

201162



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
QUIMICA

**CONTROL QUIMICO DEL PROCESO DE UNA PLANTA  
PRODUCTORA DE ACRILONITRILLO POR  
METODOS CROMATOGRAFICOS.**

**TESIS MANCOMUNADA**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

RICARDO PEREZ CANDELARIA

Y

ARTURO ESCOBAR TERAN

MEXICO, D. F.

1988

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

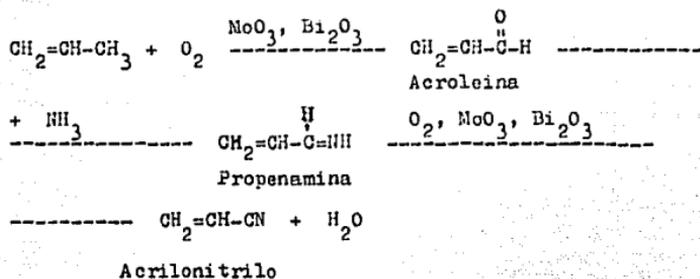
**CONTROL QUIMICO DEL PROCESO DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE ACRILO  
NITRILLO POR METODOS CROMATOGRAFICOS.**

<b>CAPITULO</b>	<b>PAGINA</b>
<b>1.- INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>2.- GENERALIDADES</b>	<b>4</b>
<b>3.- DESCRIPCION DEL PROCESO</b>	<b>34</b>
<b>4.- CONTROL QUIMICO</b>	<b>43</b>
<b>5.- ANALISIS CROMATOGRAFICOS Y RESULTADOS</b>	<b>51</b>
<b>6.- DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>84</b>
<b>7.- BIBLIOGRAFIA</b>	<b>87</b>

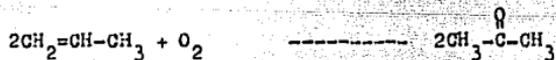
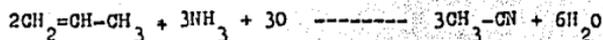
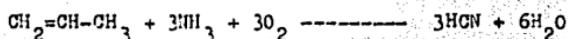
## INTRODUCCION

En este trabajo analizaremos el control químico del proceso de producción de acrilonitrilo a partir de propileno, amoníaco y aire, usando como catalizador trióxido de molibdeno y trióxido de bismuto.

El proceso esta dividido en tres partes, las cuales son:  
 a).- Sección de reacción. En esta sección se llevan a cabo todas las reacciones, de productos y subproductos, teniendo como reacción principal la siguiente:



Reacciones secundarias.



b).- Sección de recuperación. En esta sección se separa el -- acrilonitrilo y otros productos solubles en agua, tales como acetona, acetonitrilo y ácido cianhídrico, de los gases que -- no reaccionaron, así como del monóxido de carbono y bióxido -- de carbono que se forman en el reactor.

c).- Sección de purificación. En esta etapa se obtiene el -- acrilonitrilo de alta pureza, también se obtiene ácido cianhídrico de alta calidad, el cual es un subproducto importante.

Ya que tanto las materias primas como el producto y los subproductos son sustancias con punto de ebullición relativamente bajo usaremos la cromatografía de gases para cuantificar las diferentes sustancias en cada una de las corrientes -- del proceso para cuidar el buen funcionamiento de cada una de las torres que forman dicho proceso y así obtener el producto con la calidad deseada para su posterior transformación.

#### INTRODUCCION A LA CROMATOGRAFIA

Las propiedades físicas y químicas en las que se basan -- los medios analíticos rara vez son completamente específicos. Por el contrario, estas propiedades suelen ser compartidas -- por numerosas especies químicas.

En consecuencia, la eliminación de interferencias en el análisis cuantitativo es más a menudo una regla que una excepción.

Entre los métodos bien conocidos para llevar a cabo estas separaciones se incluyen la destilación, la cristalización, -- la extracción con disolventes, la precipitación química o -- electrolítica y la cromatografía. No cabe duda que el método más utilizado para eliminar interferencias es la CROMATOGRA.-

FIA, un procedimiento de separación que ha encontrado aplicación en todas las ramas de la ciencia.

Las aplicaciones de la cromatografía han crecido en forma explosiva en los últimos años, debido no solo al desarrollo de varios tipos diferentes de técnicas cromatográficas,-- sino también a la necesidad creciente de los científicos de disponer de mejores métodos para separar mezclas complejas.

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

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

De todos los métodos de análisis que dan mayores ventajas, para nuestro caso, el mejor de ellos es la cromatografía de gases.

Por medio de este trabajo se tratará de explicar el uso de la cromatografía de gases, como método para el análisis y el control de corrientes de proceso que son de primordial importancia en la elaboración de acrilonitrilo.

## GENERALIDADES

La cromatografía es la separación física de dos o más - compuestos, basada en la diferente distribución de dos fases, una de las cuales es estacionaria y la otra móvil. En el caso de la cromatografía de gases el fluido es un gas.

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

El análisis se realiza através de un sistema de inyección en el cual se vaporiza la muestra para que esta pueda -- ser inmediatamente transportada por un flujo de gas portador hacia la columna cromatográfica que se encarga de realizar la separación ya mencionada. Una vez que cada compuesto ha sido separado, es alimentado a un sistema de detección, que se encarga de identificar y de emitir una señal eléctrica (por regla general) proporcional a la cantidad de elemento presente lo cual permitirá conocer la composición de la muestra problema. El resultado obtenido puede ser observado mediante una -- gráfica, cromatograma, en la cual se ha dibujado la señal que emite cada componente que integra la muestra.

El uso de los cromatógrafos de gases es muy amplio y en el presente trabajo se hará mención como un instrumento que - se utiliza en el control del proceso de fabricación de acrílo nitrilo.

Aunque los diferentes tipos de cromatógrafos se distinguen básicamente en el tipo de detector usado, todos tienen - los mismos elementos fundamentales que son:

I.- Fuente de gas de arrastre.

II.- Reguladores de presión.

III.- Sistema de inyección de muestra.

IV.- Columnas cromatográficas.

V.- Sistema de regulación de temperatura tanto para el sistema de inyección de muestra como para la cámara de columnas y el detector.

VI.- Detector.

VII.- Registrador.

I.- Fuente de gas de arrastre.

El gas de arrastre (fase móvil) llamado también gas portador, es aquel que se utiliza como transportador de la muestra a través de la columna cromatográfica.

La elección del gas de arrastre depende básicamente del tipo de detector que se vaya a utilizar.

A continuación se mencionan algunos valores de conductividad térmica de los gases portadores usados más comúnmente.

Gas de arrastre	Temperatura °C	Conductividad Térmica	Peso molecular
Hidrógeno	100	49.94	2.00
Helio	100	39.85	4.00
Neón	0	10.87	40.00
Metano	0	7.20	16.00
Oxígeno	100	7.18	32.00
Nitrógeno	100	7.43	28.00
Aire	100	7.20	29.00

De la tabla anterior puede notarse que la máxima diferencia de conductividad térmica se obtiene cuando se usa hidrógeno como gas de arrastre.

Entonces el hidrógeno es el gas que da el máximo de sensibilidad cuando se usa como detector las celdas de conductividad térmica, sin embargo el helio es preferido generalmente --

por la diferencia de sensibilidad con la temperatura del filamento equivalente, no es muy grande y no representa peligro de explosión, como es el caso del hidrógeno. No obstante puede usarse el hidrógeno sin temor, siempre y cuando se observen las precauciones razonables, puesto que el flujo a través del instrumento es relativamente pequeño.

En el caso de los detectores de ionización de flama, el gas se elige de manera que no se ionice bajo circunstancias de flama, el nitrógeno es la elección más común debido a la gran sensibilidad del detector de ionización de flama es necesario asegurar que el gas de arrastre este libre de materia ionizable, por lo tanto deberá ser de la más alta pureza.

El gas portador debe ser:

- 1.- Inerte y de fácil manejo.
- 2.- Capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- 3.- Puro y fácil de obtener.
- 4.- Barato.
- 5.- Conveniente para el uso del detector.

## II.- Reguladores de presión.

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

Si con un flujo de gas de arrastre determinado se tienen resultados repetidos estables, es por que se mantuvo constante la razón de flujo durante el paso de la muestra, a una temperatura dada. Esta tasa de flujo constante eluirá los componentes en un tiempo característico de cada uno de ellos, llamando tiempo de elusión.

Siendo que la tasa de flujo es constante, los compuestos

tienen también un volumen característico de gas portador y de las condiciones fijadas, llamado volumen de retención. Un cambio en el volumen muestra o en las condiciones de operación, podría requerir un flujo diferente de gas de arrastre, por consiguiente es posible operar con el regulador de presión sobre un amplio ámbito ( de 0 a 4 Kg/cm<sup>2</sup>) para obtener un flujo hasta de 200 ml/min. de gas de arrastre, para mantener esta relación, la razón de volumen de flujo medido puede ser corregida por la presión de la columna y puede expresarse como una cantidad, la cual es equivalente o proporcional al promedio de la velocidad lineal.

A continuación se da una tabla de valores recomendados para flujo de gas de arrastre, de acuerdo con el diámetro de la columna.

Diámetro de la columna	Flujo de gas
mm	ml/min.
3.175	20 - 30
4.750	30 - 60
6.350	40 - 60

### III.- Sistema de inyección de muestra.

Cuando se trata de líquidos, la inyección se hace por medio de jeringas hipodérmicas.

Una vez que la muestra succionada por la jeringa y el volumen, de hasta un microlitro, es ajustado en la misma, esta se introduce a través del septum, que no son más que pequeños sellos de un material especial de tipo neopreno que tiene la propiedad de permitir la entrada del líquido, pero que impide el retorno del mismo hacia el exterior. Una vez que la jeringa ha expulsado la muestra líquida dentro del sistema esta se vaporiza inmediatamente, ya que el sistema de inyección se encuentra montado sobre un bloque que está a una temperatura -

por encima del punto de vaporización de la muestra. La temperatura es fijada de acuerdo a las características de la muestra por analizar. Una regla tradicional para escoger la temperatura del puerto de inyección es de  $25^{\circ}\text{C}$  o más, pero menor a la temperatura de descomposición de la muestra, esta temperatura se escoge de tal manera que al momento de inyectar la muestra esta se vaporice inmediatamente.

La temperatura de la columna debe ser igual o mayor que la temperatura del puerto de inyección, esto con el fin de evitar que la muestra se condense, de igual manera se escoge la temperatura del detector.

Los gases se introducen generalmente por medio de válvulas muestreadoras que permite la entrada de un volumen de gas constante. Es muy importante hacer notar que el tamaño de la válvula muestreadora para el caso de gases es definitivo en el análisis por realizar.

#### IV.- Sistema de columnas cromatográfica.

La columna es el corazón de un cromatógrafo, ya que es la parte más importante del mismo, pues es allí donde se efectúa la separación de los componentes de la muestra. Por lo tanto, el éxito o el fracaso de cualquier separación depende en gran parte de la selección de la columna más adecuada, la columna consiste de un tubo de material específico, que se encuentra empacado con material sólido inerte que mantiene una capa fina de líquido, cromatografía gas - líquido. El tubo puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio o vidrio, en forma recta, doblada o en espiral, de tal manera que la columna pueda ser colocada en el horno del cromatógrafo.

Ciertos compuestos inestables tales como esteroides, pueden ser separados mejor en columnas de vidrio.

En general se utilizan columnas de acero inoxidable, que

se empaquetan cuando todavía se encuentran en forma recta, para poder de esta manera obtener un empaque uniforme, y luego son puestas, en la mayoría de los casos, en forma de espiral para facilitar su introducción en el termostato usado. Cuando se manejan columnas de esta forma, deberá tenerse cuidado de que el diámetro de la espiral sea a lo menos 10 veces el diámetro de la columna para evitar efectos de difusión destructivos.

El largo de la columna depende del grado de resolución que se necesite, estas longitudes varían desde unos centímetros hasta más de 20 metros de largo.

Las columnas de grandes longitudes son muy difíciles de usar debido a que provocan grandes caídas de presión, con lo que se tienen aumentos en el flujo de gas de arrastre, elevando de esta manera los costos de operación.

#### Selección de una columna

Para la selección de una columna para un análisis que se desea realizar, deberán tomarse en cuenta los siguientes factores variables, los cuales juegan un papel muy importante.

- a).- Longitud y diámetro de la columna.
- b).- Temperatura de la columna.
- c).- Flujo de gas de arrastre.
- d).- Empaque de la columna.

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

La longitud de la columna seleccionada será una función del grado de separación deseado, del tiempo disponible para el análisis y del tamaño de la muestra inyectada.

Una columna más largo de lo necesario para separar picos de interés sólo trae problemas.

Las columnas más cortas tienen las ventajas siguientes, menor tiempo de análisis, temperatura de columna más baja, ma

por vida útil de la columna, menor ruido y desviación en el cromatograma.

De una manera general podemos decir que para una temperatura constante entre mayor sea el largo de la columna, mayor será el tiempo de resolución de los compuestos. Sin embargo este problema puede evitarse al aumentar la temperatura de operación de la columna.

Los diámetros de las columnas comunmente usadas varían desde 3.175 mm. (1/8 de pulg.) hasta 6.350 mm. (1/4 de pulg.) de diámetro.

Las columnas de mayor diámetro pueden llegar a tener efectos destructivos de difusión y pueden ser muy caras para empacar. Columnas demasiado angostas presentan problemas de empaque y requieren presiones altas, además de tamaños de muestra aún más pequeñas, lo que hace difícil su manejo.

Existen básicamente tres tipos de columnas que son:

- i).- Columnas tubulares, abiertas o capilares.
- ii).- Columnas tubulares con soporte o SCOT.
- iii).- Columnas empacadas.

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

Las columnas tubulares con soporte o columnas SCOT son semejantes, sólo que se encuentran llenas de pequeñas y finísimas partículas sólidas, siendo que de esta manera la película sea un poco más gruesa.

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

Las columnas se pueden clasificar según su uso determinado.

Análítico	Capilar 0.01 - 0.03 pulg. D. I
	1/8 pulg. D. E.
	1/4 pulg. D. E.
Preparativo	3/8 pulg. D. E.

#### Columnas capilares.

Generalmente una columna capilar tiene un entubado de -- 1/16 de pulgada con un diámetro interior de 0.01 a 0.03 pulgadas.

Estas columnas no son del tipo empacadas, sino que se hacen con el depósito de una capa delgada de fase líquida que recubre la superficie interna del tubo.

Estas columnas tienen una alta eficiencia, o sea que producen picos estrechos, son muy útiles para analizar mezclas complejas encontrando su mayor aplicación en la industria del petróleo e industrias del aceite. La capacidad de muestra es mucho menor que con columnas empacadas por su escasa cantidad de fase líquida en el capilar.

Tipo de columna	Fase líquida típica por pie de columna.
Empacada 1/8, 10%	30 - 50 miligramos.
SCOT	1 - 3 miligramos.
Capilar de 0.02"	150 - 250 microgramos.
Capilar de 0.01"	75 - 150 microgramos.

Las columnas capilares se usan generalmente en condiciones isotermicas.

## Columnas preparativas

Las columnas preparativas son de gran tamaño, miden de media a cuatro pulgadas de diámetro. Si las columnas están bien hechas, la resolución puede mantenerse con  $3/4$  de pulgada sin ninguna construcción especial. La capacidad de la columna aumenta con el cuadrado de diámetro, o sea que la de  $3/4$  de pulgada dará más resolución comparandola con la columna de  $1/8$  con una muestra 36 veces mayor. Estas columnas grandes requieren mantener un flujo uniforme con el diámetro.

### Fase estacionaria

La cromatografía gas-sólido generalmente no requiere preparación de fase estacionaria antes de empacar la columna.

Las columnas capilares requieren técnicas especiales de recubrimiento.

La mayoría de las columnas tienen una fase líquida en un soporte inerte, hay 2 métodos básicos para recubrir de líquido el soporte y la elección debe basarse en el porcentaje de carga necesaria.

menos de 10 - 12 %	método de recubrimiento de la solución.
más de 10 - 12 %	método de pasta aguada.

### EFICIENCIA DE LA COLUMNA

Hay dos cosas que pueden determinarse directamente del cromatograma. La eficiencia, que es una medida de la capacidad de la columna para producir picos estrechos; y la resolución, que es la habilidad que tiene la columna para separar 2 picos adyacentes, si se logra tener una buena eficiencia se puede encontrar también una resolución aceptable en una columna más corta, lo cual permite reducir el tiempo de análisis. La eficiencia sería ideal si cada pico en el cromatograma fue

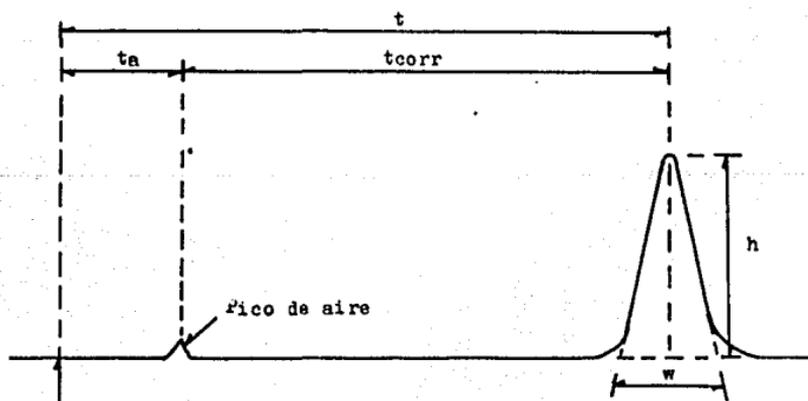
ra un pico agudo.

Hay dos fuentes principales para la amplitud del pico, - la columna misma, el inyector y el detector al que esta conectado.

#### EFICIENCIA EN LA MEDIDA

La eficiencia se mide generalmente en pies, por analogía con la columna de destilación. Como no hay nada en la columna que pueda señalarse o llamarse plato es preferible referirse a ellos como platos teóricos. En cualquier caso de eficiencia de platos, es una cantidad que se puede medir fácilmente y que caracteriza a la columna en cuanto a la amplitud del pico.

#### CRONATOGRAMA CON DEFINICION DE TERMINOS COMUNES



- t es el tiempo de retención total o absoluto, es el tiempo entre la inyección de la muestra y la cima del pico.
- ta. es el tiempo que se requiere para que un componente no retenido, generalmente aire, pase através de la columna.
- tcorr. es el tiempo adicional resultante de la integración con la fase líquida.
- w es la amplitud del pico en la línea base, que se obtiene por medio de tangentes a los lados de los picos.

Si se usan estas medidas tenemos que:

- 1.- La cantidad de platos teóricos es igual a:

$$N = \frac{16(t_{\text{corr}})^2}{w^2}$$

tcorr. y w usan las mismas dimensiones.

- 2.- Los platos por pie.

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

L es el largo de la columna en pies.

- 3.- La altura equivalente a un plato teórico es:

$$H_{\text{EPT}} = \frac{L}{N}$$

#### Modo de mejorar la eficiencia

Se han desarrollado varias teorías para explicar las causas de las formas de elusión de columnas cromatográficas.

Van Deemter comprendió que una elusión cualitativa y --cuantitativa es útil para llegar a un desarrollo cromatográfico.

Las tres contribuciones para un ensanchamiento de banda-  
son:

- 1.- Una difusión en remolino (o reflujo) debido al empa-  
que.
- 2.- Una difusión molecular.
- 3.- Una resistencia a la transferencia de masa, (gaseosa  
o líquida).

De esto se deriva una ecuación básica para HEPT, altura  
equivalente a un plato teórico, en una columna de gas-líquido

$$HEPT = 2\lambda dp + \frac{2V_{Dgas}}{u} + \frac{8 \cdot K \cdot d_f^2 \cdot u}{(1 + K)^2 \cdot D_{liq.}}$$

La ecuación es de la forma:

$$HEPT = A + B/u + Cu$$

Donde A, B, C son constantes.

El valor de HEPT es mínimo en cierto valor de u donde la  
columna está operando más eficientemente.

#### GROMATOGRAFIA LINEAL

Todos los procedimientos cromatográficos están basados -  
en el grado con el cual los solutos sufren partición entre la  
fase móvil y la fase estacionaria.

$$K = C_s/C_m$$

K = Coeficiente de partición.

C<sub>s</sub> = Concentración analítica total de un soluto en la -  
fase estacionaria.

C<sub>m</sub> = Concentración en la fase móvil.

En el caso ideal, K es una constante en una amplia gama  
de concentraciones de soluto, es decir C<sub>s</sub> es directamente pro-  
porcional a C<sub>m</sub>.

## RESOLUCION DE LA COLUMNA

La resolución de la columna es la capacidad de resolver - dos solutos, se define como:

$$R_s = \frac{2\Delta Z}{W_x + W_y} = 2 \frac{(tr)_y - (tr)_x}{W_x + W_y}$$

$W_x$  y  $W_y$  son los anchos de los picos (en unidades de tiempo) en sus bases y  $\Delta Z$  es la diferencia de tiempo a su llegada al detector.

Una resolución de 1.5 da una separación prácticamente completa de X y de Y. Una resolución de 1.0, la zona X contiene - aproximadamente 4% de Y y viceversa; a una resolución de 1.5 la superposición es de aproximadamente 0.3%. Para el mismo tipo de empaque la resolución puede mejorarse alargando la columna y - por lo tanto aumentando el número de platos teóricos.

## SELECCION DE LA FASE ESTACIONARIA

Hay aproximaciones generales a la selección de la fase, - que pueden llamarse "ilustrativa y científica" respectivamente.

Adsorbentes \_\_\_\_\_ Polímeros porosos \_\_\_\_\_ Fase líquida.

Los tipos de fase estacionaria deben considerarse en el - orden indicado. Los adsorbentes son especiales y se usan generalmente para gases. Los polímeros porosos deben investigarse por su combinación poco usual de propiedades, estabilidad térmica excelente, buenas propiedades mecánicas para facilitar el empaque y habilidad para hacer separaciones fácilmente que de otra manera serían muy difíciles de lograr.

## SELECCION DE LA FASE LIQUIDA

Requerimientos de la fase líquida.

- a).- La selección de los solventes para los componentes de la muestra.

- b).- Las muestras deben exhibir diferentes coeficientes de partición.
- c).- El uso de buenos solventes para los componentes de la muestra. Si la solubilidad baja, los componentes se eluyen rápidamente y la separación es pobre.
- d).- No volátil, presión de vapor de 0.01 a 0.1 mm. a la temperatura que se opera razonablemente para la conservación de la columna, térmicamente estable. La inestabilidad puede ser fomentada por la influencia catalítica del soporte sólido como también aumenta la temperatura.
- e).- Químicamente inerte a los solutos del análisis a la temperatura de la columna.

La selección de la fase líquida depende de la composición de la muestra. Es de esperarse que los tipos de componentes - que se presentarán en la muestra sean conocidos antes que comience el análisis. Lo mejor que se conozca de la muestra, la estructura, mejor preparado se esta para seleccionar una columna y las condiciones de su operación.

Una regla general para una separación normal y eficiente la fase líquida debe ser similar a los componentes de la muestra.

Un soluto se retendra mejor en la fase líquida mientras más juntas estén las clases a que pertenecen.

#### SOPORTES SOLIDOS

El propósito de la fase sólida es de afirmar una capa - uniforme de fase líquida.

Un soporte óptimo debe tener las siguientes características:

- 1.- Una área de superficie específicamente grande  $1 - 20 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

- 2.- Una estructura porosa con un diámetro en sus poros - medianamente uniforme en el rango de 10 nm. o menos.
- 3.- Inerte, con un mínimo de efectos químicos y de adsorción con la muestra.
- 4.- Partículas de forma regular.
- 5.- Fuerza mecánica.

#### TAMAÑO DE LA PARTICULA

$$\text{HEPT} = A + B/u + C u$$

$$A = 2\lambda d p$$

Al referirse otra vez a la ecuación de Van Deemter, una manera obvia de reducir el termino A es reducir  $d_p$ , diámetro de la partícula, sin embargo al reducir el diámetro de la partícula, la caída de presión através de la columna aumenta limitando la operación. La eficiencia de la columna también mejora con el uso de cortes angostos en la malla. Mientras más uniformes en tamaño sean las partículas, más pequeño el termino A, más uniforme será el empaque. Mientras más uniforme empaque, mayor eficiencia de la columna. Para columnas de un diámetro de 1/8", se prefiere un soporte de malla 100/120 ó 60/80; para 1/4" una malla de 40/60.

#### PORCENTAJE DE FASE LIQUIDA

Mientras más alto sea el porcentaje de fase líquida, más alto será el tiempo de retención. Compuestos de baja volatilidad se analizan mejor en columnas de carga baja, 3% o menos, para materiales tales como esteroides. Materiales muy volátiles, tales como hidrocarburos livianos, requieren cargas líquidas altas, 20 a 30%, debido a que sus solubilidades en las fases líquidas son bajas.

#### SOLIDOS ACTIVOS

En la cromatografía gas-sólido, los componentes de la muestra se separan por adsorción en un sólido activo, tales como-

alumina, carbón vegetal, sílica gel o tamices moleculares.

Para separaciones de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, monóxido de carbono, metano y gases raros, debe usarse una columna adsorbente. No existen fases líquidas para separar tales muestras. En general las columnas adsorbentes se emplean para gases inertes e hidrocarburos hasta de tres carbonos.

#### TEMPERATURA DE LA COLUMNA

Generalmente la resolución se puede mejorar al disminuir la temperatura. En el caso común, la temperatura se escoge por compromiso; no tan alta como para malograr la resolución, y no tan baja como para causar tiempos de retención muy largos.

Aproximadamente la temperatura se fija en la misma cantidad que el promedio del punto de ebullición de la muestra. Al seleccionar la temperatura de operación de la columna uno debe tener presente las temperaturas máximas y mínimas de la fase líquida que se este usando.

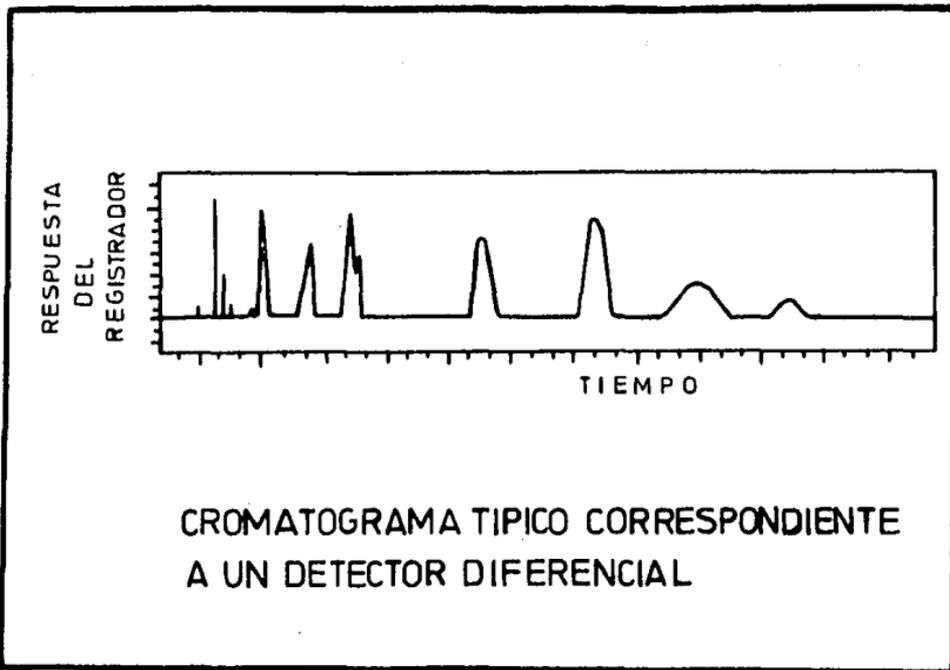
## DETECTORES

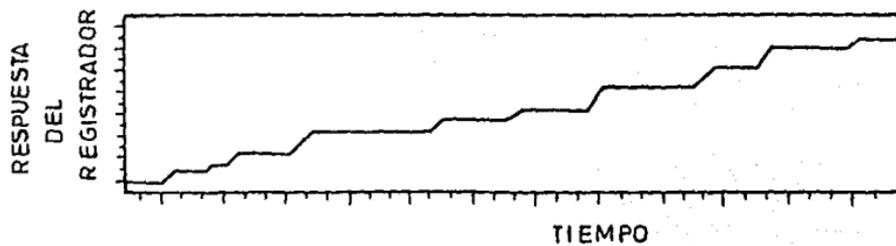
¿Que es un detector?. La mejor definición general para -- cromatografía de gas: Es un aparato por el cual pasa un gas -- acarreador y que genera una señal eléctrica cuando cambia la -- composición de dicho gas.

A pesar de que la columna es el "corazón" del cromatógrafo de gases, las mejores separaciones pasarían desapercibidas si no fuera por los detectores cromatográficos. El detector indica la presencia y mide la cantidad en el efluente de la columna. Los detectores se clasifican de acuerdo al tipo de cromatograma que producen, los cuales pueden ser del tipo integral o del tipo diferencial.

Los detectores integrales miden el efecto producido por los componentes de aumento.

Los detectores diferenciales registran algunas propiedades momentarias del efluente del gas.





CROMATOGRAMA TIPICO CORRESPONDIENTE  
A UN DETECTOR INTEGRAL

## CARACTERIZICAS DEL DETECTOR

**Respuesta.**- Es la señal que produce la muestra. En forma ideal dependerá solo de la cantidad de la muestra.

**Sensibilidad.**- Es la rapidez de respuesta de salida con respecto a un cambio específico de entrada.

**Sensibilidad y ruido.**- Todos los circuitos eléctricos generan ruidos irregulares y si el nivel de ruido es suficientemente alto o la concentración de la muestra es bastante baja es imposible encontrar el pico en el cromatograma, porque desaparece en el ruido de la línea base.

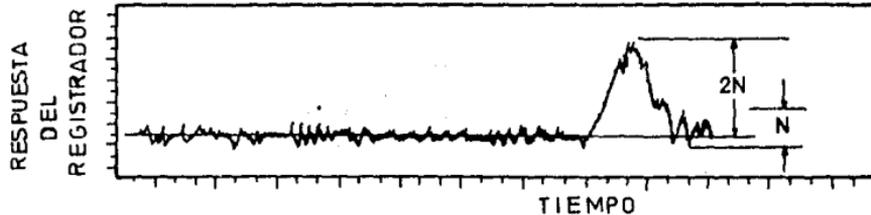
**Tasa de señal a ruido.** (cantidad mínima detectable).

Los valores de sensibilidad son solo generales a menos que se haga referencia al nivel de ruido. El ruido se define como las variaciones fortuitas obtenidas de una descarga del detector. La descarga eléctrica de un detector puede ser ampliada por casi cualquier factor. Sin embargo, además de amplificar la señal, también amplifica el ruido. Por lo tanto la amplificación del ruido es un criterio importante del comportamiento del detector.

En general un pico puede ser detectado si el alto es el doble del nivel de ruido. Este valor se define como la cantidad mínima detectable (CMD) del detector.

$$CMD = \frac{2N}{2} = 2$$

**Selectividad.**- El detector de conductividad térmica es universal, responde a todo. En cambio el de ionización de flama es selectivo, solo detecta las muestras que producen iones al quemarse; ignora muchos compuestos, como el agua, nitrógeno dióxido de carbono y otros.



TASA DE SEÑAL A RUIDO  
(CANTIDAD MINIMA DETECTABLE)

## TIPOS DE DETECTORES

## Detector de conductividad térmica.

Los detectores de conductividad térmica se basan en el hecho de que el calor puede ser transportado lejos de un cuerpo caliente en un rango que depende de la composición del gas que rodea al cuerpo caliente.

## Características del detector.

Un elemento de conductividad térmica se compone de un alambre cuya resistencia cambia con la temperatura. En los cambios de composición de gas, es cuando los picos de la muestra emergen, cambia la temperatura del alambre, que puede ser fácilmente medida por un puente de Wheastone.

El límite de sensibilidad de un elemento de conductividad térmica se determina por:

- 1.- Estabilidad de temperatura de los filamentos.
- 2.- Estabilidad de temperatura del elemento.
- 3.- Estabilidad de la fuente de poder

Para estabilidad, la mayoría de los bloques del detector contienen cuatro elementos, filamentos, arreglados en dos circuitos de conductividad térmica. Los dos filamentos proveen + dos veces la sensibilidad, dos filamentos se usan como referencia y dos como elementos de detección.

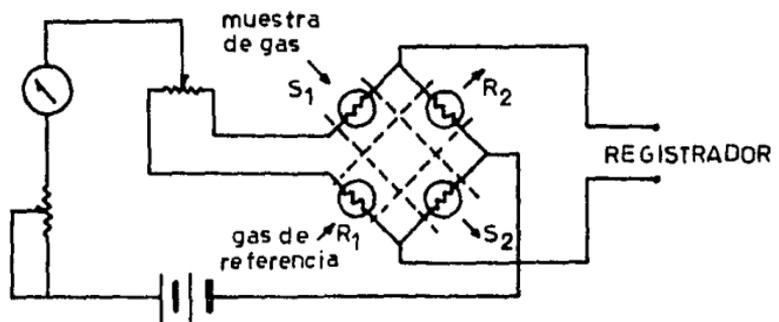
## Factores que afectan la sensibilidad:

- a).- Corriente. El aumento de corriente aumenta la señal directamente.
- b).- Gas portador. Elegir un gas portador lo más diferente posible de la muestra. El helio o hidrógeno proveen la más alta sensibilidad para los compuestos orgánicos.
- c).- Temperatura. El aumento de temperatura del bloque aumenta la sensibilidad.

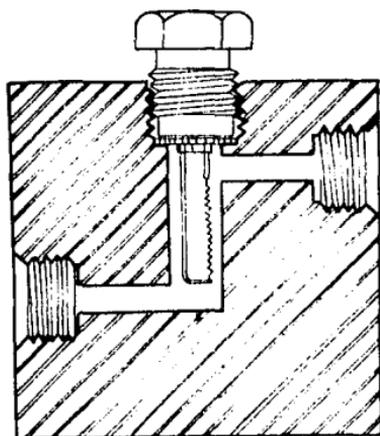
**Resumen:**

**No destructivo, estable, sensibilidad moderada, sencillo de operar,**

**Requiere buena temperatura y control de flujo.**



CIRCUITO SIMPLE DE WEATSTONE UTILIZADO EN CELDAS DE CONDUCTIVIDAD TERMICA



CELDA TIPICA DE CONDUCTIVIDAD  
TERMICA

## DETECTOR DE IONIZACION DE FLAMA

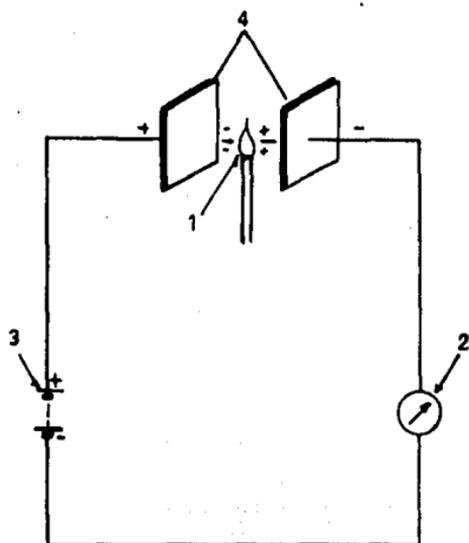
El detector de ionización de flama (DIF) es en la actualidad el más popular debido a su alta sensibilidad, amplio intervalo y gran confiabilidad. Consiste de una pequeña flama de hidrógeno quemándose en un exceso de aire y rodeada por un campo electrostático.

Los compuestos orgánicos que salen de la columna se queman, durante la combustión se forman fragmentos iónicos y electrones libres; estos se colectan produciendo una corriente eléctrica proporcional a la velocidad de entrada de la muestra a la flama. La insensibilidad al agua, los gases permanentes, al  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , representa una ventaja en el análisis de extractos acuosos y en los estudios de la contaminación del aire. La detección es de unos 20 pg. de peso de la muestra o aproximadamente 5 mg/ml. de concentración gaseosa. Este detector no requiere un control de temperatura preciso, lo cual resulta una ventaja obvia en las aplicaciones con temperaturas programadas.

A diferencia del detector de concentración, el área del pico para un detector de masa del flujo es independiente de la velocidad del flujo del gas de arrastre. Así una velocidad de flujo constante no es tan crítica para un detector de ionización de flama.

### Resumen:

Barato, simple, extremadamente tosco, soporta temperaturas extremas, insensible a gases fijos, insensible al agua, haciéndolo especialmente útil para el análisis de soluciones acuosas diluidas.



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

PRINCIPIO DEL DETECTOR DE  
IONIZACION DE FLAMA

## ANÁLISIS CUANTITATIVO

Una vez que los componentes de la muestra han sido identificados por medio de sus respectivos tiempos de elusión, es necesario calcular la concentración de cada uno de ellos.

La precisión cuantitativa con la cual las muestras pueden ser analizadas es precisamente uno de los factores que han llevado al rápido desarrollo de la cromatografía de gases en el campo instrumental. La precisión de los datos requeridos son una función de los siguientes parámetros; inyección de la muestra, condiciones de operación constantes, exactitud al medir el área de los picos, etc.

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

- a).- La altura del pico.
- b).- El área del pico.

Entre estos dos métodos, el de mayor exactitud es el que utiliza las áreas de los picos, y en los casos donde es necesaria la rapidez, el método de cuantificación basada en la altura de los picos es el más recomendado. Sin embargo ambos métodos son muy sencillos de usar.

Análisis cuantitativo usando las alturas de los picos.

Este método se basa en medir las alturas de los picos obtenidos en el registrador al inyectar un estándar de composición conocida bajo condiciones de operación fijadas. Posteriormente una relación lineal se puede usar para calcular la concentración del mismo elemento en una muestra, si es inyectada -- bajo las mismas condiciones y conociendo la altura del pico -- formado.

Análisis cuantitativo utilizando el área de los picos.

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

Análisis cuantitativo por el método de normalización interna.

Este procedimiento se usa solo cuando se necesita una información aproximada. Asumiendo que todos los componentes se han eluido, el porcentaje de composición de un componente dentro de la muestra es su área dividida por las sumas de las áreas.

$$\% \text{ Composición de A} = 100. \frac{\text{Área A}}{\text{Área A} + \text{Área B} + \text{Área C} + \dots}$$

Análisis cuantitativo usando el método de normalización externa.

El método que usualmente viene a la mente cuando se usa la palabra calibración es el estándar externo. Requiere preparación de las muestras patrón, pero difiere del método anterior en que solo los picos de interés necesitan ser calibrados.

El patrón o estándar de calibración contiene solamente los materiales que serán analizados, posiblemente diluidos con un solvente adecuado para alcanzar los niveles de concentración aproximados esperados en las muestras. Debe inyectarse una cantidad de patrón medida exactamente.

Cada uno de los factores de respuesta es completamente independiente de los demás. Si la presencia de picos pasionales, aún si son la mayoría, no tienen efecto en estos valores.

La relación para este procedimiento es:

$$\text{Cantidad de A} = \text{área de A} \times \text{factor.}$$

## QUANTIFICACION POR INTEGRADORES

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

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

En nuestro caso, la cuantificación de las muestras de las corrientes de proceso se hacen utilizando un integrador digital electrónico, el cual se encarga de cuantificar el área de cada compuesto.

## DESCRIPCION DEL PROCESO

La siguiente es una descripción desarrollada del flujo de las corrientes de proceso de la planta de acrilonitrilo.

## I.- SECCION DE REACCION

La producción de acrilonitrilo a partir de propileno, amoniaco y aire se logra catalíticamente en un reactor de -

cama fluidizada. Una compresora proporciona aire a una presión de  $2.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$

Los vapores de propileno y amoniaco se mezclan antes de entrar al reactor através de un rociador construido especialmente. El aire entra al fondo del reactor y fluye hacia arriba através de un distribuidor especial.

El propileno, amoniaco y aire fluyen ascendiendo por el reactor fluidizando la cama de catalizador. El catalizador es una mezcla de trióxido de molibdeno y trióxido de bismuto finamente dividido en una gama de tamaños de 10 a 100 microns.

El reactor normalmente opera a una presión en el domo de  $1.063 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$  y a una temperatura de  $440^\circ\text{C.}$

Debido a que las reacciones que tienen lugar para formar acrilonitrilo y los otros productos son exotermicas, es necesario el enfriamiento. El calor de la reacción se transfiere al agua que circula por los serpentines de vapor, produciendo vapor de  $42.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ man.}$

Ocasionalmente reacciones de oxidación, indeseables, llamadas de post-combustión, tienen lugar en la cámara colectora de gases del horno y en la línea del efluente del reactor. La post-combustión se detiene por la adición de vapor de apagado.

La corriente de gas que sale del reactor pasa através

de seis juegos de ciclones, paralelos, de tres etapas.

Los gases del efluente del reactor pasan por el enfriador de efluente en donde se enfrían calentando el agua de re-  
puesto en la enfriadora del reactor.

## II.- SECCION DE RECUPERACION

La corriente de carga principal a esta sección es el gas efluente del reactor a la torre de apagado. Los gases fluyen ascendiendo através de un empaque de acero inoxidable en donde se enfrían con agua de apagado a contracorriente a  $95^{\circ}\text{C}$ .-- Los gases enfriados van al post-enfriador de apagado.

La mayor parte del agua de apagado se introduce a la torre por la parte de arriba del empaque de acero inoxidable. Adicionalmente algo de agua de apagado se inyecta abajo del empaque para permitir una iniciación rápida de enfriamiento de los vapores del efluente. Se agrega ácido sulfúrico al agua de apagado que circula, para neutralizar el amoníaco que no reacciona. Un controlador registrador de pH regula el pH en el fondo de la torre.

La corriente del fondo de la torre de recuperación y el agua de circulación del decantador de la torre agotadora-secadora se introducen a la torre de apagado para proporcionar el agua necesaria para enfriar el efluente del reactor, agua de desecho también se puede cargar a la torre de apagado, si es necesario. Una porción de esta corriente se evapora durante el proceso de apagado, la porción restante se saca de las corrientes circulantes de agua de apagado. Esta corriente de purga se enfría y se bombea al sistema de agua de desecho. La corriente esta compuesta principalmente de agua, más pequeñas cantidades de finos de catalizador, sulfato de amonio, pesados y cianuros.

Los gases del efluente de la torre de apagado se enfrían todavía más en el post-enfriador de apagado a una temperatura

de 35°C. Una parte del vapor de agua junto con algunos orgánicos en el gas efluente se condensan. El condensado se bombea a la carga de la torre de recuperación; el condensado se recircula al domo del post-enfriador para lavar la placa de los tubos. Una solución de carbonato de sodio se agrega en la línea de recirculación de condensado para mantener el pH del condensado entre los límites de 6.0 a 6.5 para reducir al mínimo la corrosión. También se agrega hidroquinona a esta corriente para inhibir la polimerización de acrilonitrilo.

El contenido de oxígeno del efluente del reactor se sigue continuamente en la corriente de vapores que sale del post enfriador de apagado. Los gases fríos del efluente del reactor que salen del post-enfriador se lavan en contracorriente con agua en la torre absorbadora, ésta torre de 66 platos se usa para recuperar el acrilonitrilo y otros productos orgánicos solubles de la reacción. El monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno y oxígeno sin reaccionar e hidrocarburos no se absorben y pasan por el absorbedor a la chimenea de venteo. Un controlador registrador de presión mantiene la presión del absorbedor.

El agua que se usa para la absorción viene del plato 1 de la torre de recuperación después de enfriarse en los cargadores agua rica/agua pobre y en el enfriador con agua de la torre absorbadora. El agua entra al absorbedor en el plato 66 y se enfria por contacto con el gas residual frío del absorbedor a un plato colector, el plato 61. El agua se saca de la torre y se bombea primero al vaporizador de propileno y después al de amoníaco, donde se enfria por la vaporización del propileno y del amoníaco. Se enfria más en los enfriadores laterales del absorbedor y luego se regresa al plato 60. Se agrega antienpumontante (ocenol) al agua circulante antes de que se regrese al absorbedor.

El amoníaco vaporizado pasa entonces a un separador de arrastre y al sobrecalentador de amoníaco, se calienta a  $66^{\circ}\text{C}$  usando vapor de baja presión. El vapor de amoníaco pasa entonces al reactor por control de flujo. El propileno vaporizado se pasa entonces por un separador de arrastre y al sobrecalentador de propileno, se calienta a  $66^{\circ}\text{C}$ . El vapor de propileno va al reactor bajo control de flujo.

Mantener las presiones de amoníaco y propileno después de sus respectivos sobrecalentadores es importante con el objeto de asegurar una medición precisa del amoníaco y el propileno que se alimentan al reactor. La cantidad de carga es crítica para asegurar la alta conversión de propileno a acrilonitrilo.

El agua rica que sale del fondo de la torre absorbidora se calienta por intercambio con agua pobre del plato 1 de la torre de recuperación en los cambiadores agua rica/agua pobre y luego se carga a la torre de recuperación. El flujo de agua de la torre de recuperación del lado acuoso del calentador de la torre de recuperación, condensado del post-enfriador de -- apagado, producto condensado del domo de la torre, se agregan al agua rica; así como también los nitrilos o material fuera de especificación que pueda requerir volverse a procesar en la torre de recuperación.

La corriente de carga entra a la torre de recuperación, una torre con 96 platos perforados, en el plato 64 a cerca de  $66^{\circ}\text{C}$ .

Una extracción lateral de líquido del plato 1 de la torre de recuperación suministra el agua necesaria para el absorbedor y el agua solvente de la torre de recuperación. La extracción se colecta en un tambor amortiguador del fondo de la torre de recuperación y entonces se bombea a los cambiadores de agua rica/agua pobre para enfriarla. La corriente de agua más

solvente se enfria aún más en el enfriador con agua y entonces se carga al plato 95 controlando la temperatura a  $49^{\circ}\text{C}$ . La corriente de agua pobre se enfria aún más en un enfriador con agua y luego se carga al plato del domo, bajo control de flujo.

La corriente del domo de la torre de recuperación de acrilonitrilo pasa por el condensador de la torre en donde se condensa y sub-enfria a aproximadamente  $40^{\circ}\text{C}$ . El líquido va al decantador de la torre en donde tiene lugar una separación de fases. La fase de agua pobre se manda como reflujo, éste flujo se controla con un controlador indicador de nivel de interfaces. La fase rica en acrilonitrilo se manda a la torre agotadora-secadora. El decantador se ventea al cabezal del quemador elevado por control de presión para eliminar pequeñas cantidades de no condensables.

El decantador del domo tiene una inyección de nitrógeno para evitar jalar vapores contaminantes del cabezal del quemador al decantador. Se agrega inhibidor de hidroquinona a la línea de vapores del domo de la torre de recuperación para evitar la formación de polímeros. La extracción del domo de la torre de producto normalmente se recircula a la carga de la columna de recuperación.

La corriente total del fondo de la torre de recuperación se manda a la corriente del agua de circulación de apagado. La corriente total del fondo de la torre contiene un nivel más alto de componentes pesados que la corriente de agua solvente extraída del plato 1 debido a la concentración por efecto de los rehervidores de la torre de recuperación.

El acetonitrilo se agota en la sección inferior de la torre de recuperación, del plato 37, (alternativamente del plato 31) como una extracción lateral de vapores. Esta extracción lateral se carga a la torre fraccionadora de acetonitrilo.

lo abajo del plato 1 y actua como vapor de calentamiento en la torre de 15 platos perforados. El producto del domo de la fraccionadora de acetonitrilo, que está equipado con una inyección de gas inerte, se desfoga al cabezal del quemador de campo por control de presión.

Cerca del 85% del material del condensador se regresa al plato superior como reflujo y el resto de acetonitrilo lo suministra la corriente de carga que entra abajo del plato 1 de la torre de recuperación. Los fondos de la torre de la fraccionadora de acetonitrilo se bombean al plato 36, alternativamente al plato 30, de la torre de recuperación de acrilonitrilo, se agrega antiespumante, ocnol, a la línea de reflujo de la fraccionadora de acetonitrilo y al plato 4 de la torre de recuperación para controlar la formación de espuma en la sección de recuperación. También se puede agregar al tambor amortiguador del fondo de la torre de recuperación, si es necesario. Se agrega solución de carbonato de sodio al plato 4 de la torre de recuperación, alternativamente al tambor amortiguador del fondo de la torre para ajustar el pH del agua de circulación de 6.0 a 6.5 para reducir al máximo la corrosión del sistema.

### III.- SECCION DE PURIFICACION

El acrilonitrilo crudo del decantador del domo de la torre de recuperación, compuesto principalmente de acrilonitrilo, ácido cianhídrico y agua, se bombea como carga a la torre de despunte-secadora. En esta torre de 62 platos perforados, tanto el ácido cianhídrico y agua se bombean como carga a la torre de despunte-secadora, en esta torre tanto el ácido cianhídrico como el agua se separan.

Los vapores del domo que es aproximadamente 99.8% de éci

do cianhídrico van a un condensador externo. Todo el líquido condensado fluye por gravedad regresando al plato superior de la torre como reflujo, el vapor no condensado fluye al incinerador. Una solución de metanol a aproximadamente  $-4^{\circ}\text{C}$  se usa para mantener a cerca de  $32^{\circ}\text{C}$  el domo de la torre. Se agrega un inhibidor de polimerización de acrilonitrilo al plato 60 de la torre, alternativamente al plato 54.

Una extracción de líquido, lateral, tomada en el plato 26 va al enfriador de la corriente lateral de la torre de despunte en donde se enfría a  $40^{\circ}\text{C}$ . Esta corriente entonces se manda al decantador de la torre donde tiene lugar una separación de fases. Una fase es predominantemente agua, la otra fase -- acrilonitrilo. La fase de agua se bombea del decantador a la torre de apagado. La fase de acrilonitrilo se bombea regresando a los platos 25 y 28 de la torre de despunte.

El agua se elimina del acrilonitrilo cuando la corriente orgánica del decantador fluye descendiendo del plato 25 al fondo de la torre. La corriente del fondo de la torre de despunte se bombea como carga a la torre de producto. La torre de producto es una torre de 50 platos perforados que se opera a vacío, la carga entra al plato 12.

El acrilonitrilo producido se saca del plato 40 y se bombea al colector de extracción de acrilonitrilo, a través de los filtros del enfriador a los tanques de producto.

Los vapores del domo de la torre del producto se condensan y fluyen por gravedad al acumulador de reflujo de la torre de producto. Del acumulador de reflujo la mayoría de la corriente se bombea regresando al plato 50 como reflujo, una pequeña corriente de la bomba de reflujo se regresa a la carga de la torre de recuperación, alternativamente al decantador de la torre de recuperación.

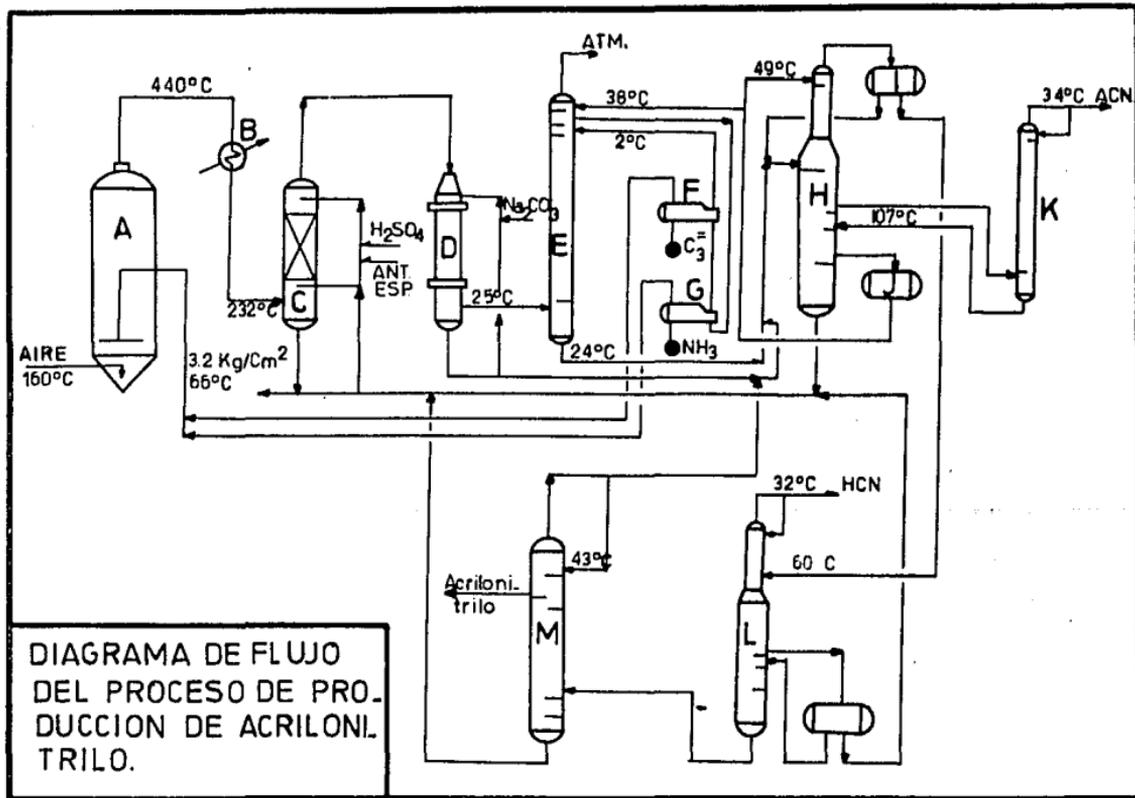


DIAGRAMA DE FLUJO  
 DEL PROCESO DE PRO-  
 DUCION DE ACRILONI-  
 TRILO.

## NOMENCLATURA DEL DIAGRAMA DE FLUJO

## SECCION DE REACCION

- A.- Reactor.
- B.- Enfriador del efluente del reactor.
- C.- Torre de apagado.
- D.- Post-enfriador de la torre de apagado.

## SECCION DE RECUPERACION

- E.- Torre absorbadora.
- F.- Evaporador de propileno.
- G.- Evaporador de amoniaco.
- H.- Torre de recuperaci3n de acrilonitrilo.
- I.- Acumulador del domo de la torre de recuperaci3n de acrilonitrilo.
- J.- Acumulador del fondo de la torre de recuperaci3n de acrilonitrilo.

## SECCION DE PURIFICACION

- K.- Torre fraccionadora de acetonitrilo.
- L.- Torre de despunte-secador.
- M.- Torre de producto.

## CONTROL QUIMICO

En todos los procesos de fabricación donde exista una transformación química es necesario efectuar análisis químicos para controlar las materias primas, así como cada paso del proceso y los productos terminados. Todos los análisis tienen objetivos, algunos de los cuales son:

- Obtener información para la recomendación inicial del tratamiento químico.
- Verificar periódicamente los resultados obtenidos para comprobar que se siguen los límites fijados como puntos críticos de control.
- Investigar problemas específicos.
- Tomar las acciones correctivas necesarias.
- Los métodos de análisis deben ser rápidos y lo suficientemente precisos.

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

Todas estas situaciones convergen en la eliminación de gastos de operación imprevistos que surgieran de las causas mencionadas anteriormente, además ayudan a la obtención de una mayor calidad a menor costo.

### ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS

En la elaboración de cualquier producto deberá ser de importancia básica el análisis de las materias primas, para determinar la calidad de las mismas. Para tal efecto, es necesario asegurarse de cumplir con los requisitos mínimos o la ausencia completa de aquellas impurezas que puedan dañar el equipo y disminuir la producción de alguna manera.

En nuestro caso particular que es la elaboración de acrilonitrilo, las materias primas son:

**AMONIACO:** A este producto no se le hace determinación de pureza, solamente se obtiene la relación amoniaco/bromileno - a la entrada del reactor.

Este compuesto se recibe en la planta através de autotanques provenientes del complejo petroquímico de Cosoleacaque - Veracruz. El cual es almacenado en dos esferas para su posterior transformación.

**PROPILENO:** El propileno que se emplea en la planta proviene de dos diferentes lugares, uno es la refinería "Miguel-Hidalgo" através de un poliducto y el otro es por medio de autotanques provenientes de la refinería de Salamanca Guanajuato, el cual también es almacenado en dos esferas para su posterior transformación.

**AIRE:** El aire de proceso que se utiliza es obtenido del medio ambiente através de la succión de un compresor, teniendo como único tratamiento la purificación por medio de un filtrtro donde se depositan las impurezas que arrastra este aire, se comprime a una presión de 2.5 Kg/cm<sup>2</sup>, el cual posteriormente pasa por un calentador para elevar su temperatura hasta 160°C, con esta temperatura y presión entra al reactor.

**VAPOR DE AGUA:** Ocasionalmente reacciones de oxidación indeseables llamadas post-combustión, tienen lugar en la cámara colectora de gases del horno y en la línea del efluente del reactor, la post-combustión se detecta por una elevación rápida de temperatura. La post-combustión se detiene por la adición de vapor de apagado. El tratamiento necesario para poder hacer uso del agua cruda, agua que puede ser utilizada en las calderas y turbinas es muy estricto, se utiliza para tal efecto camas de resinas desmineralizadoras, que proveen agua tra-

tada con un máximo de 0.1 ppm. de sílice.

## CONTROL QUÍMICO DE LAS CORRIENTES DE PROCESO

## SECCION DE REACCION

El propileno antes de mezclarse con el amoniaco deberá tener una pureza mínima de 87% de propileno, 0.75% máximo de butano, butileno, isobutano y pentano y 15% de propano y etano. Estos análisis se hacen por medio de cromatografía.

Un análisis muy importante es la relación amoniaco/propileno que entra al reactor, ya que existe la posibilidad de reducción de catalizador, la relación ideal es de 1.0 a 1.08. Si la relación es muy baja, habrá un exceso de formación de productos secundarios por formación de compuestos de carbonilo. Si la relación es muy alta habrá un exceso de consumo de ácido sulfúrico para neutralizar el  $\text{NH}_3$ . El catalizador se reduce si la relación amoniaco/propileno es muy alta.

Otra relación importante es la relación aire/propileno, el valor óptimo es de 10.0, para mantener el efluente de oxígeno al reactor en un valor de 1 a 3% en exceso. El reactor no deberá operarse con más de 5% de oxígeno de exceso en el efluente.

Un contenido muy alto de oxígeno en el efluente provoca la combustión de los componentes orgánicos. En general el descenso de la temperatura del reactor y/o la reducción de la existencia de catalizador aumentará el exceso de oxígeno. También la conversión de propileno a bióxido de carbono y monóxido de carbono generalmente se reduce.

Una vez que los productos de reacción salen del reactor pasan a un intercambiador de calor para disminuir su temperatura de 430 a 232°C, estos gases parcialmente enfriados se cargan al fondo de la torre de lavado en donde se elimina el amoniaco que no reacciona, el cual se hace reaccionar con una solución acuosa de ácido sulfúrico. Los gases enfriados con--

tienen virtualmente todo el acrilonitrilo y el ácido cianhídrico producidos por la reacción. Estos gases salen por el domo de la torre de apagado y el agua por la parte inferior.

A esta agua de apagado se le determina el contenido de acrilonitrilo, el cual deberá contener como máximo un 1%, una cantidad mayor indica una pérdida del producto de interés para nosotros.

Si no se neutraliza el amoníaco puede reaccionar con el acrilonitrilo formando varios depósitos que obstruyen las líneas, el amoníaco también ayudará a la polimerización del ácido cianhídrico.

## SECCION DE RECUPERACION

### TORRE ABSORBEDORA

Esta torre está diseñada para recuperar el 99% del acrilonitrilo en el gas de carga.

El análisis de la corriente del desfogue del absorbedor se usará para determinar la relación de agua, temperatura y presión que se debe usar, esta corriente normalmente deberá -- contener menos de 2 ppm. de acrilonitrilo, por el desfogue de la torre absorbedora salen también los gases incondensables e hidrocarburos sin reaccionar, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y HCN.

La corriente del fondo de esta torre es la carga a la torre de recuperación de acrilonitrilo.

### TORRE DE RECUPERACION DE ACRILONITRILLO

Torre que separa el acrilonitrilo del acetonitrilo por medio de una destilación extractiva.

El acrilonitrilo sale por el domo preferentemente como un azeótropo acrilonitrilo-agua.

El ácido cianhídrico en la carga se divide, la mayor parte sale por el domo con el acrilonitrilo y algo sale con la extracción lateral de acetonitrilo (plato 37) a la fraccionadora de acetonitrilo.

Otra corriente sale del plato 1 de la torre la cual se manda una parte como reflujo y otra parte a la torre absorbedora, para recuperar el ácido cianhídrico y el acrilonitrilo.

La corriente del fondo de la torre se manda como reflujo a la torre de apagado.

Los análisis de la torre de recuperación son los siguientes:

Corriente	Producto	Especificación
Domo (fase org.)	HCN	15% máx.
	Acroleína	5 ppm max.
	Acetonitrilo	300 ppm. max.
	Acetona	500 ppm. max.
	Propionitrilo	500 ppm. max.
Extracción plato 1	HCN	
	Acrilonitrilo	
	Acetonitrilo	50 ppm. max.
Fondo	HCN	300 ppm. max.
	Acrilonitrilo	50 ppm. max.
	Acetonitrilo	300 ppm. max.

## SECCION DE PURIFICACION

### TORRE FRACCIONADORA DE ACETONITRILLO

Diseñada para producir acetonitrilo con una concentración de 50%, el acetonitrilo sale por el domo de la torre y la corriente del fondo se manda como reflujo a la torre de recuperación.

los análisis para esta torre son los siguientes;

Corriente	Producto	Especificación
Domo	Acetonitrilo	50%
	Acrilonitrilo	0.025%
	Agua	el resto
Fondo	HCN	450 ppm
	Acrilonitrilo	15 ppm.
	Acetonitrilo	1%

#### TORRE DE DESPUNTE-SECADORA

El propósito de esta torre es eliminar el ácido cianhídrico y el agua del acrilonitrilo.

La corriente del domo de la torre es prácticamente puro - ácido cianhídrico con menos de 1% de acrilonitrilo y algo de agua.

Para eliminar el agua se toma una extracción total del líquido del plato 26, que se manda a un decantador donde tiene lugar una separación de fases.

Los análisis para esta torre son los siguientes;

Corriente	Componente	Especificación
Domo	HCN	98% min.
	Acrilonitrilo	1% max.
Fase acuosa del decantador	Agua	90%
	Acrilonitrilo y HCN	el resto
Fase orgánica del decantador.	HCN	0.5 - 2.0 %
	Acrilonitrilo	90%
	Agua + pesados	el resto

### TORRE DE PRODUCTO

Esta torre separa los componentes pesados y los ligeros del acrilonitrilo.

Los análisis de las corrientes del producto y del fondo son necesarias para determinar la eficiencia de la torre.

El producto del fondo fluye a la torre de apagado para recuperar el acrilonitrilo.

Los análisis para esta torre son los siguientes:

Corriente	Componente	Especificación
Domo	HCN	100 ppm max.
Fondo	HCN	4000 ppm max.
Producto	HCN	10 ppm max.
	Agua	0.5% max.
	Acroleína	10 ppm max.
	Acetonitrilo	500 ppm max.
	Acetona	300 ppm max.
	Propionitrilo	100 ppm max.
	Acrilonitrilo	98% min.

## ANALISIS CROMATOGRAFICOS Y RESULTADOS

## EVALUACION CUANTITATIVA

Por lo general, el cromatograma se obtiene en un registrador de papel enrollado conectado a la señal de salida de la unidad detector-amplificador. Deben prevalecer tres condiciones:

1.- La salida del sistema detector-registrador debe ser lineal con respecto a la concentración. Este intervalo se expresa con valores límite útiles del detector que, acoplados a la sensibilidad, proporcionan los límites de concentración.

2.- El flujo de gas portador debe ser constante, de tal forma que las abscisas de tiempo puedan convertirse a volúmenes de gas portador.

3.- La respuesta de la plumilla del registrador debe ser igual a la velocidad de respuesta del detector.

Para la determinación de la composición de las diferentes muestras se usará el método de estándar externo, ya que cada factor de respuesta es independiente de los otros componentes, ellos son necesarios solamente para componentes de interés. La presencia de otros compuestos no afecta los resultados cuantitativos. Por lo que no es necesario que todos los componentes sean eluidos o detectados.

Para todas las muestras a excepción de la muestra gaseosa del efluente del reactor se usó el integrador marca Hewlett Packard modelo 3390A para la determinación de la concentración de cada componente de interés en los diferentes pasos del proceso.

La relación para el procedimiento de estándar externo es:

$$\text{Factor para (i)} = \frac{\text{Conc. (i) en el estandar}}{\text{Area que produce en el integrador}}$$

Comp. de (i) en la muestra = Factor para (i) X Area que produce en el integrador.

## ALIMENTACION DE PROPILENO AL REACTOR

Para este análisis no se necesita correr un estandar, — tampoco influye el hacer cambio de un registrador, atenuación, etc. Ya que si hay alteración en los picos, todos se alteran en la misma proporción, sin alterar el resultado final.

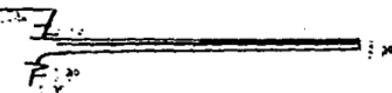
El % de área del cromatograma es igual a la concentración de cada componente en la mezcla. La concentración de propileno en el cromatograma es de 93.33 % .

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	Conductividad térmica
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	Ambiente
Temp. Detector	100° C
Temp. Inyector	Ambiente
Gas de arrastre	Hidrógeno
Flujo de gas de arrastre	30 ml/min.
Columna	10' X 1/4" de cobre empacada con di-nbutil Maleato al 30% en cromosorb P de malla --- 60/80.

L: 117  
 FILE (REP) 1159

ZERO = 10.01  
 ATTEN = 0  
 CHIT SP = 0.2  
 PK WID = 0.04  
 THRESH = 2  
 AN RCL = 100



STOP

RUN # 280

RT	AREA	TYPE	AN/IT	AREA%
1.82	401	WD	0.126	0.012
3.38	212970	UV	0.215	6.476
3.89	3069200	VB	0.303	93.334
6.09	5850	BB	0.378	0.178

TOTAL AREA= 3288400  
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CRONATOGRAFICO  
 DE ALIMENTACION AL REACTOR

## EFLUENTE DEL REACTOR : MUESTRA GASEOSA

Para el análisis de esta muestra se ocupan 2 columnas, - una empacada con malla molecular 13X y otra con Difetil isocianato, en la primera se analiza oxígeno y monóxido de carbono y en la otra bióxido de carbono, propano y propileno.

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRATO

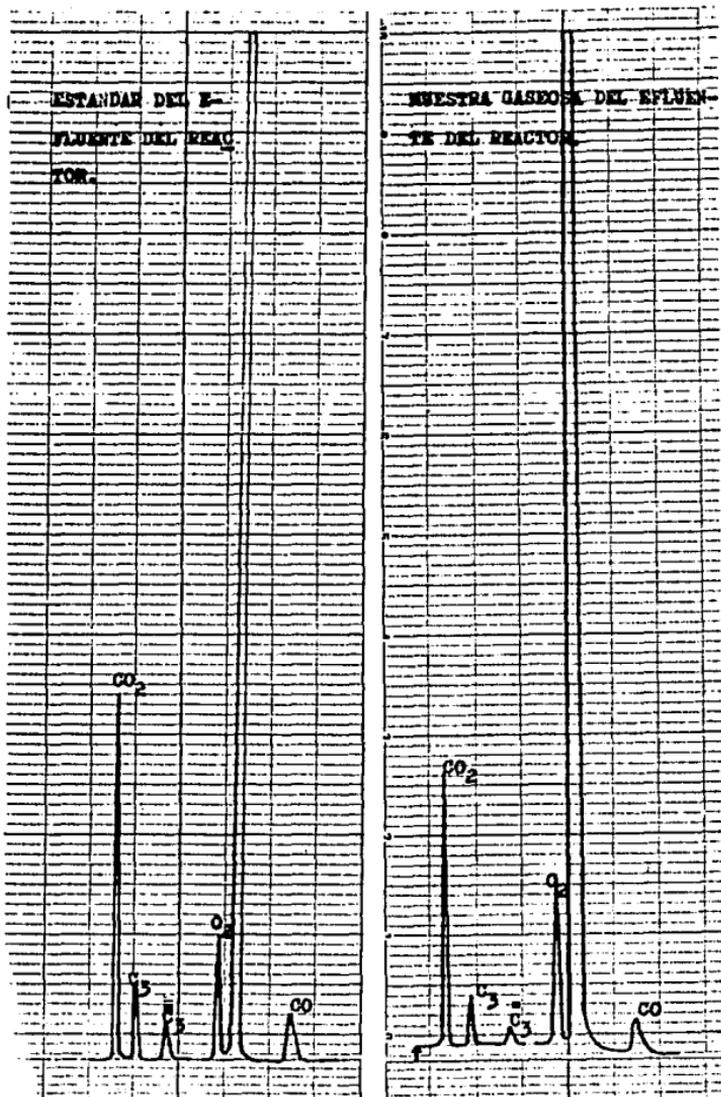
Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	Conductividad térmica
Registrador	Varian modelo 9176
Temp. Horno	Ambiente
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	Ambiente
Gas de arrastre	Hidrógeno
Flujo de gas de arrastre	30 ml/min.
Columna 1	10' X 1/4" de cobre empacada con malla molecular 13X 80/100
Columna 2	5' X 1/4" de aluminio empacada con Difetil-isocianato al 30% en cromosorb P 60/80.
Vel. de carta	1 cm/min.

Para este análisis se usan las alturas de los picos para determinar la concentración de cada componente, se corre estandar para determinar un factor.

$$\text{Factor de (i)} = \frac{\text{Conc. (i) en el estandar}}{\text{Altura del pico}}$$

$$\text{Conc. de (i) en la muestra} = \text{Factor de (i)} \times \text{Altura del pico.}$$

COMPONENTE	CONC. EN EL ESTANDAR (%)	FACTOR	CONC. EN LA MUESTRA (%)
CO <sub>2</sub>	4.00	2.07	2.88
C <sub>3</sub>	1.01	1.68	0.71
C <sub>3</sub>	0.08	1.00	0.30
O <sub>2</sub>	3.00	1.07	3.85
CO	3.02	2.51	2.00



METODO DE MUESTREO Y ANALISIS DEL EFLUENTE  
DEL REACTOR.

MUESTRA LIQUIDA:

Esta muestra (gaseosa a las condiciones ambientales), se atrapa en un sistema de tres matraces conectados en serie, -- los cuales se encuentran en un bado de hielo, manteniendo el sistema aproximadamente a 2°C. Para poder condensar a la acetona, acetonitrilo y acrilonitrilo, se hacen pasar 56 litros- de gas a un flujo de 2 litros por minuto.

Los matraces contienen lo siguiente:

Matraz 1. Contiene una solución de HCl 0.5 normal. En este ma traz se atrapa el HCN y se neutraliza el  $NH_3$  que no reacciona.

Matraces 2 y 3. Contienen agua destilada. En estos matraces - se atrapa la acetona, acetonitrilo y acrilonitrilo.

El contenido de estos tres matraces se mezclan y se pesan, para poder hacer el análisis del reactor.

El volumen recolectado se corrige por temperatura y presión, para obtener las moles de gas atrapadas en los matraces

## ANALISIS DEL REACTOR

Volumen del gas muestreado en  $\text{ft}^3$ :  $2 \times 1.49 = 2.98$  moles de gas  
 Volumen del gas muestreado:  $56 \times 0.72 = 40.32$  litros.

COMPUESTO	CONCENTRACION PPM		PESO DE LA SOL. PARA ANALISIS.	
Acetona	31.76	X	1500	$\div 10^6 = 0.048$ gr.
Acetonitrilo	153.78	X	1500	$\div 10^6 = 0.230$ gr.
Acrlonitrilo	4115.71	X	1500	$\div 10^6 = 6.173$ gr.

COMPUESTO	CONCENTRACION %		MOLES DE GAS		GR. DE G.
$\text{CO}_2$	2.98	X	2.98	$\times 0.12 =$	1.065
CO	2.00	X	2.98	$\times 0.12 =$	0.715
$\text{C}_3^=$	0.30	X	2.98	$\times 0.36 =$	0.322
$\text{C}_3$	0.71	X	2.98	$\times 0.36 =$	0.762
$\text{O}_2$	3.95				

## ANALISIS DEL REACTOR

Pureza del Propileno	93.33 %
Temperatura	444.00 °C
Presión del domo	1.10 Kg/cm <sup>2</sup>
Flujo de aire	44640.00 m <sup>3</sup> /hr
Flujo de amoniaco	4678.10 m <sup>3</sup> /hr
Flujo de propileno	4226.90 m <sup>3</sup> /hr
Exceso de oxígeno	3.85 %
Exceso de amoniaco	0.47 g/m <sup>3</sup>
Rel. amoniaco/propileno	1.15
Densidad de la cama	788.59 Kg/m <sup>3</sup>
Altura de la cama	4.70 m.
Carga del catalizador	124.14 Tone.
Espacio Vel. (wwh)	0.06 Hr-1
Velocidad del gas	9.03 m <sup>3</sup> /seg.
Tiempo de contacto	4.68 seg.

COMPUESTO	GRAMOS	GRAMOS DE C.	CONVERSION %
Acrilonitrilo	6.173X0.68	4.1976	61.84
Acetonitrilo	0.230X0.59	0.1357	1.99
Acetona	0.048X0.62	0.0297	0.44
HCN		0.3250	4.78
CO <sub>2</sub>		1.0650	15.68
CO		0.7152	10.53
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>		0.3218	4.74
C <sub>3</sub>		0.7617	100.00 %

GRAMOS TOTALES DE C. 6.7900

TOTAL DE PRODUCTOS = 100 % - % C<sub>3</sub> EN EL EFLUENTE COMO  
CARBON 95.41 %

SELECTIVIDAD =  $\frac{\% \text{ CONVERSION A ACRILONITRILLO}}{\% \text{ PRODUCTOS TOTALES}}$  64.92 %

## EFLUENTE DEL REACTOR NUESTRA LIQUIDA

PICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA NUESTRA
1	Acetona	109	9.46E-5	31.76
2	Acetonitrilo	355	1.32E-4	153.78
3	Acrilonitrilo	4631	9.88E-5	4115.71

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada - con porapak PS.

ESTANDAR

NUESTRA

RUN# 375 NOV/12/87 12:13:22

RUN# 37A NOV/12/87 11:56:28

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
1.18	4246	PB	0.046	0.008	
1.55	61348	D PB	0.021	0.120	
1.83	82060	SV	0.192	0.161	
2.15	27853	VP	0.111	0.055	
2.45	57790	PB	0.109	0.131	
3.13	1151400	PV	0.137	2.261	
4.40	2682500	VB	0.152	5.267	
5.51	4.6857E+07	SD	0.180	91.995	

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
1.15	11015	PB	0.038	0.025	
1.30	4728	SB	0.048	0.011	
1.52	59003	D PB	0.016	0.135	
1.79	354940	SV	0.147	0.812	
2.11	82724	VP	0.116	0.098	
2.42	96378	PB	0.109	0.230	
4.26	335760	PV	0.136	0.768	
4.57	1165000	VB	0.154	2.664	
5.48	4.1657E+07	PB	0.178	95.267	

TOTAL AREA= 5.0934E+07  
CAL FACTOR= 1.0000E+00

TOTAL AREA= 4.2727E+07  
CAL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL EFLUENTE DEL REACTOR  
NUESTRA LIQUIDA

## EFLUENTE DE LA TORRE DE APAGADO

PICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acilonitrilo	4631	1.38E-2	275.52

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

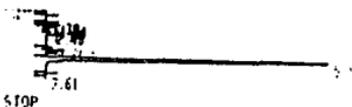
Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empaquetada --- con porapak PS.

DEPT CAMP 17 111

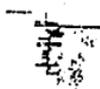
DATE = 10 0 0  
 UNIT = 1  
 CNT SP = 0 2  
 MW MD = 0 04  
 THPSH = 2  
 GR REJ = 100

ESTANDAR

MUESTRA



STOP



STOP

RUN # 373 NOV/12/67 11:45:28

RUN # 352 NOV/12/67 11:17:34

AREA%

AREA%

RT	AREA	TYPE	AR/RT	AREA%
1.14	15950	PB	0.038	0.039
1.30	5212	BB	0.046	0.043
1.54	123100	PB	0.043	0.304
1.81	243380	EV	0.131	0.600
2.14	56069	VP	0.113	0.118
2.43	158050	PB	0.108	0.390
4.26	333960	BV	0.149	0.823
4.57	1082800	VB	0.154	2.670
1--5.48	3.8530E+07	PB	0.176	94.990
7.61	13635	I BP	0.194	0.034

RT	AREA	TYPE	AR/RT	AREA%
1.14	13691	BB	0.036	5.887
1.30	4277	BB	0.036	1.816
1.54	53234	D PB	0.022	22.579
2.13	15052	VP	0.094	6.364
2.42	53782	PB	0.104	22.811
4.26	26083	CV	0.199	11.053
1--5.47	19945	PP	0.199	8.460
6.45	49707	BB	0.301	21.083

TOTAL AREA= 4.0567E+07  
 IAL FACTOR= 1.0000E+00

TOTAL AREA= 235770  
 IAL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL EFLUENTE DE LA TORRE DE APAGADO

LIST LIST  
 PENT CAPACITY 1159

ZERO = 18.0.0  
 ATT 21 = 5  
 CNT EP = 0.2  
 FY MD = 0.04  
 THRSH = 2  
 AK FCJ = .100

STOP

RUN # 288 NOV/11/87 12:57:13

AREAS

RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA%
0.39	11081 D BV	0.091	0.155
0.52	2537 D WV	0.025	0.035
0.73	11585 D VP	0.060	0.100
0.93	10295 PV	0.073	0.144
0.93	7334 VB	0.095	0.103
1.42	23196 PV	0.027	0.325
1.60	246810 WV	0.270	3.455
1.83	292070 VB	0.336	4.088
3.23	1043900 VB	0.199	14.615
3.97	680090 PV	0.196	9.533
4.36	1013400 VB	0.228	67.384

TOTAL AREA= 7147200  
 ILL FACTOR= 1.0000E+00

ESTANDAR PARA LOS ANALISIS CROMATOGRAFICOS DE:

1. - VENTEO DE LA TORRE ABSORBEDORA.
2. - EFLUENTE DEL PLATO 1 DE LA TORRE DE RECUPERACION DE ACRILONITRILLO
3. - EFLUENTE DEL FONDO DE LA TORRE DE RECUPERACION DE ACRILONITRILLO

**METODO DE MUESTREO Y ANALISIS DEL EFLUENTE  
DEL VENTEO DE LA TORRE ABSORBEDORA.**

El efluente del venteo de esta torre se encuentra en estado gaseoso, por lo que los componentes de interes se atrapan en un sistema similar al usado para la muestra gaseosa del del efluente del reactor.

Para atrapar el acrilonitrilo, se hacen pasar 112 litros del efluente gaseoso a través de 2 matraces, los cuales contienen lo siguiente:

- Matraz 1. Contiene una solución de HCl 0.1 Normal. En esta solución se atrapa el HCN y parte de acrilonitrilo.  
Matraz 2. Contiene una solución de NaOH al 5%. En esta solución se atrapa el acrilonitrilo.

Los 2 matraces se encuentran en un baño de hielo, para mantener el sistema a aproximadamente a 2°C.

El contenido de los 2 matraces se mezclan y se pesan para hacer los análisis.

El volumen recolectado se corrige por temperatura y presión.

## ANALISIS DEL VENTEO DE LA TORRE ABSORBEDORA

Volumen de gas muestreado en  $\text{ft}^3 = 4 \times 1.49 = 5.96$  moles de gas  
 Volumen de gas muestreado  $112 \times 0.72 = 80.64$  litros.

COMPUESTO	CONCENTRACION PPM	PESO DE LA SOL. PARA ANALISIS	GRAMOS
Acrilonitrilo	0.726	X 700	$\div 10^6 = 5.082E-4$

Gramos de acrilonitrilo/ $\text{m}^3$  de gas absorbido.

$$5.082E-4 / 0.08064 = 6.3E-3 \text{ gr./m}^3$$

## EFLUENTE DEL VENTEO DE LA TORRE ABSORBEDORA

PICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acilonitrilo	105	2.19E-5	0.726

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

MISSILE

ATTN: 38  
LIST ZERO = 10, 0.0

4.32  
4.32

STOP

RUN # 285 NOV/07/87 10:56:51

AREA#	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA#
	0.91	3060 PB	0.049	0.450
	1.39	45244 PV	0.033	6.645
	1.59	249980 WV	0.265	36.717
	3.16	18139 BP	0.267	2.664
	3.93	31422 PV	0.194	4.615
1---	4.32	332980 VB	0.248	48.908

TOTAL AREA= 680070  
PUL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL EFLUYENTE  
DEL VENTEO DE LA TORRE ABSORBEDORA

## EFLUENTE DEL DOMO DE LA TORRE DE RECUPERACION

PICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acetona	112	7.67E-4	1111
2	Acetonitrilo	237	8.96E-5	129
3	Propionitrilo	112	5.53E-5	1885

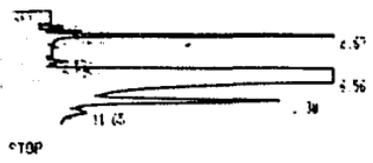
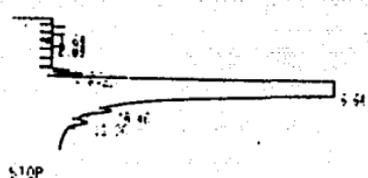
## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	22' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

LIST LIST  
 PEAK CAPACITY 1159  
 DOWM = 19.01  
 HT SP = 4.2  
 WID = 0.04  
 T-RSH = 2  
 CR REJ = 100

ESTANDAR

MUESTRA



RUN #	257	NOV/11/87	13:29:01	RUN #	344	NOV/11/87	02:41:30		
AREA%				AREA%					
RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
1.64	7542	BB	0.059	8.0490E-04	1.60	4926	PB	0.056	4.0414E-04
2.64	6712	PV	0.123	6.6295E-04	1.81	45861	BB	0.073	0.005
2.95	18497	VB	0.160	0.002	2.29	911870	PV	0.080	0.092
5.93	1476400	BW	0.222	0.158	2.67	126440	VH	0.122	0.013
6.27	2674500	VH	0.224	0.282	2.67	1.0443E+08	PSLH	0.201	10.483
6.64	9.2850E+08	PSH	1.785	99.092	5.53	90605	TJV	0.162	0.009
10.46	2025900	TSP	0.426	0.216	5.86	1448600	TVV	0.239	0.145
11.86	2325200	TPB	0.502	0.248	6.19	292700	PVB	0.208	0.029
					6.56	8.5192E+09	PSH	1.037	85.517
					10.38	3.4099E-07	TSP	0.461	3.423
					11.65	2826900	TVP	0.496	0.284
TOTAL AREA= 9.3701E+09				TOTAL AREA= 9.8619E+08					
CAL FACTOR= 1.0000E+00				CAL FACTOR= 1.0000E+00					

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL EFUENTE DEL DOMO  
 DE LA TORRE DE RECUPERACION DE ACETONITRILLO

## EXTRACCION DEL PLATO 1 DE LA TORRE DE RECUPERACION

PICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acetonitrilo	133	1.95E-4	12.
2	Acrilonitrilo	105	2.18E-5	15

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Gromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

## MUESTRA



STOP

RUN # 278                      NOV/11/87    08:24:09

## AREAX

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREAX
0.90	3117	PB	0.042	0.283
1.36	52331	PV	0.032	3.404
1.52	248060	VV	0.221	16.136
1.77	423730	VB	0.293	27.562
3.09	22181	SP	0.190	1.443
1--3.84	63522	PV	0.191	4.132
2--4.22	701120	VB	0.247	45.605
5.92	23295	SP	0.285	1.515

TOTAL AREA= 1537400

SCALE FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA EXTRACCION  
DEL PLATO 1 DE LA TORRE DE RECUPERACION  
DE ACRILONITRILO

## CORRIENTES DEL FONDO DE LA TORRE DE RECUPERACION

FICO	COMPONENTE	PPM EN EL ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acetonitrilo	133	1.95E-4	7.31
2	Acilonitrilo	105	2.18E-5	13.28

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Gromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Tan de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

## MUESTRA



RUN # 354 NOV/11/87 11:32:27

AREA%					
	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AMEAX
	0.28	16430	PV	0.239	1.014
	1.13	4068	PB	0.036	0.375
	1.30	8667	EP	0.166	0.535
	1.52	50357	D PB	0.019	3.108
	2.11	11732	VP	0.100	0.724
1--	2.41	37515	PB	0.108	2.315
2--	4.28	609580	PV	0.141	37.623
	4.55	159210	VB	0.159	9.832
	5.17	1358	D BB	0.016	0.084
	5.46	719220	BB	0.179	44.390

TOTAL AREA= 1620200

MUL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DEL FONDO DE LA  
TORRE DE RECUPERACION DE ACRILONITRILLO

CORRIENTE DEL DOMO DE LA TORRE FRACCIONADORA DE  
ACETONITRILO.

PICO	COMPONENTE	% EN EL ESTANDAR	FACTOR	% EN LA MUESTRA
1	ACETONA	19.77	1.55E-6	3.54
2	ACETONITRILO	25.35	4.39E-8	17.80
3	ACRILONITRILO	18.35	2.13E-6	12.54
4	ALCOHOL ALILICO	52.93	1.52E-6	2.18
5	PROPIONITRILO	12.71	8.16E-7	6.16

CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

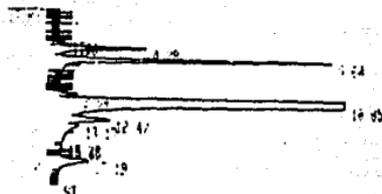
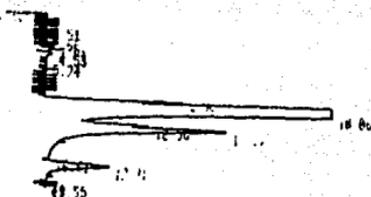
Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150°C
Temp. Detector	150°C
Temp. Inyector	150°C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	22' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

CONDUCTIV 1150

120 - 10.00  
 100 - 10.00  
 80 - 10.00  
 60 - 10.00  
 40 - 10.00  
 20 - 10.00  
 0 - 10.00

ESTANDAR

MUESTRA



RUN # 356 NOV/11/87 13:05:25

RUN # 243 NOV/11/87 01:48:03

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	1.51	912	D PV	0.520	1.4037E-04
	2.60	2792	PP	0.087	1.3049E-04
	3.81	41310	PB	0.172	0.004
	4.52	408100	BP	0.254	0.003
	5.74	49951	PV	0.244	0.009
1--	8.79	1.2699E+07	PH	0.229	1.955
2--	10.06	5.7711E+00	TSHP	1.110	88.828
3--	12.56	8583100	TVB	0.332	1.321
4--	12.97	3.4861E+07	TVB	0.008	5.366
	16.61	4652	TVV	0.048	7.1599E-04
5--	17.21	1.5562E+07	ZVV	0.634	2.395
	19.55	904	D VP	0.017	1.3914E-04

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	3.50	4957	BP	0.068	0.001
	3.70	317490	PB	0.167	0.069
	4.28	1.005E+07	BP	0.338	1.320
	5.60	3.0346E+07	PD	0.393	5.534
1--	9.64	2288200	VH	0.339	0.493
2--	10.05	4.0549E+08	TSHP	0.790	97.303
3--	12.47	5990100	TVB	0.431	1.208
4--	13.27	1435400	TVB	0.520	0.300
	15.33	2450	TVV	0.048	5.2749E-04
	15.39	3520	TVV	0.039	7.5829E-04
	15.65	124610	TVB	0.352	0.027
5--	17.19	7554500	ZV	0.682	1.627

TOTAL AREA= 6.4973E+08  
 IAL FACTOR= 1.0000E+00

TOTAL AREA= 4.6447E+08  
 IAL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA CORRIENTE DEL DOMO  
 DE LA TORRE FRACCIONADORA DE ACETONITRILIO

CONRIENTE DEL FONDO DE LA FRACCIONADORA DE  
ACETONITRILLO.

PICO	COMPONENTE	k EN EL ESTANDAR	FACTOR	k EN LA MUESTRA
1	Acetonitrilo	3.81	3.17E-7	7.54
2	Acilonitrilo	4.19	6.59E-7	0

CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRARO

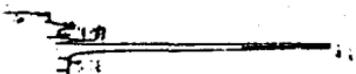
Cromatografo Hewlett Packard modelo 5710A  
 Detector De flama de ionización  
 Integrador Hewlett Packard modelo 3390A  
 Temp. Horno 150°C  
 Temp. Detector 150°C  
 Temp. Inyector 150°C  
 Vol. de muestra 1 microlitro  
 Gas de arrastre Nitrógeno  
 Columna 15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

LIST  
 NOV 11 1987 11:50

1.50 = 10.02  
 RT 2 = 5  
 RT 3 = 0.2  
 T. MD = 8.04  
 H. MS = 2  
 R. PEJ = 10%

ESTANDAR

MUESTRA



110P



RUN # 289 NOV/11/87 13:04:23

RUN # 285 NOV/11/87 12:16:31

AREA

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
1.42	72754	PV	0.080	0.374
1.59	381260	VV	0.270	1.548
1.87	201700	VB	0.299	1.551
1.32	106550	PP	0.240	2.100
1.97	1.2011E+07	PV	0.211	61.732
2.00	6359400	VB	0.252	32.694
5.58	2172	VV	0.034	0.011

AREA

RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
0.82	1737	BV	0.042	0.007
0.93	3436	VB	0.044	0.014
1.41	22418	PV	0.026	0.098
1.52	386660	VV	0.156	1.525
1.84	1125600	VB	0.195	4.441
1.93	2.3809E+07	PB	0.212	93.925

TOTAL AREA= 1.9457E+07  
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

TOTAL AREA= 2.5349E+07  
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS GROMATOGRAFICO DE LA CORRIENTE DEL FONDO  
 DE LA FRACCIONADORA DE ACETONITRILLO

ESTA TESIS NO DEBE  
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

## CORRIENTE DEL NUDO DE LA MUESTRA DE RESPUNTE-SECADORA

PICO	COMPONENTE	% EN EL ESTANDAR	FACTOR	% EN LA MUESTRA
1	Acido Cianhídrico			98.24
2	Acrilonitrilo	0.7	9.67E-9	1.76

En este análisis se determinará el % de HCN, el cual se hace por diferencia con el acrilonitrilo.

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRÁFO

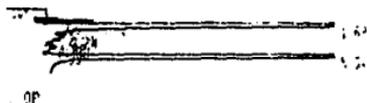
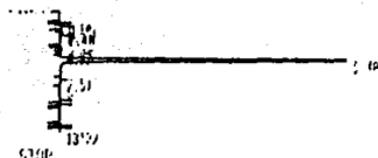
Cromatógrafo	Hewlett Packard modelo 5710A
Detector	De flama de ionización
Integrador	Hewlett Packard modelo 3390A
Temp. Horno	150 <sup>o</sup> C
Temp. Detector	150 <sup>o</sup> C
Temp. Inyector	150 <sup>o</sup> C
Vol. de muestra	1 microlitro
Gas de arrastre	Nitrógeno
Columna	15' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

LI-1  
CAPACITY: 1159

10.04  
8.2  
8.44  
2  
100

ESTANDAR

MUESTRA



RUN #	261	NOV/06/87	09:16:30
AREA#			
RT	AREA	TYPE	AR/HT
1.14	3362	BB	0.038
1.53	67162	PB	0.041
2.11	41752	BV	0.113
2.40	96787	VB	0.104
4.25	110320	BV	0.150
4.52	12884	VP	0.152
1- 5.40	7.2325E+07	SPR	0.192
7.51	14706	TBB	0.222
			99.523

TOTAL AREA= 7.2672E+07  
MUL FACTOR= 1.0000E+00

RUN #	263	NOV/06/87	10:22:08
AREA#			
RT	AREA	TYPE	AR/HT
1.15	152870	PB	0.034
1.33	651050	PB	0.035
1.56	24190	PV	0.032
1.62	683070	VB	0.035
1- 1.69	2.3138E+08	TSIH	0.445
2.91	30522	TSV	0.138
3.24	825830	TVD	0.145
4.08	72275	TSV	0.137
4.38	355810	TVP	0.153
6.99	12987	TSP	0.137
2- 5.34	1.8209E+08	TSIH	0.350
			43.742

TOTAL AREA= 4.1629E+08  
MUL FACTOR= 1.0000E+00

ANALISIS CRONATOGRAFICO DE LA CORRIENTE DEL DOMO  
D LA TORRE DE DESPUNTE-RECADORA

## ANALISIS DEL PRODUCTO FINAL

PICO	COMPONENTE	PPM EN ML ESTANDAR	FACTOR	PPM EN LA MUESTRA
1	Acetona	112.4	8.32E-5	44
2	Acetonitrilo	237.3	1.17E-4	20
3	Propionitrilo	112.4	5.30E-5	77

## CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

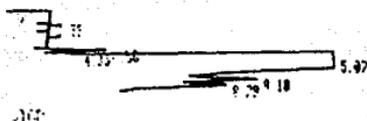
Cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5710A  
 Detector De flama de ionización  
 Integrador Hewlett Packard modelo 3390A  
 Temp. del Horno 150°C  
 Temp. del Detec. 150°C  
 Temp. del Inyec. 150°C  
 Vol. de muestra 1 microlitro  
 Gas de arrastre Nitrógeno  
 Columna 18' X 1/4" de acero inoxidable, empacada con porapak PS.

LIST  
PRECISION 1150

SCALE = 10-0.1  
 DIST = 5  
 WIDTH = 0.2  
 HEIGHT = 9.04  
 PAGES = 2  
 P. NO. = 100

ESTANDAR

MUESTRA



RUN # 099 NOV/11/87 15:23:43 RUN # 253 NOV/10/87 22:27:02

AREAS

RT	AREA	TYPE	AR/ITZ	AREAS
1.41	3270	PB	0.054	0.002
2.23	1493	PV	0.060	0.002
3.37	11087	VB	0.100	0.006
1-4.58	1351200	AV	0.174	0.703
7-4.92	2035000	VI	0.139	1.058
5.07	1.85692E+08	ISHB	0.196	96.657
1-8.18	2190700	AV	0.156	1.140
8.81	328660	I VI	0.221	0.131

AREAS

RT	AREA	TYPE	AR/ITZ	AREAS
1.39	2775	VB	0.051	4.2399E-04
1-4.58	531520	BV	0.178	0.081
7-4.92	176470	VI	0.110	0.027
5.07	6.5072E+08	ISHB	1.252	99.423
1-8.18	1462800	ZBV	0.379	0.224
8.79	1600500	ZVP	0.424	0.245

TOTAL AREA= 1.9211E+00  
 TOTAL PERIM= 1.0000E+00

TOTAL AREA= 6.5449E+08  
 TOTAL PERIM= 1.0000E+00

ANALISIS GEOGRAFICO DEL PRODUCTO FINAL

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

De lo desarrollado en este trabajo y considerandolo desde un punto de vista comparativo, con los métodos de análisis tradicionales, se concluye lo siguiente:

## SECCION DE REACCION

## Alimentación al reactor.

La determinación de la calidad del propileno por medio de su punto de ebullición,  $-53^{\circ}\text{C}$ , resulta un tanto complicada ya que un error en la lectura del termómetro nos trae como consecuencia una imprecisión en la pureza de la muestra. Esto no ocurre en la cromatografía de gases, ya que los resultados quedan impresos en el cromatograma, por lo que el resultado en la prueba es fácil de observarse.

Para este análisis se usa un cromatógrafo con detector de conductividad térmica, que aunque es un detector de sensibilidad moderada los resultados son confiables.

## Efluente del reactor(muestra gaseosa)

Una alternativa para la determinación de oxígeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono es el método Orsat., por dicho método se requiere una minuciosa manipulación y un tiempo para cada análisis de aproximadamente 30 minutos, además si no se tiene el cuidado y la práctica necesarias puede haber problemas de contaminación de las soluciones absorbedoras. Existe también el inconveniente de que después de un determinado número de análisis las soluciones se agotan.

Por el método cromatográfico el tiempo necesario para cada análisis es de aproximadamente 6 minutos, con la ventaja de que en la misma corrida se determina también el propano y-

propileno, sin que para el análisis se necesite mucha experiencia, ya que antes de efectuar la prueba de la muestra gaseosa se corre un estándar de concentración conocida para compararlo con respecto a la muestra. También para ésta muestra se usa un cromatógrafo con detector de conductividad térmica.

#### Efluente del reactor (muestra líquida)

Por lo que respecta al análisis de ésta muestra, la cantidad de cada uno de los componentes presentes en ella se hace por medio de un cromatógrafo con detector de ionización de flama, que tiene gran sensibilidad, ya que para la determinación de los componentes de dicha muestra se requiere mayor precisión en los resultados.

Para analizar ésta muestra se utiliza la cromatografía de gases, ya que como es sabido, de antemano conocemos los constituyentes presentes en ella. Por lo que primeramente corriendo un estándar con los componentes que se esperan en la muestra y determinando para cada uno de ellos su tiempo de retención, podemos analizar cualitativa y cuantitativamente cada pico que se registra en el cromatógrama. Todo este análisis se realiza en una sola prueba, lo que no sucedería con otros métodos, tales como el colorimétrico o por medio de espectrofotometría, que llevaría más tiempo para analizar cada compuesto de interés.

#### SECCION DE EXTRACCION Y PURIFICACION

El análisis de estas muestras se hacen en cromatógrafos con detector de flama de ionización, al igual que la muestra líquida del efluente del reactor, todos éstos análisis se realizan con el fin de verificar que cada una de las torres de que consta el proceso esten operando bajo las condiciones correctas para cumplir con el proposito de cada una de ellas.

Todas éstas muestras se comparan con un estandar para -  
cuantificar cada compuesto presente en las diferentes mues --  
tras.

Debido a la rapidez con la que se obtienen los resulta -  
dos por el método cromatográfico es preferible su empleo, por  
que el tiempo para corregir un desequilibrio o tomar una de--  
sición a expensas de los resultados es de mucho valor.

Otra de las ventajas de la cromatografía de gases es su  
versatilidad, ya que en el mismo aparato es posible analizar  
varias corrientes del proceso, diferente al rutinario, si se  
procura unicamente la columna adecuada.

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

En el control del proceso nos apoyamos en otros métodos,  
como el colorimétrico para la determinación de la acroleína,  
ya que éste compuesto emerge junto con la acetona de la colum  
na cromatográfica, por lo que su determinación se tiene que -  
hacer por otro método, también utilizamos titulaciones volumé  
tricas para la determinación de ácido cianhídrico, en muestras  
acuosas, ya que aunque éste compuesto es cromatográfico, es -  
difícil preparar estándares debido a su alta toxicidad; y pa  
ra la determinación de la relación amoniaco/propieno que se  
alimenta al reactor, también se usa la valoración volumétrica.

Por lo expuesto anteriormente, hacen de la cromatografía  
de gases una técnica que justifica éste trabajo realizado so  
bre la materia.

## BIBLIOGRAFIA

## METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS

Hobart H. Willard; Lynne L. Merrit, Jr; John A. Dean

Traducción al español por:

Antonio Eroles, Ph. D.

C. E. C. S. A.

Quinta Edición

1982.

## ANALISIS INSTRUMENTAL

Douglas A. Skoog; D. M. West.

Traducción de la primera Edición en Inglés, 1971, por;

Mario Calgagno

Cía Interamericana

Segunda Edición en Español

1984.

## LA PRACTICA DE LA CROMATOGRAPIA DE GASES

F. W. Rowland

Hewlett Packard

1979

## COLUMN SUPPORT MATERIALS FOR USE IN GAS CHROMATOGRAPHY

D. M. Ottenstein

Journal of Gas Chromatography

Volúmen I

1963; pp 53-57

**A COMPARISON OF THE CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES OF POROUS POLY  
MERS.**

S. B. Dave

Journal of Chromatographic Science

Volume 7

1969; pp 2035-2037

**COMPARISON OF SUPPORT DEACTIVATION IN GAS CHROMATOGRAPHY**

D. K. Ottmstein

Journal of Gas Chromatography

Volume 6

1968; pp129

**MICRO PORE STRUCTURE OF POROUS POLYMER COLUMNS**

Johnson, Julián D., and Barral, Edward M.

Journal Chromatography

Volume 31

1967; pp 547-550

**HOWARD PURVEL., GAS CHROMATOGRAPHY**

John Wiley and Sons.

Inc. New York

1962

**THE HYPOTHETICAL PERFECT GAS PERTURBATION AND THE DETERMINATION  
OF THE VOLUME OF THE ABSORBED PHASE IN GAS-SOLID CHROMATOGRAP  
HIC COLUMNS.**

S. Masukawa and Riki Kobayashi

Journal of Gas Chromatography

Volume 6

1968; pp 1425-1427

**SYMPOSIUM ON GAS CHROMATOGRAPHY**

Durrett, L. R. Dyretsky, I. Sitomas

National and Chem. Soc. Meeting St. Louis

1951

**MANUAL DE OPERACION PARA EL INTEGRADOR HEWLETT PACKARD**

Modelo 3390 A

Hewlett Packard