatograma base

Channel 1 events

PRUEBA1SEP22.evt

Time	Event
0.000	ZERO
0.050	B ON (TRAP BAKE SETPOINT)
0.060	G ON (VALVE#1 LOAD/INJECT)
5.000	B OFF (TRAP BAKE SETPOINT)
5.000	A ON (SPLIT VENT ON/OFF)
7.000	A OFF (SPLIT VENT ON/OFF)

Buttons: Add..., Change..., Remove, Describe..., Load..., Save..., Clear, Print, OK, Shift...

Fig. 4.7 Tabla de Eventos modificada

## PRUEBAS CON EL CAMBIO DE VÁLVULAS

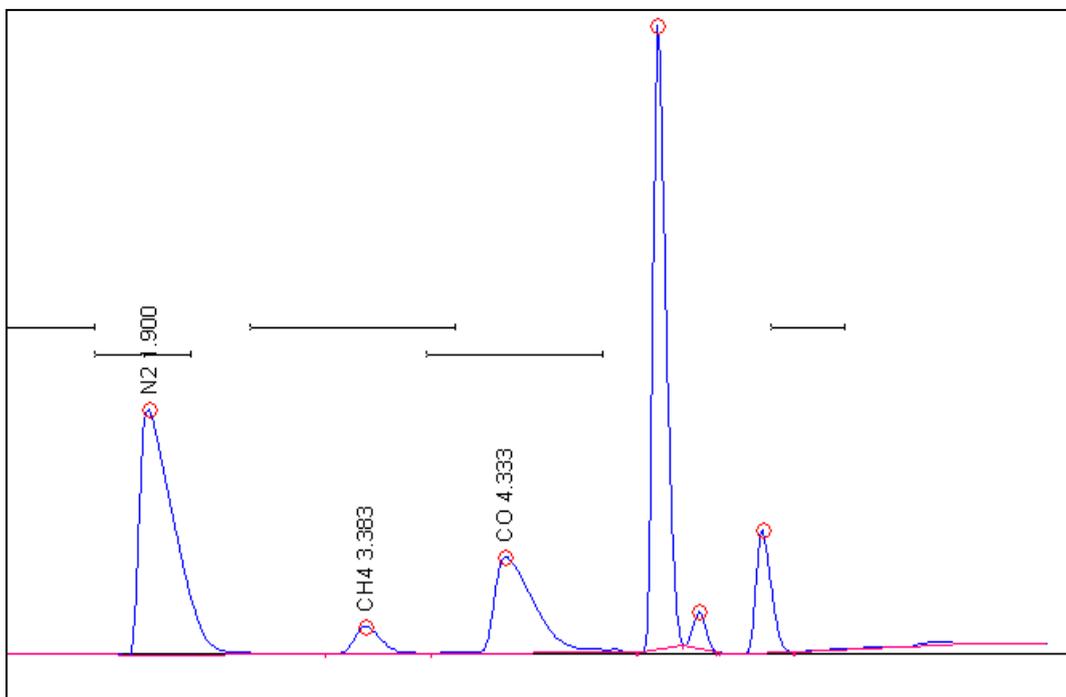


Fig. 4.8 Cromatograma realizado con el cambio de eventos

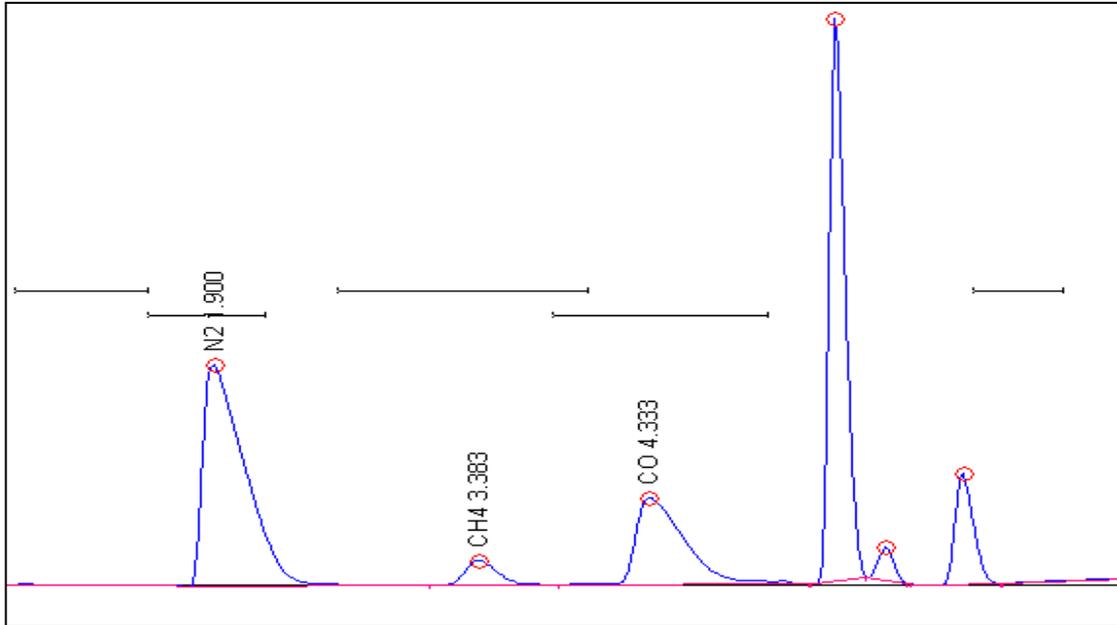


Fig. 4.9 Cromatograma realizado con el cambio de eventos

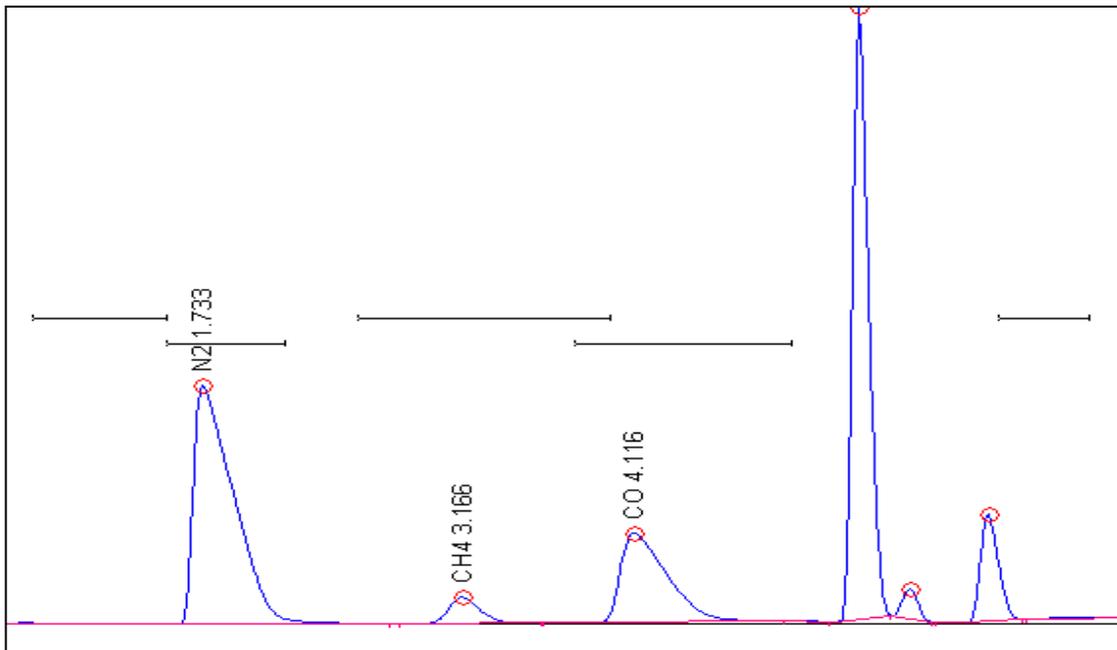


Fig. 4.10 Cromatograma realizado con el cambio de eventos

A pesar de haber modificado cambios en la tabla de eventos (válvulas y tiempo) no logramos desaparecer la presencia de aire, después de estar analizando la situación se decidió modificar la temperatura en la rampa base fig. 4.11 esta muestra que la temperatura inicial es de 25 °C, permaneciendo constante por un periodo de 2 min., después de este tiempo de presenta una pendiente que se genera a partir de que la temperatura se va incrementando hasta llegar a un temperatura de 90 °C, para permanecer constante durante 2 min. y dar fin al cromatograma en un periodo aproximado de 8 min. La presencia de aire nos hizo pensar que al incrementar la temperatura a 150 °C dejándola constante por un tiempo de 1.5 min. y bajando de nuevo a 90 °C. sin modificar mucho los tiempos anteriores, podría desaparecer el aire fig. 4.12.

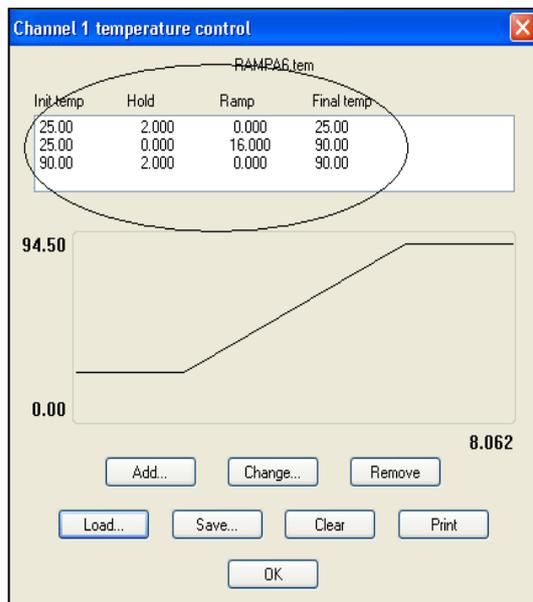


Fig. 4.11 RAMPA6

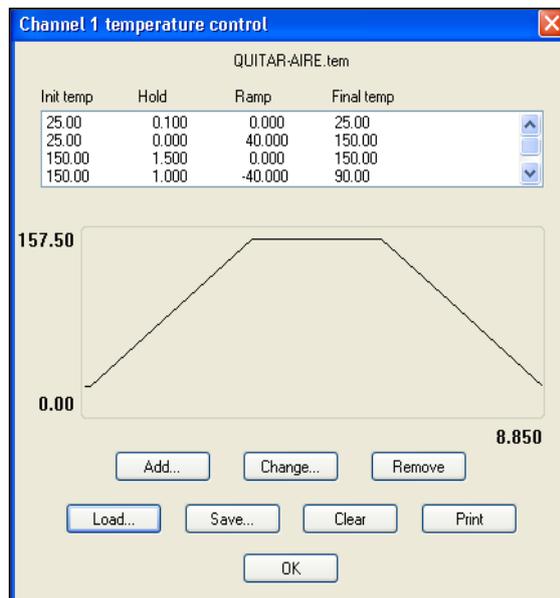


Fig. 4.12 RAMPA QUITAR-AIRE

## CORRIDAS REALIZADAS CON EL CAMBIO DE RAMPA

Esta primera corrida realizada con los cambios en la rampa, dio como resultado la ausencia del aire fig. 4.13, sin embargo al realizar nuevas pruebas, la integración del CO<sub>2</sub> no es completa fig. 4.14, 4.15 y 4.16, siendo ahora el problema del cromatograma.

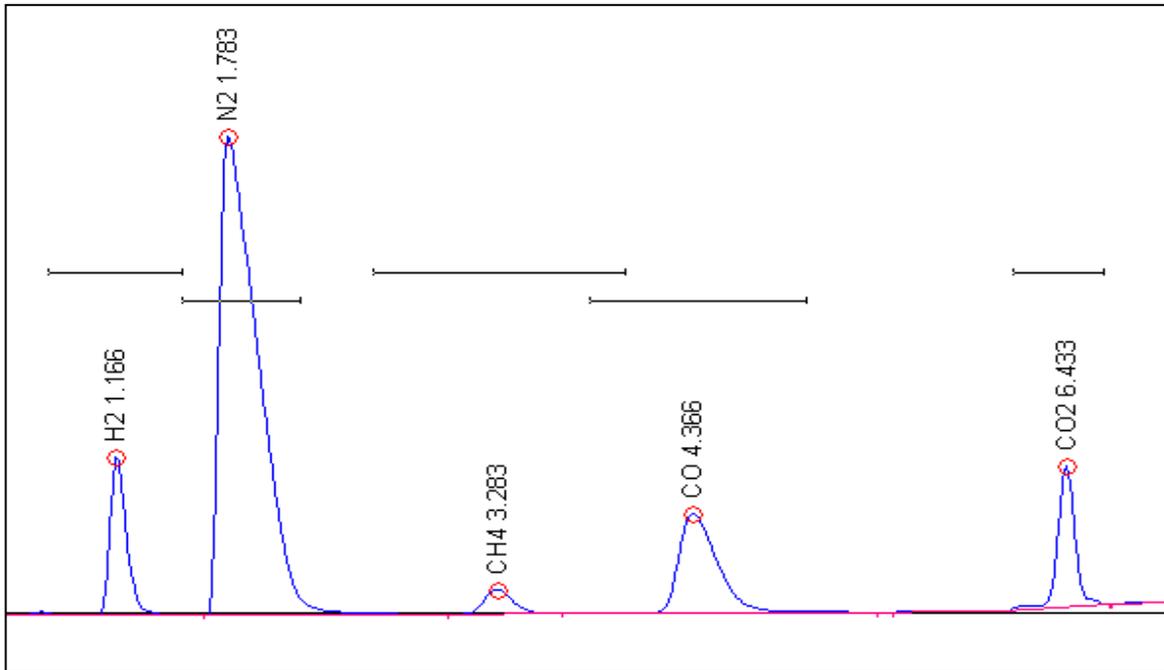


Fig. 4.13 Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA. QUITAR -AIRE

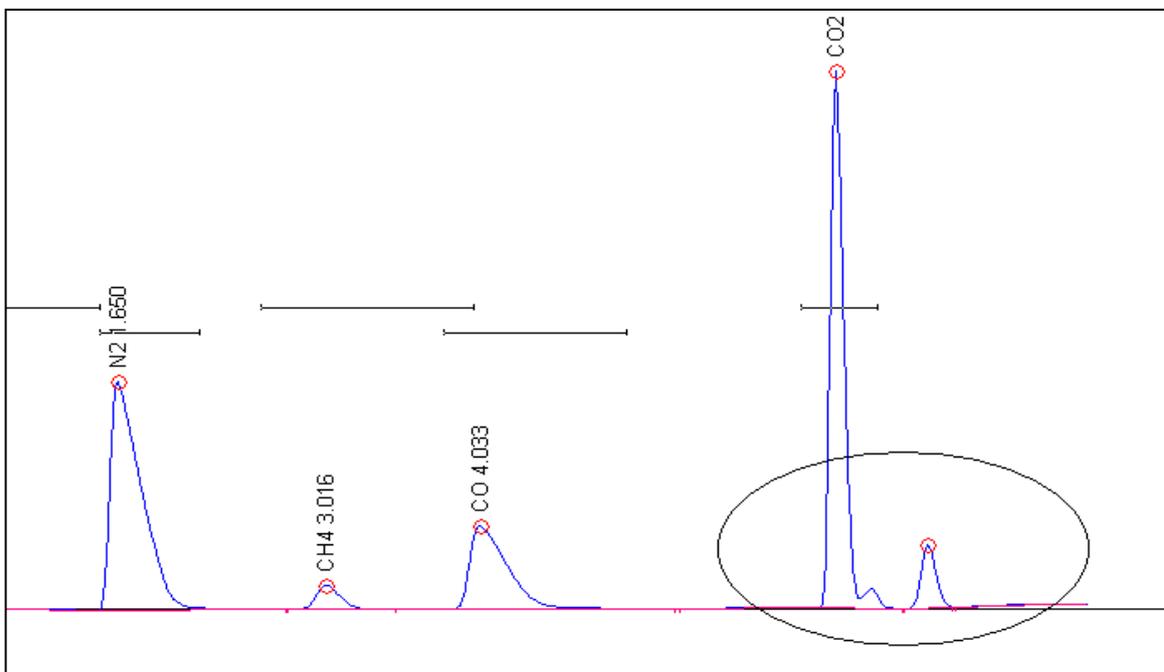


Fig. 4.14 Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA QUITAR -AIRE sin integrarse completamente el CO<sub>2</sub>

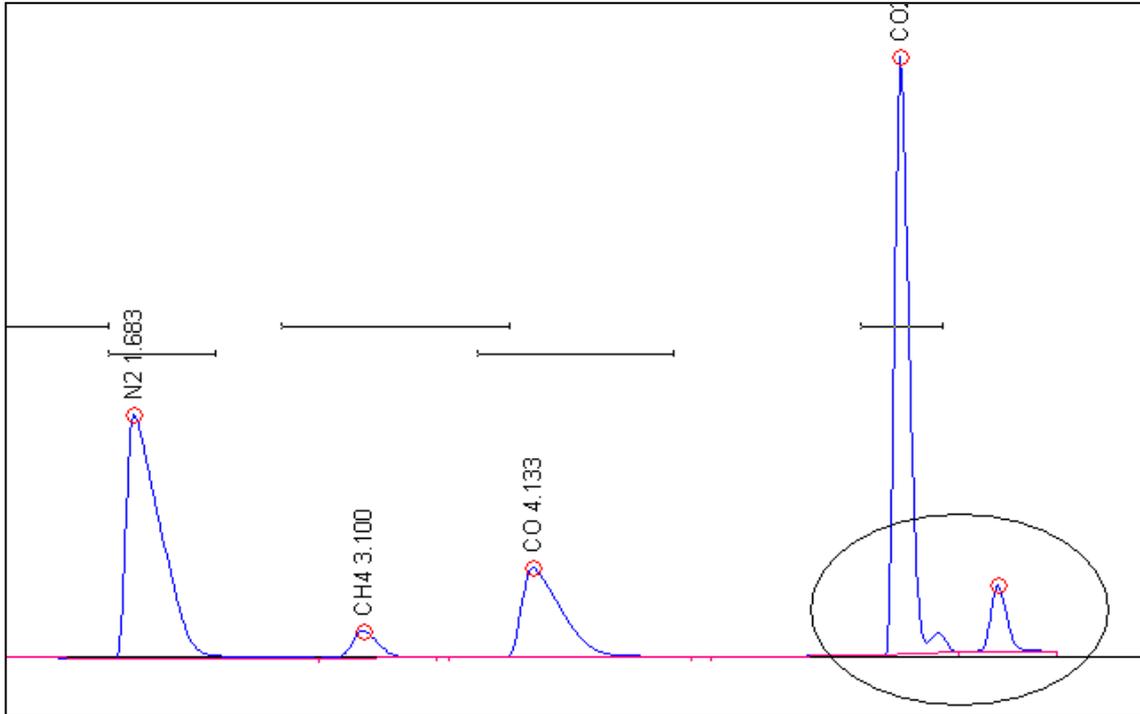


Fig. 4.15 Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA QUITAR-AIRE sin integrarse completamente el CO<sub>2</sub>

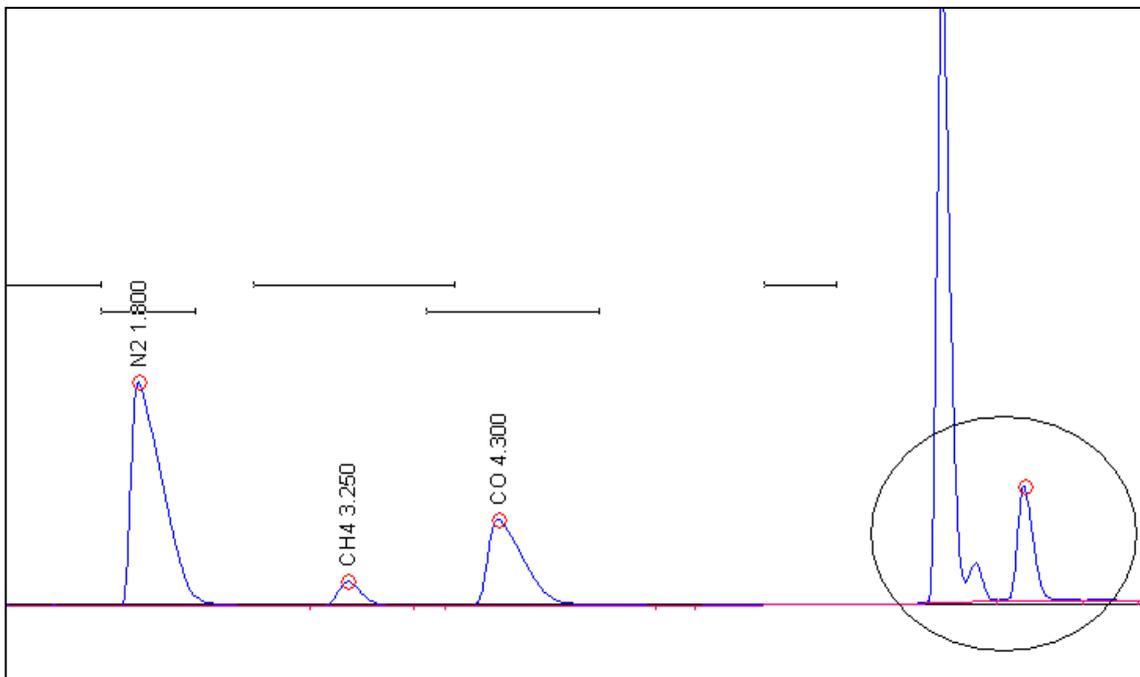


Fig. 4.16 Cromatograma realizado con el cambio de RAMPA QUITAR-AIRE sin integrarse completamente el CO<sub>2</sub>

Para poder integrar al CO<sub>2</sub> se modificó nuevamente la temperatura (realizando cambios en la rampa), pues al observar que con el incremento de temperatura que se realizó se pudo eliminar el aire, se pensó en poder integrar por completo al CO<sub>2</sub> realizando cambios nuevamente, en este caso sólo incrementamos la temperatura a 95 °C permaneciendo constante 1 min. fig. 4.17. Con la modificación de esta rampa realizamos una corrida dando el cromatograma de la fig. 4.18 la cuál mostró que no se integro por completo al CO<sub>2</sub>, sólo acortamos el tiempo, no siendo suficiente para concluir el cromatograma, por lo que sólo realizamos esta corrida.

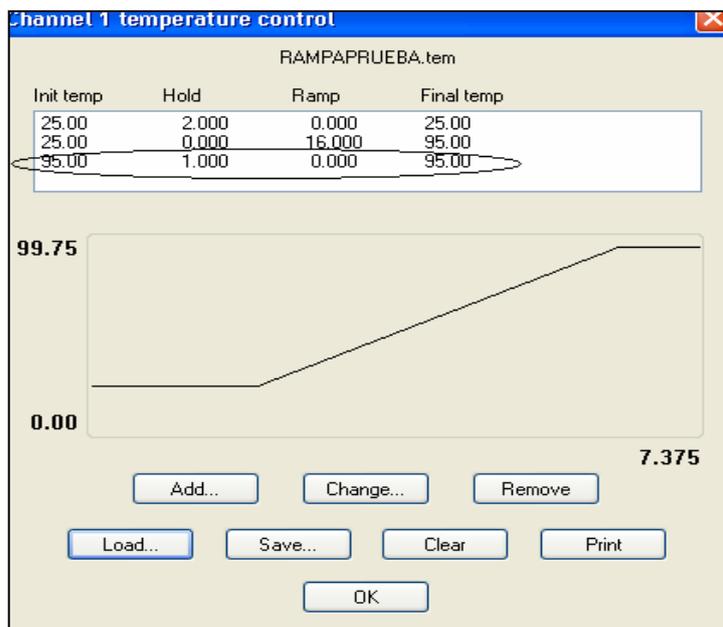


Fig. 4.17 Cambio de RAMPAPRUEBA

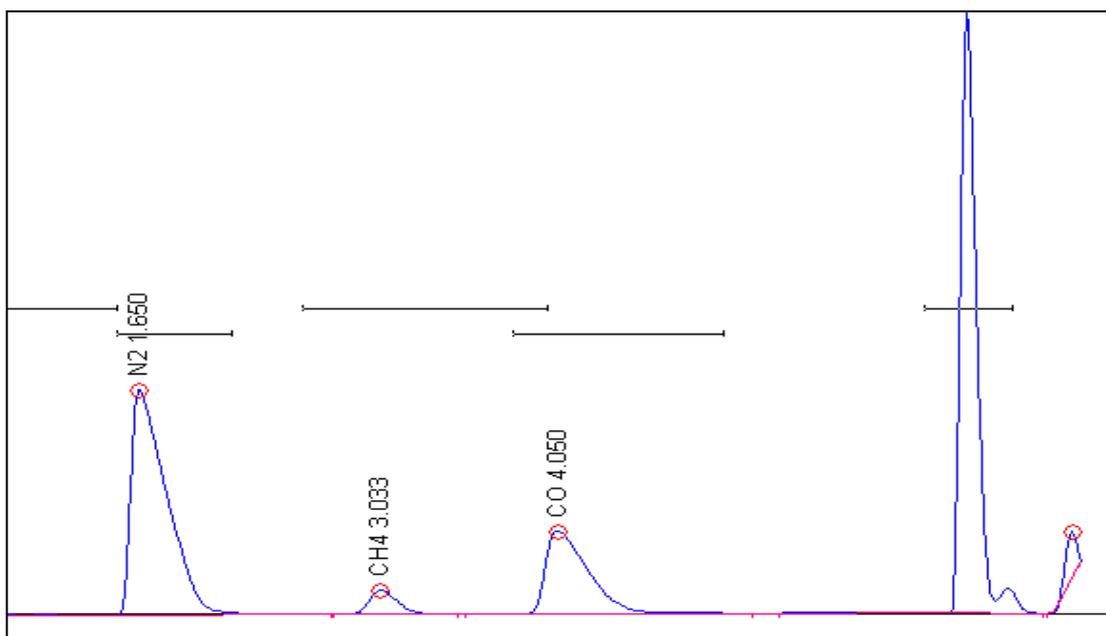


Fig. 4.18 Cromatograma incompleto

#### 4.2.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES QUE VALIDAN LA CORRECCIÓN DE PROBLEMAS DE CALIBRACIÓN

Finalmente después de varias pruebas fallidas, y de ciertas modificaciones tanto en las válvulas como en la rampa, se decidió retomar las que ya se tiene como base, que son la tabla de eventos (se carga en MEZCLA1 fig. 4.19) y temperatura, (esta se carga en RAMPA6.tem fig.4.20), en esta ocasión se tomo la opción de cambiar la jeringa para gases ON/OFF, se corrió la muestra dando como resultado la ausencia completa del aire, así como la completa integración del CO<sub>2</sub>, se realizaron mas corridas para verificar que los problemas de calibración han sido corregidos fig. 4. 21, 4.22 y 4.23. Analizando la tabla de resultados el por ciento de área de cada componente es similar al del cromatograma base, para finalizar y verificar que fue una fuente externa la que provocaba no obtener el cromatograma base recurrimos a realizar una corrida de muestra patrón con la jeringa anterior fig. 4. 24, para verificar que a causa del deterioro de esta presentamos ciertos inconvenientes en los cromatogramas. El resultado lo confirmo, con lo cual concluimos que el cromatograma base es correcto y no ha sufrido modificaciones. Así gracias a esta fuente externa se entendió mejor el proceso y dio pie a manejar el programa Peak Simple.

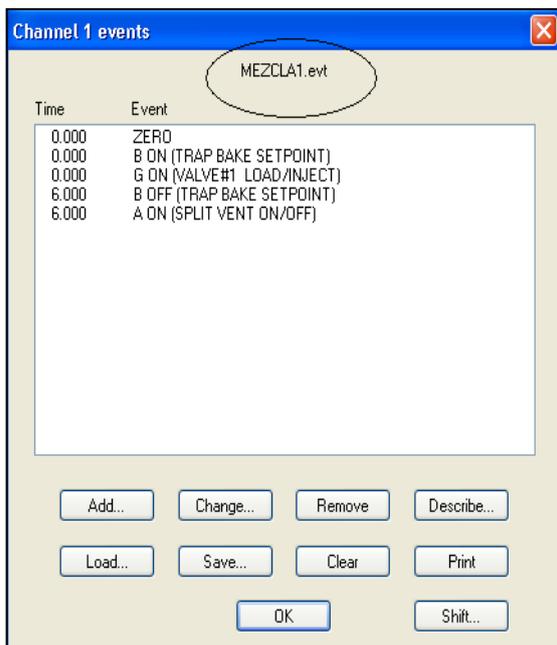


Fig. 4.19 MEZCLA1

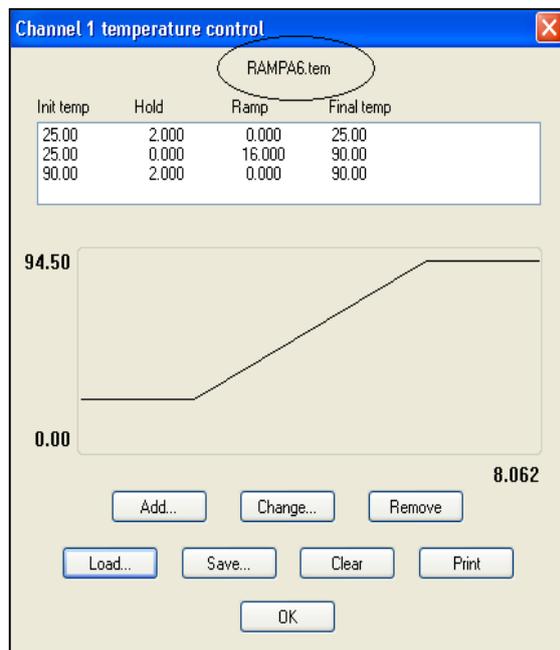


Fig. 4.20 RAMPA6

**PRUEBAS REALIZADAS CON EL CAMBIO DE JERINGA Y SUS RESPECTIVOS RESULTADOS.**

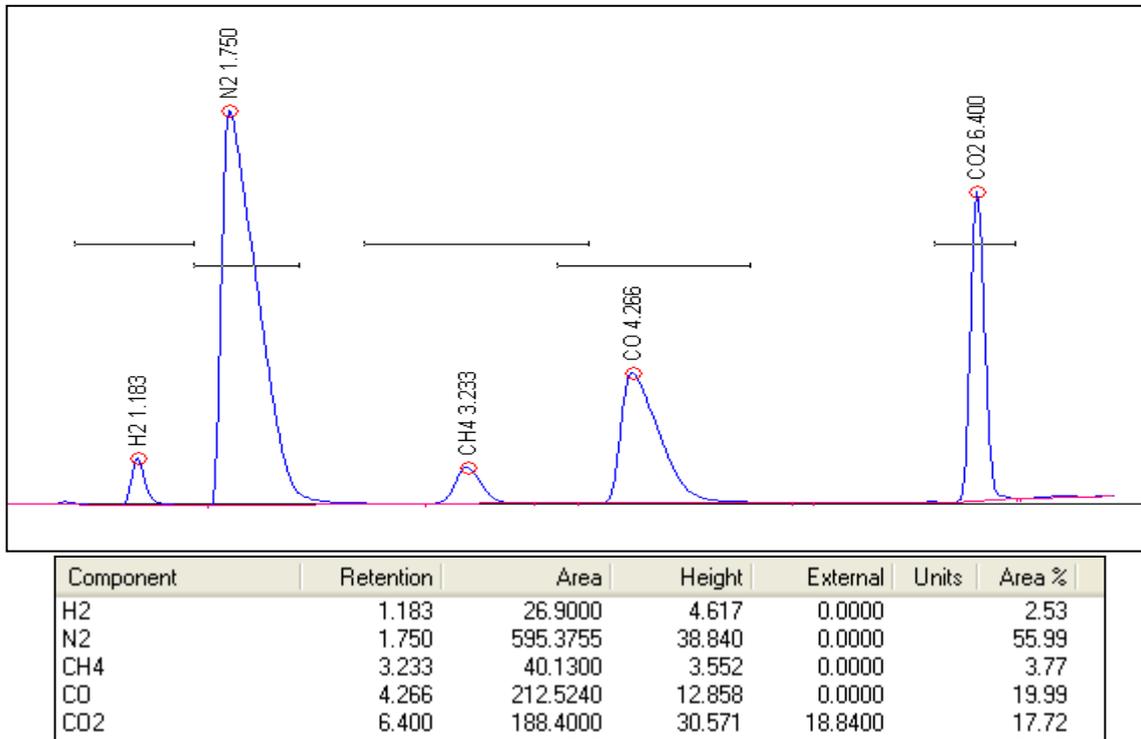


Fig. 4.21 Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados

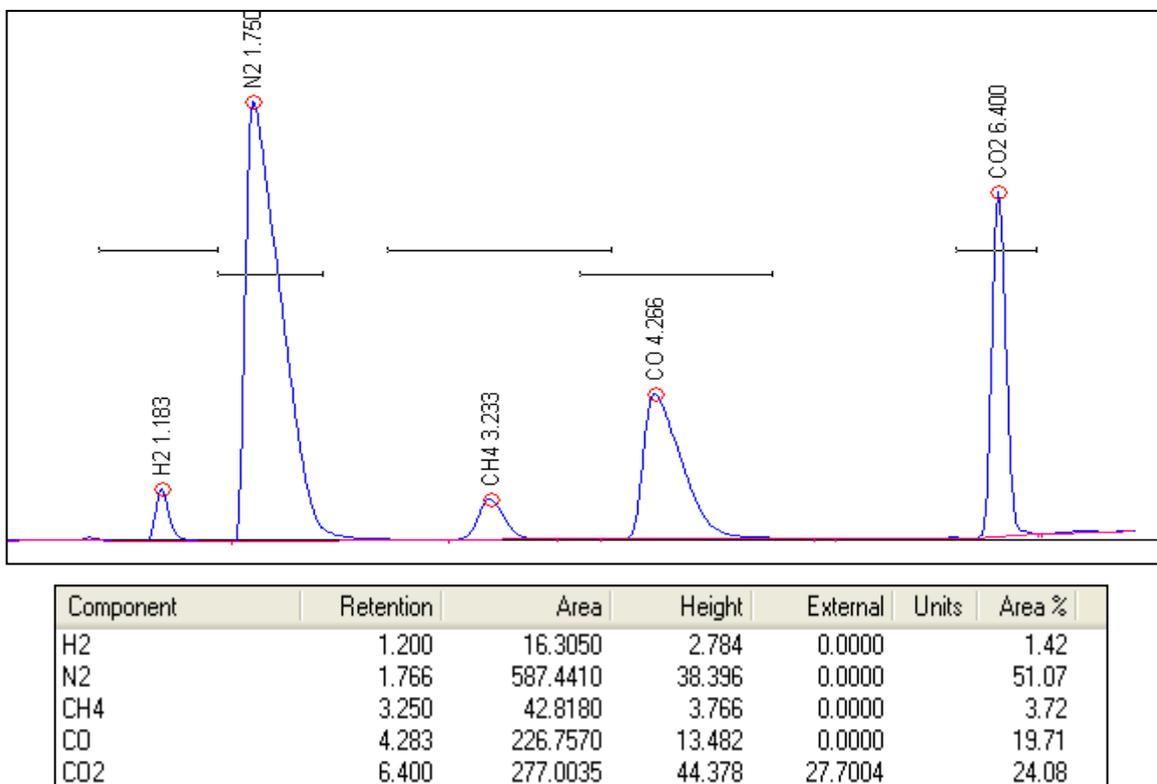


Fig. 4.22 Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados

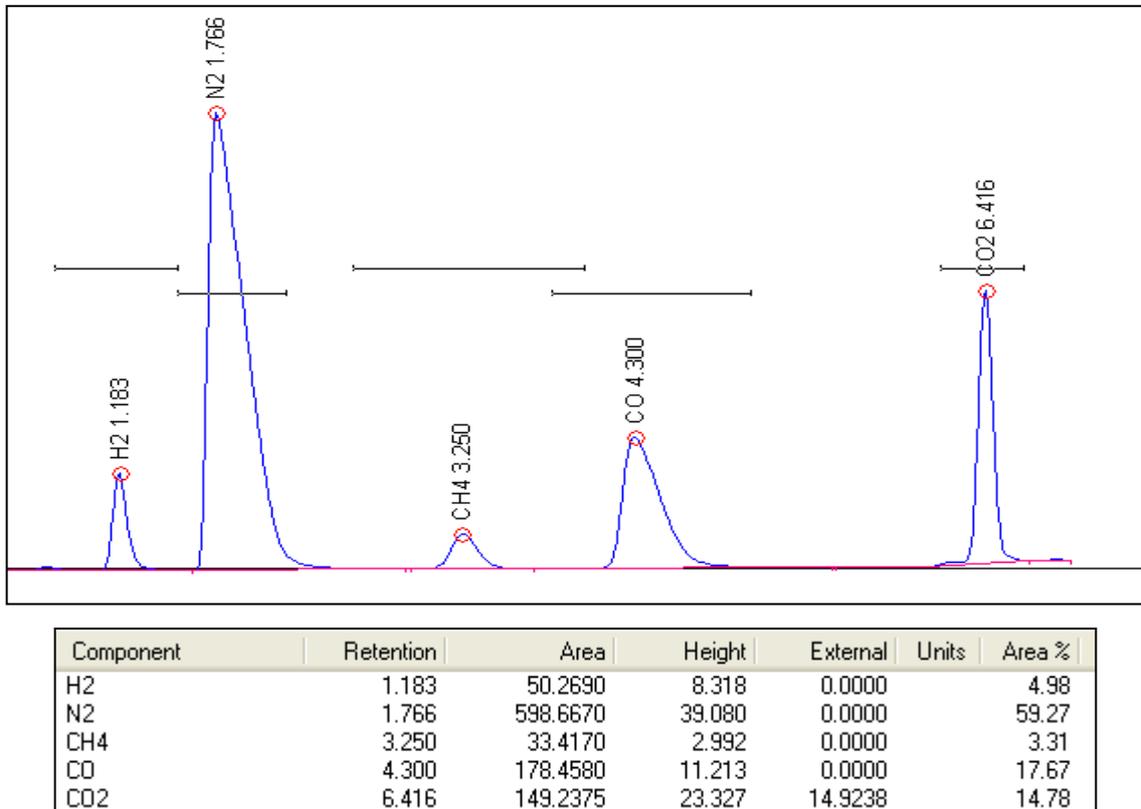


Fig. 4.23 Cromatograma realizado con el cambio de jeringa y sus respectivos resultados

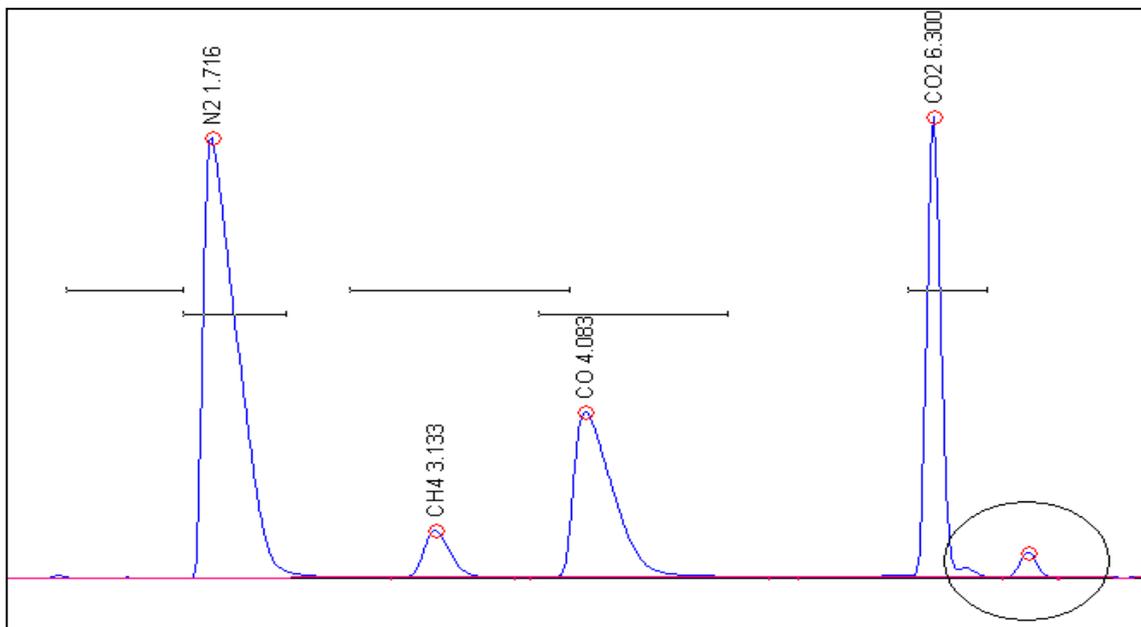


Fig. 4.24 Cromatograma realizado con la jeringa deteriorada

### 4.3 METODOLOGÍA GENERAL DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO BUCK 910.

Con el fin de implementar una metodología para el funcionamiento del cromatógrafo BUCK 910, se realizaron corridas con la muestra patrón de gas de síntesis, el cual cumple con la composición de la mezcla de gases que se requerirá en Planta de Gasificación del Instituto de Ingeniería.

A continuación se presenta la metodología a seguir para el buen funcionamiento del cromatógrafo BUCK 910.

1. Selle las entradas con cinta de teflón, para el cilindro de gas helio y cilindro del gas portador, así como la entrada al cromatógrafo del gas acarreador, en el sentido como se muestra en la siguiente figura, esto para evitar fugas durante el proceso.



Fig. 4.25 Cilindro gas Helio

Fig. 4.26 Cilindro gas portador

2. Una vez ya selladas las entradas colocar su respectiva válvula al cilindro de gas helio, y al cilindro de gas portador, es importante apretar bien cada una, esto lo realizamos con ayuda de un perico en el mismo sentido en que colocamos la cinta teflón.



Fig. 4.27 Cilindro gas Helio con su respectiva válvula



Fig. 4.28 Cilindro gas portador con su respectiva válvula

3. Realizamos las respectivas conexiones de gas helio a la entrada del gas acarreador del cromatógrafo (es importante también apretar esta conexión para evitar fugas), así conectamos el cromatógrafo al cable R232 que va conectado a la computadora, esto para tener señal al momento de realizar corridas entre ambos equipos.



Fig. 4.29 Conexión del gas Helio

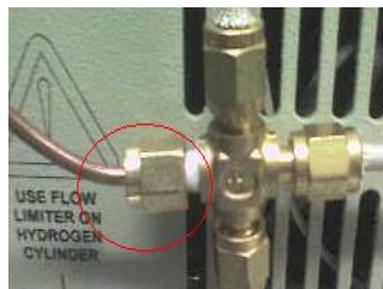
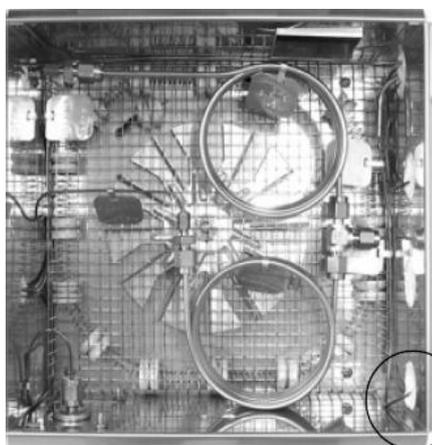


Fig. 4.30 Entrada del cromatógrafo

4. Coloque la presión del cilindro de gas 15-20 psi mayor que la presión de la cabeza (acarreador helio). La presión del gas portador de fábrica para generar los cromatógrafos de la prueba está ilustrado a lado derecho del GC. Verifique que al tornar en OFF el cilindro del gas acarreador lea una presión actual de CERO en el GC.
5. Verifique SIEMPRE antes de encender el cromatógrafo que no existan fugas, de lo contrario, volver a colocar cinta teflón y apretar bien la conexión.
6. El daño o la destrucción de los filamentos del TCD ocurrirán si la corriente es aplicada en ausencia de flujo de gas acarreador, verifique antes de poner en ON que el gas acarreador este en contacto con el TCD antes de encender la corriente TCD. La tubería de la toma de corriente del gas acarreado de TCD está situada dentro del horno de la columna, esta etiquetada para la identificación, ponga al final de la tubería un líquido jabonoso y obsérvelo, si hay burbujas que salen del tubo, hay un problema en el flujo. No encienda la corriente de TCD si el flujo de gas acarreador no es detectado.
7. Un circuito de protección del filamento previene su daño o destrucción apagando la corriente de TCD cuando la presión de la columna está por debajo de 3 psi, este circuito de protección no puede prevenir daño del filamento bajo todas las circunstancias, cualquier ausencia de flujo de gas acarreador debe ser corregido antes de proceder. Nunca gire al portador #1 y al portador #2 OFF al mismo tiempo. Vea la sección del manual de TCD para más información sobre el detector.



- \* El tubo que lleva la corriente de gas acarreador hacia el TCD está localizado dentro del horno de las columnas.
- \* Si también hay un detector FID en su GC, el tubo que lleva la corriente del gas acarreador hacia el TCD está conectada al FID dentro de la pared del horno de las columnas.
- \* Si su GC tiene sólo un TCD, el final del tubo estará afuera del horno de las columnas, a un costado del detector.

Fig. 4.31 Tubo que lleva la corriente de gas acarreador al TCD

## 8. Encienda el Cromatógrafo.

**NOTA: NUNCA** cargue el programa Peak Simple si aún no enciende el Cromatógrafo de lo contrario el Cromatógrafo no detectará la señal del programa, el Peak Simple se abre una vez que el cromatógrafo ya esta encendido.

### PROGRAMA PEAKSIMPLE

El cromatógrafo BUCK 910 cuenta con un software (PEAK SIMPLE) que es un integrador. Este programa permite ver los cromatogramas de las corridas realizadas, para poder realizar las corridas cromatográficas, se debe de programar el cromatógrafo siguiendo ciertos pasos. Es importante señalar que ya se cuenta con el cromatograma base, con este se realizarán las corridas.

Los pasos a seguir son:

1. Abra el programa Peak Simple fig. 4. 32, este recibirá la señal del cromatógrafo y aparecerá una ventana que indica que el programa está listo para que se le den indicaciones de programación para poder realizar la corrida experimental.

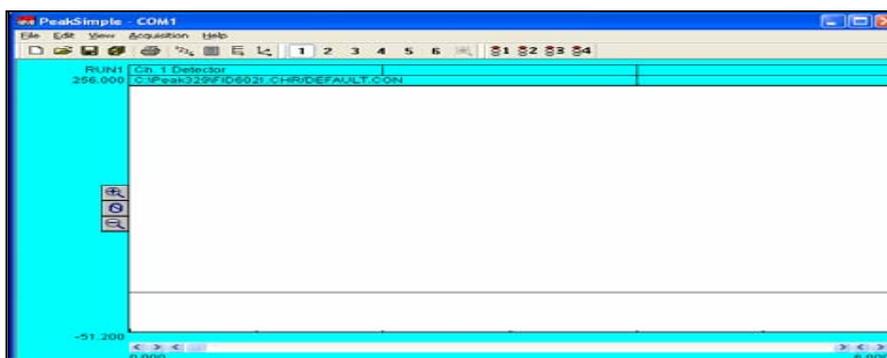


Fig. 4.32 Pantalla del programa Peak Simple

2. En el menú "Edit" en el icono "Channels" fig. 4.33, se muestran los canales estos se refieren a los detectores con los que cuenta el cromatógrafo y como en nuestro caso solo tenemos un detector que es el TC al primer canal lo podemos identificar con ese nombre. En esta tabla claramente se pueden observar las condiciones que se deben tomar en cuenta para tener una buena corrida cromatográfica.

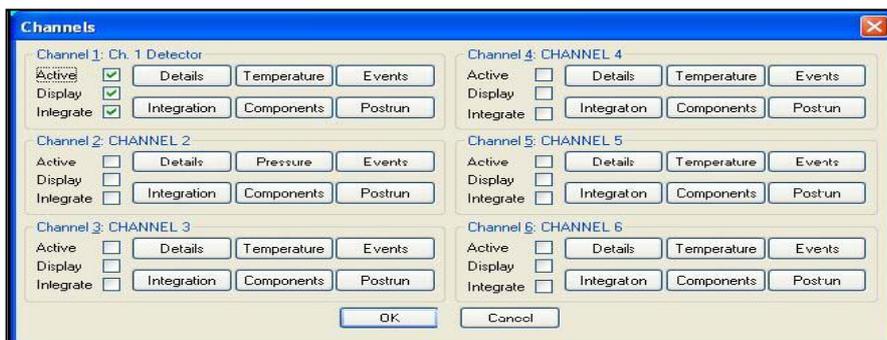


Fig. 4.33 Edición de Canales

La programación debe de ser referente a las siguientes condiciones de operación como son: **temperatura** fig. 4.34 (esta se carga en RAMPA6.tem).

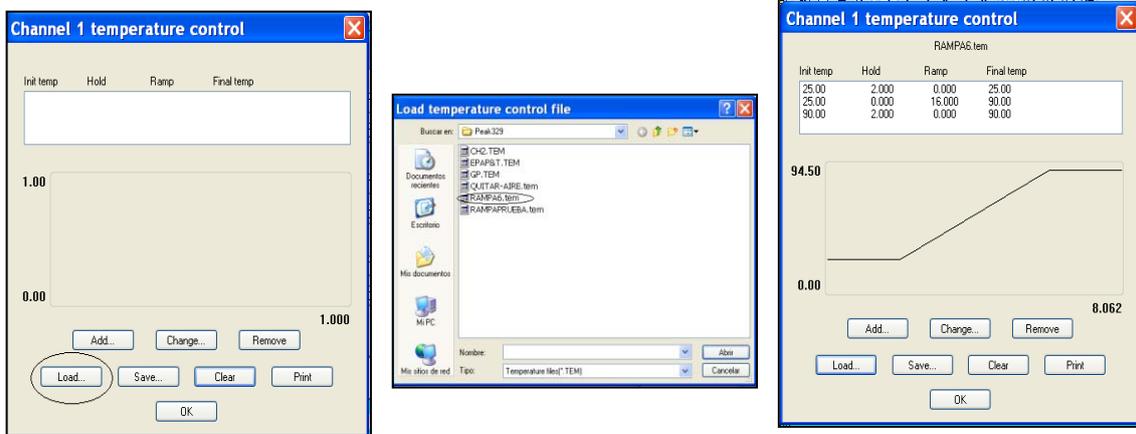


Fig. 4.34 Control de temperatura

**Tabla de eventos** fig. 4.35 esta tabla sirve para indicarle al cromatógrafo la apertura y cierre de válvulas, en que orden deben de actuar para inyectar la muestra a las columnas y a que tiempo deberán cerrarse completamente esto será al mismo tiempo que termine la corrida experimental (se carga con el nombre de MEZCLA1.evt).

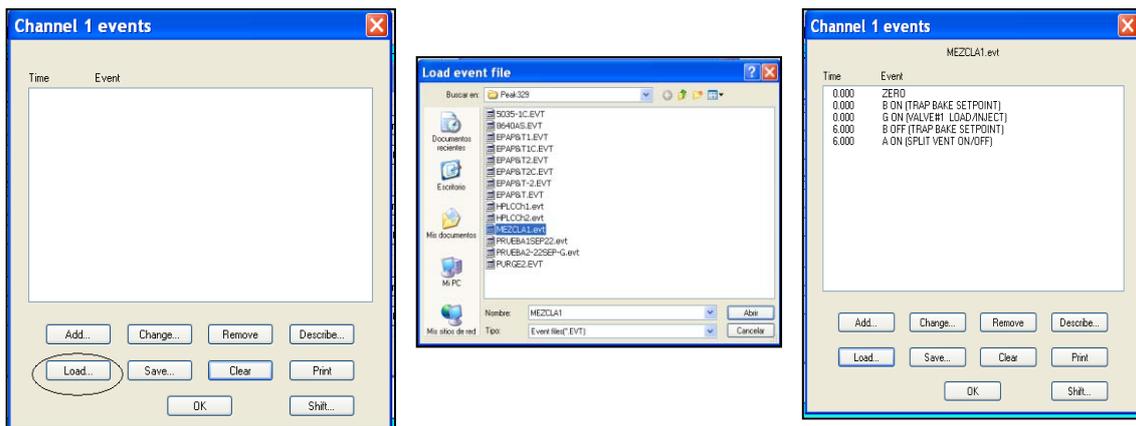


Fig. 4.35 Eventos

**Componentes** fig. 4.36. En nuestro caso ya se tienen calibrados sólo es cuestión de cargarlos para tenerlos como base y sobre estos rangos identificar los de la mezcla a analizar.

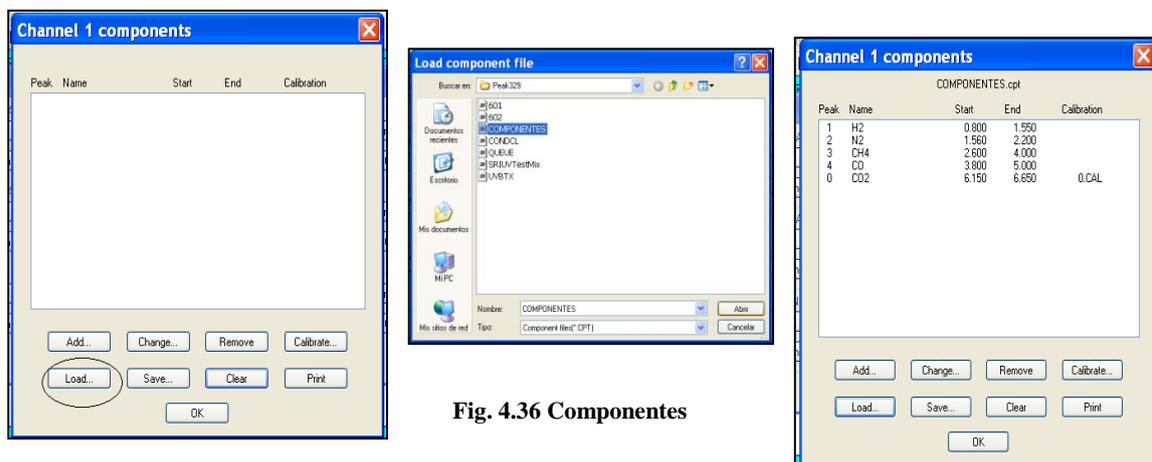


Fig. 4.36 Componentes



**Rango de integración:** en este icono, como lo dice su nombre, se establece el rango de integración de los picos detectados, este es de gran ayuda ya que solo identifica los picos que cuentan con ese valor de integración.

3. Para poder dar inicio a la corrida de pruebas cromatográficas es necesario realizar una corrida en limpio, es decir, no introduciendo muestra, esto ayuda a que el horno de las columnas tenga un calentamiento y así poder eliminar residuos que hayan quedado de corridas anteriores.
4. Es importante tener presente que al término de cada corrida se debe dejar enfriar el cromatógrafo, no es recomendable abrir la tapa del cromatógrafo a altas temperaturas, lo podemos hacer cuando se encuentre a 30 °C aproximadamente, esto para poder bajar unos grados más la temperatura, como sabemos la presencia del H<sub>2</sub> se presenta de los 25 °C y los 30 °C.
5. Una vez realizada esta corrida en limpio y que el cromatógrafo se encuentra a la temperatura deseada se procede a tomar la muestra, con la ayuda de la jeringa para gases ON/OFF, esta tiene junto al embolo dos botones uno de color rojo y otro verde que permiten abrir y cerrar el paso del flujo, antes de tomar la muestra es importante purgar dos veces, teniendo ya la muestra se inyecta al cromatógrafo y al mismo tiempo se presiona la tecla espaciadora, esto le indicará al programa que comienza la corrida.
6. Comenzada la corrida y llevándose a cabo los eventos que se programaron, comenzaran a dibujarse en la pantalla ciertos picos, estos indican la detección de los componentes en la muestra.
7. Terminada la corrida las válvulas harán un sonido especial el cual indicara que concluyó la corrida, así mismo en la pantalla de la computadora se observa como la corrida llego a su fin al ver como la línea base se detiene, concluido esto podemos observar en la tabla de resultados las áreas de integración, las temperaturas a las cuales se detectaron los componentes, su tiempo de retención exacto entre otras cosas. Con esta tabla se pueden leer perfectamente los resultados de integración de cada pico, lo cual ayudará al análisis de los resultados obtenidos.
8. Por último cada vez que se quiera hacer una corrida, si son a las mismas condiciones de operación puede cargarse el mismo programa, de lo contrario pueden modificarse las condiciones.

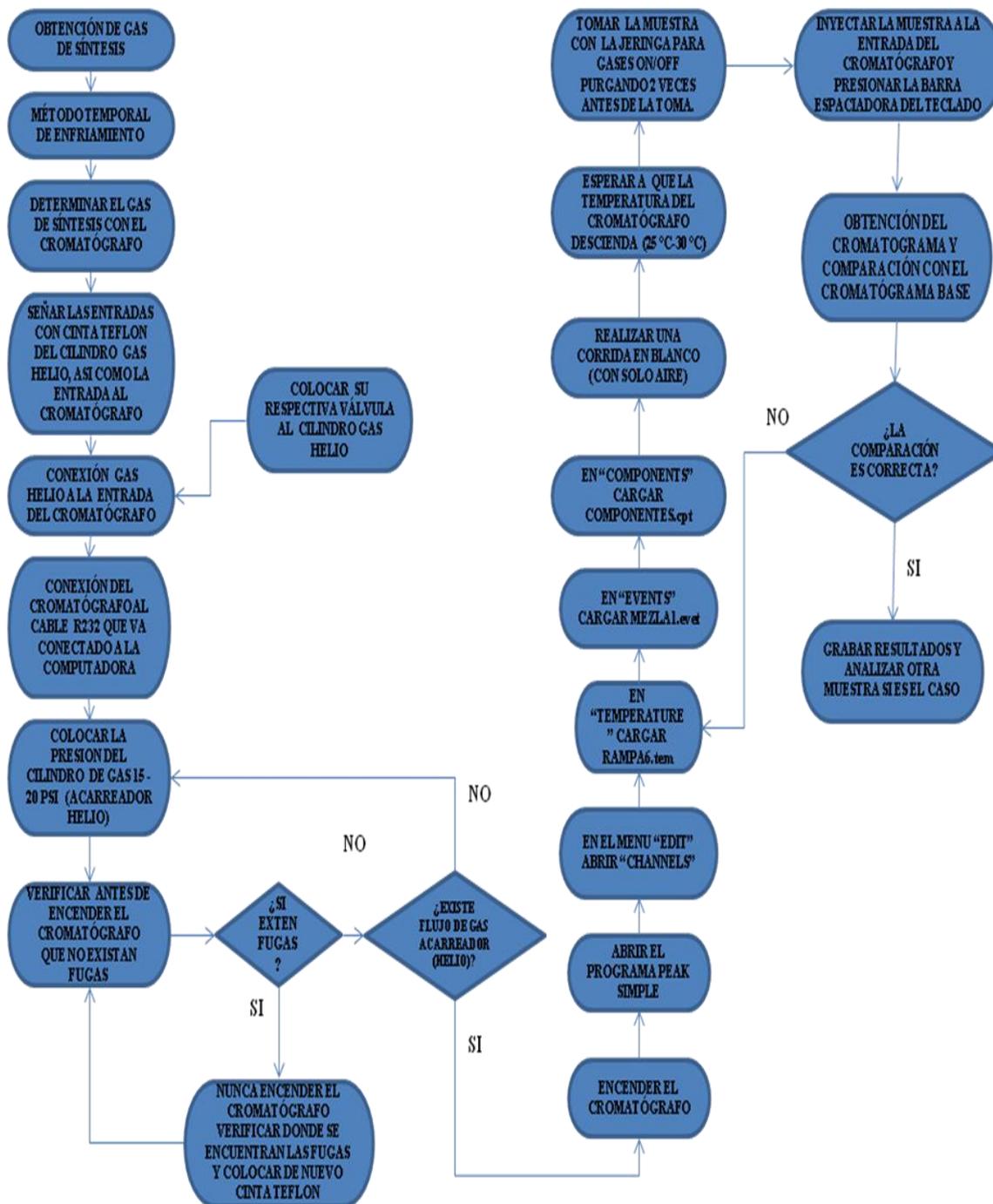


Fig. 4.37 Diagrama de flujo de la metodología del funcionamiento del Cromatógrafo



## CONCLUSIONES

Después de haber realizado varias corridas y análisis de funcionamiento con el cromatógrafo se concluye lo siguiente:

1. Se logró reproducir confiablemente el cromatograma base mediante una adecuada calibración del cromatógrafo, estableciendo una metodología confiable y repetible para el funcionamiento del cromatógrafo Buck 910, ella permitirá medir las diferentes mezclas de gases generadas en el gasificador de flujos paralelos.
2. Se logró establecer un procedimiento simple para el manejo del programa “Peak Simple” lo cual ayudará al usuario a no cometer errores de arranque o de operación del mismo.
3. Se detectaron y establecieron medidas de seguridad que son de vital importancia para lograr buenos resultados en cuanto al manejo de todo el sistema de cromatografía, lo cual prevendrá posibles daños al equipo y a las personas que lo operen.
4. Se resolvió el problema de falta de repetibilidad en las mediciones hechas. Como se puede notar, no siempre el perfecto seguimiento de una metodología nos garantiza buenos resultados en ocasiones son fuentes externas las que impiden el buen funcionamiento de los sistemas.



## BIBLIOGRAFÍA

ROBLES Gil, Sandra ;(2001); **Información Climatológica para la aplicación de la energía de la biomasa**; Comisión de Climatología Organización Meteorológica Mundial La Paz BCS, México; pp. 75.

SÁNCHEZ, M.A y GISBERT, E. 2004, “**Técnicas analíticas de contaminantes químicos aplicaciones toxicológicas**”; **Cromatografía de gases**: 1ª Ed.; España, Díaz de Santos; pp. 320.

MASERA, Omar R., AGUILLÓN Martínez, Javier; (2006) “**La bioenergía en México un catalizador del desarrollo sustentable**”; Comisión Nacional Forestal; México; pp. 119.

**Manuales sobre energía renovable: Biomasa** (2002); 1ª Ed; San José, C.R.; pp.56.

## REFERENCIAS DE PAGINAS WEB

<http://www.tuobra.unam.mx/publicadas/050711103036.html> biomasa en México

<http://www.mailxmail.com/curso-biomasa-energias-renovables/biomasa-caracteristicas-clasificacion-estado-fisico>

<http://www.pdf-search-engine.com/cromatografia-de-gases-pdf.html>

[http://www.pucpr.edu/titulo/v/Q420/Capitulo%2027%20Cromatografia%20de%20gases/Capitulo%2027%20A\\_files/frame.htm](http://www.pucpr.edu/titulo/v/Q420/Capitulo%2027%20Cromatografia%20de%20gases/Capitulo%2027%20A_files/frame.htm)

<http://www.ucm.es/info/analitic/perso-leon/Practica5A.pdf>

## REFERENCIAS DE TESIS

López, Mauricio R. "**Detección de heroína por medio de la cromatografía de gases.**" Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.

Medina, María G. "**Cuantificación de alcoholes y aldehídos en mezcal por cromatografía de gases y micro extracción en fase sólida seguido de cromatografía de gases**" Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.

Reyes, Obdulia. "**Determinación de cocaína en polvo por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de gases**" Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2008.