

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

INGENIERÍA QUÍMICA

**“IMPLEMENTACIÓN DEL ANÁLISIS
QUÍMICO DEL ETILENO EN EL
LABORATORIO DE ITS / CALEB BRETT”**

Memoria de Residencia Profesional

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ISRAEL RAYO VELÁZQUEZ

MINATITLÁN VER. FEBRERO 2003

INDICE

CONTENIDO	PAG.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	3
ASPECTOS GENERALES DE LA EMPRESA	
1.1 ANTECEDENTES	4
1.2 UBICACIÓN FISICA	5
1.2.1 ubicación general y especifica de la empresa	5
1.3 ORGANIGRAMA	6
1.4 DESCRIPCION DE LA EMPRESA	7
1.4.1 Descripción	7
1.4.2 Código de ética profesional	8
1.4.3 Responsabilidad	10
1.4.4 Seguridad e higiene	10
1.5 GIRO DE LA EMPRESA	11
1.5.1 Servicios	12
1.6 POLITICA DE CALIDAD	13
 CAPITULO II	 14
MARCO TEORICO	
2.1 CARACTERISTICAS DEL ETILENO	15
2.1.1 Obtención del etileno	15
2.1.2 Productos derivados del etileno	17
2.2 CROMATOGRAFIA	18
2.2.1 Definición	18
2.2.2 Clasificación de la cromatografia	18
2.2.3 Conceptos	19
2.3 DESCRIPCION FISICA DE UN CROMATOGRAFO	21
2.3.1 Puerto de inyección	21

2.3.2 Horno	22
2.3.3 Columnas	22
2.3.4 Detector	23
2.4 REQUERIMIENTOS DE INSTALACION DE UN CROMATOGRAFO	25
2.4.1 Consideraciones ambientales	25
2.4.2 Consideracion de voltaje de alimentación	25
2.4.3 Consideraciones en cuanto a gases	26
CAPITULO III DESARROLLO DE LOS METODOS DE ANALISIS	27
3.3 METODO ASTM D – 2504	28
3.1.1 Alcance	28
3.1.2 Referencia documental	28
3.1.3 Otra norma	29
3.4 DESARROLLO DE LAS TECNICAS DE ANALISIS	37
3.2.1 Niveles maximos permitidos	38
3.2.2 Inyeccion	38
3.2.3 Tiempos de retencion	39
3.2.4 Rampas de temperatura	39
CAPITULO IV ESTRUCTURACION DEL METODO PROPUESTO	41
4.1 INTRODUCCION	42
4.1.1 Equipos y accesorios	42

4.2 TOMA DE MUESTRA	47
4.2.1 Alcance	47
4.2.2 Documentos de referencia	48
4.2.3 Responsabilidades	48
4.3 PROCEDIMIENTO DE ANALISIS	52
4.4 RESULTADOS OBTENIDOS	55
ANALISIS DE RESULTADOS	64
 CONCLUSIONES	 65
 BIBLIOGRAFIAS	 66

INTRODUCCIÓN

La industria petroquímica en la actualidad tiene la virtud de generar actividad económica y empleos, debido a la diversidad de productos que ofrece y a su capacidad para convertirse en el primer eslabón de una cadena productiva importante. Un ejemplo de ello lo constituye el etileno, insumo que sirve para fabricar resinas plásticas como el polietileno, que es a su vez la base de la manufactura de plásticos para elaborar una enorme gama de productos fundamentales y necesarios en la vida diaria.

En el sur del estado de Veracruz se encuentran instalados los principales complejos petroquímicos de PEMEX , quienes en forma conjunta con las empresas privadas producen más del 80% de los productos petroquímicos del país, los cuales se destinan a los mercados nacionales e internacionales; esto hace que sea necesario realizar un análisis químico de los productos para mantener un estricto control de calidad de éstos.

La información formulada en este manual es básica para el tema relacionado con el análisis químico del etileno ya que contiene los conceptos básicos para la determinación de impurezas contenidas en el mismo, mostrando con un nivel intermedio de profundidad los principios y aplicaciones del método del análisis químico del etileno, orientado a la búsqueda de respuestas satisfactorias con respecto a la constitución de una muestra de etileno enviada al laboratorio de ITS / Caleb Brett. Al realizar un método que cubra la determinación de impurezas contenidas en el etileno se tienen los siguientes problemas:

- a) Obtener una muestra que sea representativa del producto.
- b) Problemas técnicos para la elección y condición de operación del equipo adecuado.

- c) Elaborar un cromatograma con la exactitud requerida por las normas de calidad.

Durante el desarrollo del presente trabajo existieron limitaciones tales como:

- a) Que debido al alto costo de la muestra estándar de la marca MECER MG. Industries. No se puede estar inyectando esta continuamente para calibrar el equipo.
- b) La principal es que este método cubre únicamente la verificación de calidad de muestras de etileno, no siendo aplicable a otros gases derivados de los hidrocarburos.

Este trabajo cumple fundamentalmente dos aspectos; El teórico, comprendido en los capítulos I, II y el de aplicación práctica comprendido en los capítulos III, IV y V

En el capítulo I se introduce información pertinente al laboratorio de ITS / Caleb Brett, su estructura organizacional, antecedentes y en general toda la información relacionada con el laboratorio. En el capítulo II se mencionan los términos y definiciones mas empleados relacionados con el análisis químico del etileno, mediante métodos cromatográficos, es decir; conceptos, descripción y requerimientos de instalación de un cromatógrafo de gases.

En los capítulos III, IV y V se detalla un estudio general a nivel práctico de la metodología seguida para el desarrollo del análisis del etileno. La metodología consiste en una serie de pasos para la selección del equipo y accesorios adecuados en la instalación de un cromatógrafo de gases, además se menciona el proceso correcto de hacer un muestreo de gases, de donde se obtendrá una muestra representativa para hacer el análisis, hasta la obtención de resultados favorables.

CAPITULO I

ASPECTOS GENERALES DE LA EMPRESA

1.1 ANTECEDENTES

La empresa Caleb Brett, fue fundada en Inglaterra en 1880 por el señor Caleb Brett, con el objeto de apoyar y respaldar las actividades de calidad y cantidad, fundamentalmente dirigidas al comercio y a las garantías que éste necesita para verificar que el producto enajenado, vendido o adquirido se apegue a las características y especificaciones determinadas y aceptadas por ambas partes.

Caleb Brett forma parte del grupo Intertek Testing Services (ITS), líder en servicios de inspección y pruebas a nivel mundial.

El término Intertek no tiene traducción al español debido a que se refiere a un término técnico.

Caleb Brett inicia sus operaciones en México en 1978, habiéndose constituido bajo la razón social de Peritajes Internacionales, S.A. de C.V. el 20 de septiembre de 1984 se denomina Caleb Brett de México S.A. de C.V.; y el 21 de julio de 1994 se fusiona tomando la razón social de Inchcape Testing Services de México, S.A. de C.V. y a partir del 17 de abril de 1997 toma su actual razón social: INTERTEK TESTING SERVICES DE MÉXICO, S.A. DE C.V.

FILOSOFIA

La filosofía de la empresa para el desarrollo de servicios es “ **cada producto será atendido como si fuese mío** “misma que sigue en aplicación hasta hoy en día.

OBJETIVOS DE LA EMPRESA

Los objetivos fundamentales que persigue la empresa son básicamente tres:

- 1) Ser líder en servicios independientes de pruebas, inspección y certificación a nivel mundial.
- 2) Ser la primer elección de los clientes que demandan las normas más altas de calidad y servicios.
- 3) Ser el equipo de profesionales más capacitado e innovador en la industria.

1.2 UBICACIÓN FÍSICA

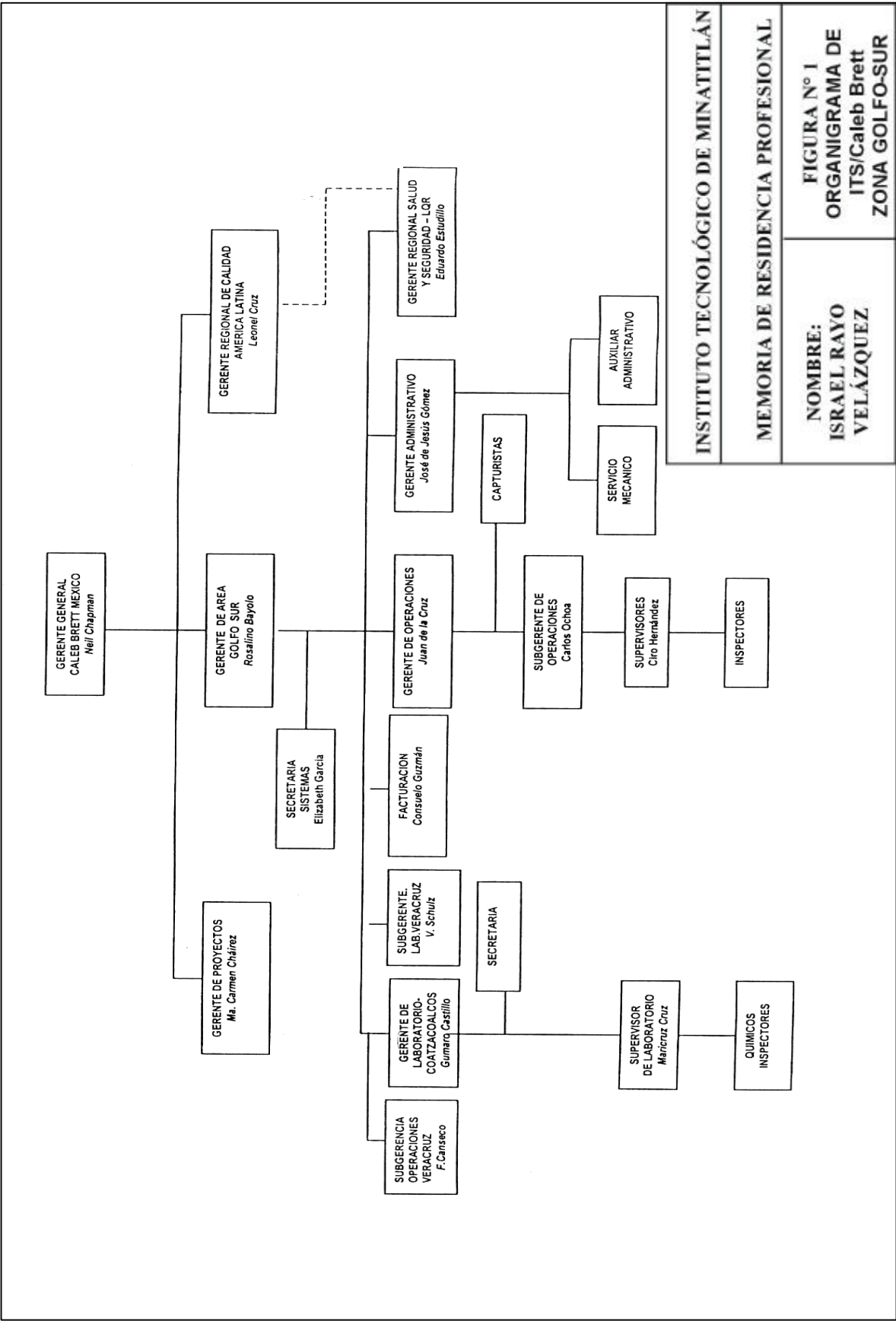
ITS/Caleb Brett ha establecido la ubicación de sus laboratorios geográficamente estratégicas de tal manera de atender necesidades locales requeridas por la industria.

1.2.1 UBICACIÓN GENERAL Y ESPECÍFICA DE LA EMPRESA

Servicios Técnicos y de laboratorio, ITS de México / Caleb Brett, cuenta con 9 laboratorios de pruebas en la república mexicana; ubicados, 1 en Coatzacoalcos, Ver. En donde se analizan productos como: crudo, gases, petroquímicos, petrolíferos, productos del petróleo, químicos, fertilizantes; 1 en Veracruz, Ver. , En donde se analizan productos como: fermentaciones, aceites y grasas vegetales y animales, análisis químicos de semillas, cítricos y frutas tropicales, análisis a parafinas, y productos petroquímicos principalmente; 1 en Tampíco, Tamps., En donde se analizan asfaltos, productos petroquímicos en general; y aceites lubricantes; y 6 más en Frontera Norte, en donde se analizan gas, LPG, gasolina y gasavión.

1.3 ORGANIGRAMA:

El organigrama de la empresa se muestra en la figura N° 1



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN	
MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL	
NOMBRE: ISRAEL RAYO VELÁZQUEZ	FIGURA N° 1 ORGANIGRAMA DE ITS/Caleb Brett ZONA GOLFO-SUR

1.4 DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA

1.4.1 Descripción :

Intertek Testing Services / Caleb Brett, es una organización independiente de servicios de inspección y pruebas con el objeto de apoyar y respaldar las actividades de control de calidad, fundamentalmente dirigidas al comercio y las garantías que este necesita para verificar que el producto enajenado, vendido o adquirido se apegue a las características y especificaciones determinadas y aceptadas por ambas partes.

ITS / Caleb Brett mantiene absoluta independencia en sus actividades operacionales.

La imparcialidad y profesionalismo son observados, mantenidos y reconocidos por todo el personal de todos los niveles de ITS.

ITS / Caleb Brett para América Latina (México, América Central, América del Sur costa Pacífico) está dirigida por el director general, quien reporta directamente al presidente para América.

ITS / Caleb Brett a nivel internacional es miembro de las siguientes instituciones:

AAAS (American Association for the Advancement of Science)

AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials)

ACS (American Chemical Society)

AIC (American Institute of Chemists)

API (American Petroleum Institute)

ASQC (American Society for Quality Control)

ASTM (American Society for Testing and Materials)

IFIA (Internacional Federation of Inspection Agencies)

IP (Institute of Petroleum)

FOSFA (Federation of Oils, Seeds and Fats Association Limited)

GAFTA (Grain and Feed Trade Association)

SHRP (Strategic Highway Research Program

ITS / Caleb Brett, mantiene relación con las entidades de acreditación y/o aprobación nacionales correspondientes, por lo que a manera de referencia citaremos los siguientes:

EMA / México

INDECOPI / Perú

ICONTEC / Colombia

INN / Chile

1.4.2 Código de ética profesional:

ITS / Caleb Brett opera a través de su gente y son ellos quienes llevan la responsabilidad de su buen nombre. ITS espera que sus empleados no cumplan meramente con la ley, sino que se conduzcan así mismos de tal manera que aseguren la reputación de la compañía y el cumplimiento en todo momento de altas normas, mismas que se mencionan a continuación:

Conflicto de intereses.- Es del interés del empleado y de la compañía que los empleados no se coloquen en una posición por medio de la cual podrían ser sujetos a crítica por haber actuado de tal manera que los beneficios deriven en forma personal por acción de un grupo de la empresa.

Manejo de información.- La información privada o confidencial que un empleado obtiene en el curso de su empleo no debe ser revelado a personas fuera del

grupo, ni usarse en beneficio propio o para beneficio de otros. La información recibida en confianza con relación a otras organizaciones debe respetarse.

Así, cuando la información es proporcionada sobre una base confidencial para evaluar una adquisición u otra oportunidad de negocio, esa información no puede usarse para ningún otro propósito.

Responsabilidad.- Toda persona que ejecute actividades directamente relacionadas con los servicios de la empresa, debe conocer y cumplir con todos los procedimientos e instrucciones establecidas por el cliente o por la empresa para tal fin. Para cumplir con el objetivo de cada servicio debe presentarse un reporte por escrito con los resultados del mismo.

Independencia.- Todo personal en el desempeño de sus actividades, debe mantener absoluta autonomía e independencia respecto al cliente (interno / externo) o de quién haya solicitado el trabajo / servicio, con el objeto de asegurar la imparcialidad en la prestación del mismo. Esta independencia descansa principalmente en la ausencia de conflictos con el objeto de que los resultados emitidos se ajusten a la realidad de cada caso.

Confidencialidad.- La salvaguarda de toda la información obtenida para la ejecución de los análisis o de las pruebas es una obligación fundamental que debe ser estrictamente observada al igual que los mismos resultados emitidos. Tal información no debe ser comunicada bajo ningún concepto a terceras personas.

Conducta y Actitud.- La conducta del personal de laboratorio contempla lo siguiente:

- A. La necesidad de una total honestidad e integridad en el desarrollo de los servicios del laboratorio, así como en la emisión de resultados. Queda estrictamente prohibido recibir regalos o favores de parte de los clientes, excepto aquellos que pudieran ser de carácter general o promocionales.

- B. El respeto a la confidencialidad de la información.
- C. El respeto y apego a las reglas e instrucciones del cliente que haya solicitado el servicio.
- D. El personal, mientras porte el uniforme de la empresa o se desplace en unidades móviles de la misma, debe asumir una actitud responsable, evitando desvirtuar el buen prestigio de la empresa, lo que implica, no ingerir bebidas alcohólicas ni cualquier estimulante mientras desarrollen actividades a nombre de la empresa o porten el uniforme de la misma.
- E. Sin importar la actividad que se desarrolle, toda persona debe cuidar su pulcritud (limpieza, aseo personal, compostura, seriedad, etc. .
- F. Toda persona debe mantener una actitud positiva y profesional durante el desarrollo del servicio, evitando actitudes de prepotencia, así como el mal uso de la posición en que nos colocamos como empresa de inspección, pruebas y certificación.

1.4.3 Responsabilidad:

Cada laboratorio de ITS / Caleb Brett cuenta con una estructura organizacional propia que le permite mantener la capacidad de ejecutar satisfactoriamente sus funciones con total imparcialidad y libre de cualquier presión externa en la emisión de resultados de análisis.

1.4.4 Seguridad e Higiene :

Toda la información relacionada con pruebas, inspección u otras formas de servicios, así como asuntos internos de ITS / Caleb Brett tales como operación, finanzas, etc., son estrictamente confidenciales. El personal debe adoptar las medidas adecuadas para asegurar una custodia segura de dicha información confidencial en su posesión , y dicha información no deberá ser revelada o desplegada bajo ninguna circunstancia ni de ninguna otra forma.

Las áreas aparte de recepción están clasificadas como áreas restringidas y la entrada estará limitada solamente al personal de ITS / Caleb Brett. Todo el personal de ITS / Caleb Brett deberá usar una bata cuando entre a estas áreas a fin de mantener el reglamento de seguridad.

Las juntas o discusiones con clientes deberán desarrollarse en el área de recepción de la oficina, sala de juntas. Cuando sea necesario, el personal correspondiente podrá aprobar la admisión de clientes y realizar juntas o discusiones en el área de laboratorio o área de oficinas. Sin embargo, dichos clientes deberán portar una identificación como visitantes y deberán acompañarse por personal de ITS / Caleb Brett.

El personal no podrá retirar ningún documento, muestra, equipo o cualquier propiedad de ITS / Caleb Brett a menos que exista una aprobación previa del gerente correspondiente. Sin la autorización previa por parte del cliente no podrán transmitirse resultados de prueba vía fax o medios electrónicos.

1.5 GIRO DE LA EMPRESA

ITS / Caleb Brett, en general proporciona los servicios de pruebas que a continuación se describen, sin embargo cada laboratorio dependiendo a la infraestructura establecida y capacidad instalada, puede abarcar más de un campo :

Hidrocarburos

Químicos

Granos y Semillas

Ambientales

Las pruebas son realizadas de acuerdo a normas, métodos o especificaciones establecidas por la industria, por los gobiernos y/o por los clientes.

Hasta antes del 21 de julio de 1994, el objetivo básico de la empresa se encontraba orientado hacia las actividades de inspección y pruebas específicamente de productos químicos, petroquímicos y petrolíferos, productos a granel y productos agrícolas; en parte servicios industriales en general y de sistemas de calidad. Ahora bajo la razón social de Intertek Testing Services se han ampliado la gama de servicios:

1.5.1 Servicios :

Servicios de inspección de crudo (carga y descarga)

Servicios de inspección de derivados de petróleo, químicos, petroquímicos y gases.

Supervisión de cargamentos y transporte, verificación de cantidad, calidad y análisis y actividades asociadas.

Servicios de inspección agrícola y de carga en general

Servicios técnicos marinos.

Servicios técnicos de inspección y calibración de tanques de almacenamiento.

Servicios de inspección de minerales.

Inspección de pipas.

Servicios a la industria en general (comprendiendo servicios interdisciplinarios), tales como:

Avalúos de bienes muebles e inmuebles (plantas industriales, barcos, construcciones civiles etc.).

Servicios de evaluación y mejoramiento ambiental, monitoreo de la contaminación.

Servicios de evaluación de precios

Servicios de ingeniería en construcción, industrial, portuaria, etc.

Servicios de inspección de daños y avalúos industriales.

Auditorias de sistemas de calidad.

Certificación de sistemas de calidad de acuerdo a estándares internacionales ISO 9000/14000.

Capacitación en gestión de la calidad .

Evaluación de sistemas de calidad y de producto.

Mejoramiento de planes de producción.

ITS/CB-México cuenta con uno de los laboratorios mas grandes de México en materia ambiental, está ubicado en la ciudad de México y cuenta con la más avanzada tecnología, los principales servicios que ofrece son:

Muestreo y análisis de aguas residuales, agua potable, suelo, desechos industriales, residuos peligrosos, emisiones atmosféricas e higiene industrial.

Determinaciones de compuestos inorgánicos, metales pesados, pesticidas, herbicidas, hidrocarburos, aromáticos, polinucleares, fenoles, compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos derivados y otros compuestos orgánicos.

Realización de análisis a vía húmeda (química general).

Microbiología.

Con una influencia geográfica nacional e internacional, esto es posible a través de la red de los centros de operación de ITS establecidos en los principales puertos de carga y descarga, tanto de México como del mundo.

1.6 POLÍTICA DE CALIDAD

En Intertek Testing Services , se considera que proveer servicios de calidad, trae consigo prosperidad, por lo tanto, la empresa se compromete a proveer a los clientes servicios que satisfagan o excedan sus requerimientos y expectativas a tiempo en la primera vez y todo el tiempo; dichos servicios serán provistos de manera legal, segura, ética profesional y mediante un proceso de mejora continua que permita a los clientes lograr una ventaja competitiva.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 CARACTERÍSTICAS DEL ETILENO :

El etileno es en la actualidad, ponderalmente una de las sustancias fundamentales más importantes de la química orgánica ya que es el producto básico de partida para alrededor de un 30 % de todos los productos petroquímicos. Cuenta con las siguientes propiedades; Gas incoloro con aroma y sabor dulce, punto de congelación de $-169\text{ }^{\circ}\text{C}$, ligeramente soluble en agua, alcohol y etil éter. Gas asfixiante. Altamente flamable y explosivo, Su fórmula química es C_2H_4 .

2.1.1 Obtención del etileno :

El etileno es una sustancia muy importante por que se utiliza en grandes cantidades en la manufactura de polímeros orgánicos y en la preparación de muchos otros compuestos orgánicos. El etileno se prepara industrialmente por el proceso de craqueo, es decir, la descomposición térmica de un hidrocarburo superior en moléculas más pequeñas. Cuando el etano se calienta alrededor de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, se produce la siguiente reacción:



En la figura N° 2 se presenta el diagrama de flujo para la producción de etileno

2.1.2 Productos derivados del etileno :

Los monómeros de los polímeros de adición normalmente contienen uno o más dobles enlaces, el monómero más sencillo de este grupo es el etileno. Cuando el etileno se calienta a $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ a una presión de 1000 a 3000 atms. En presencia de un catalizador, se pueden formar polímeros con masas molares de hasta varios millones. En la tabla N° 1 se muestran los productos derivados del etileno.

Tabla N°1 Productos derivados del etileno que se polimerizan por adición

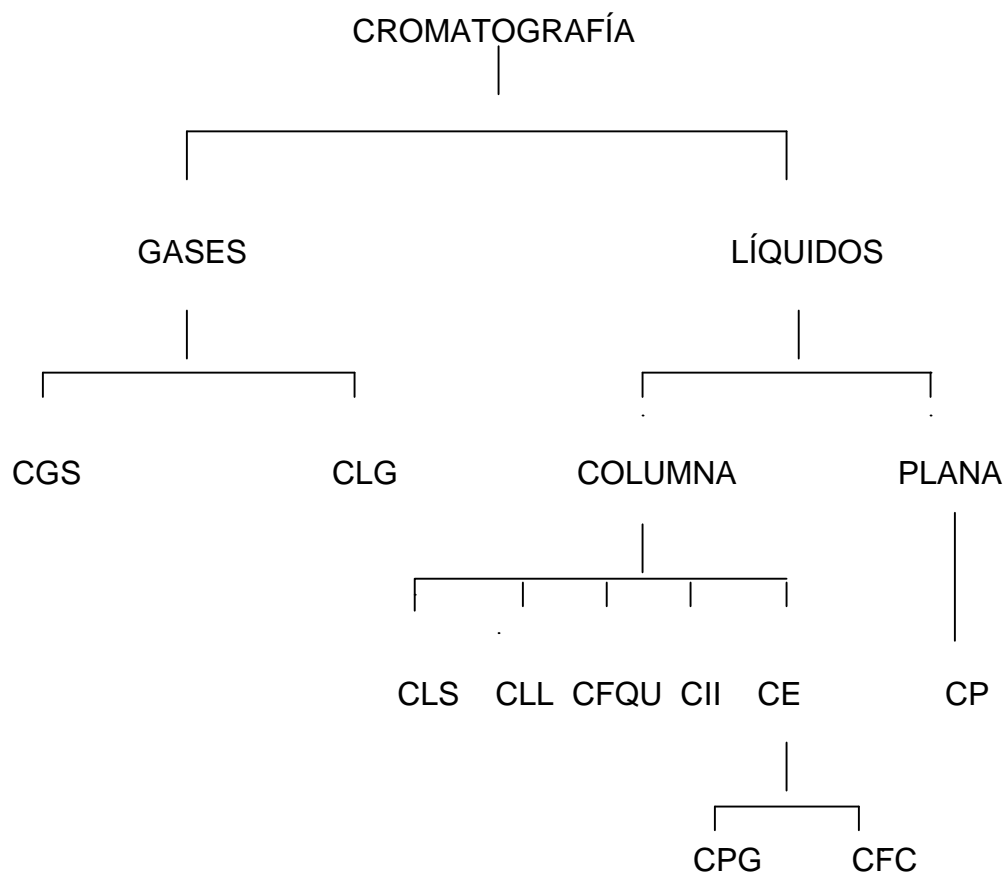
Nombre común del monómero	Nombre del polímero	Usos
Etileno	polietileno	Botellas para exprimir Bolsas, películas, Juguetes, aislantes Eléctricos
Propileno	polipropileno	Botellas, películas, Alfombras para exteriores e interiores
Cloruro de vinilo	policloruro de vinilo	recubrimientos de Pisos, impermeables
Acrilonitrilo	poliacrinolitrilo	alfombras, telas.
Estireno	poliestireno	enfriadores de Alimentos y bebidas, Aislantes para construcción
Acetato de vinilo	poliacetato de vinilo	pintura de látex Adhesivos.
Metil metacrilato	polimetacrilato de metilo	objetos transparentes de alta calidad, Lentes de contacto.
Tetrafluoroetileno	Politetrafluoroetileno	Empaques, aislantes, Cojinetes, recubrimientos de sartenes.

2.2 CROMATOGRAFÍA

2.2.1 Definición :

La cromatografía de gases es una técnica analítica utilizada en la separación, identificación y cuantificación de los componentes de una muestra, dicha técnica se fundamenta en la diferencia de velocidades de migración de los componentes de la muestra a analizar, al ser transportada por una fase móvil a través de una fase estacionaria. La fase móvil que se utiliza es un gas acarreador que bajo presión mueve la muestra (previamente vaporizada en el puerto de inyección) a través de una fase estacionaria que absorbe, disuelve o reacciona químicamente con los compuestos que conforman la muestra.

2.2.2 Clasificación de la cromatografía :



CGS	Cromatografía gas-sólido
CGL	Cromatografía gas-líquido
CLL	Cromatografía líquido-sólido
CLS	Cromatografía líquido-líquido
CFQU	Cromatografía fase química unida
CII	Cromatografía intercambio iónico
CE	Cromatografía de exclusión
CPG	Cromatografía de permeabilidad en gel
CFC	Cromatografía en capa fina
CP	Cromatografía en papel

2.2.3 Conceptos:

Tiempo de retención .- Tiempo que transcurre desde la inyección de la muestra hasta el punto máximo del pico correspondiente a determinado componente de la muestra.

Tiempo de retención corregido .- Equivale al tiempo de retención menos el tiempo necesario para el pico de aire.

Pico de aire o tiempo muerto .- Tiempo que tarda un compuesto que no es retenido por la columna, desde su punto de inyección hasta su paso por el detector.

Flujo .- El flujo volumétrico del gas de arrastre medido a la temperatura de la columna y a la presión de salida.

Línea base.- Es la línea dibujada por el registrador en ausencia de muestra.

Gas acarreador .- El gas de arrastre debe conducir la muestra y sus componentes a través de la columna y al detector. Pero además debe cumplir con varios requisitos entre los cuales mencionamos :

- a) pureza : cualquier impureza presente en el gas de arrastre equivale a la presencia de un componente adicional, distinto al deseado y que viene a producir una señal en el detector.
- b) Sensibilidad : dado que el gas de arrastre fluye constantemente por el sistema, producirá una señal de fondo la cual influirá sobre la sensibilidad.
- c) Velocidad : la velocidad del análisis dependerá de la velocidad de difusión de los componentes de la mezcla en el gas de arrastre.
- d) Inerte : para no reaccionar químicamente
- e) Seco : para evitar oxidación en la columna.

Para cumplir con el estado seco, se necesita colocar un tamiz molecular (filtro), entre el cilindro y el cromatógrafo para eliminar la humedad presente en el gas.

Eficiencia .- Es una medida de la capacidad de la columna para producir picos estrechos.

Temperatura programada .- El análisis debe empezar a baja temperatura para obtener buena separación de los componentes más volátiles, y la temperatura del horno se aumenta paulatinamente para acelerar la aparición de los picos correspondientes a los de alto punto de ebullición.

Rango líneal .- La linealidad de respuesta en función de la concentración para el detector de ionización de flama es excelente para valores bajos de masa por

unidad de tiempo, si se aumenta el tamaño de la muestra se aumenta la masa por unidad de tiempo, y la única forma de disminuir este valor será bajando el flujo de gas de arrastre.

Cromatograma .- Es una gráfica que muestra los resultados de un proceso cromatográfico. A medida que la muestra problema se reparte entre las dos fases y es arrastrada a través de la columna.

Integrador .- Es un instrumento el cual mediante ciertos parámetros, va a proporcionar una gráfica la cual se denomina cromatograma.

2.3 DESCRIPCIÓN FÍSICA DE UN CROMATOGRAFO DE GASES

2.3.1 Puerto de inyección :

El puerto de inyección provee un medio de introducción de la muestra a la corriente del gas acarreador y por consiguiente a la columna. La muestra debe introducirse a la columna en una sola inyección para obtener picos definidos y una separación completa de los componentes.

Los inyectores más comunes son los de acero inoxidable, pero algunas veces este metal caliente producirá una degradación de la muestra. Para evitar esto se recubre de vidrio o se utiliza una columna de vidrio que se extiende del inyector a la septa.

La construcción varía considerablemente de un fabricante a otro, pero generalmente consiste en un serpentín de tubos capilares que sirven para precalentar el gas acarreador, una cámara de vaporización en la cual la muestra se convierte en un gas para entrar al flujo acarreador y adaptadores para usar cualquier columna.

2.3.2 Horno :

El horno es un lugar en cuyo seno se encuentra la columna, y consta de un termostato, resistencias eléctricas y un ventilador. La temperatura en el horno es producida por las resistencias eléctricas, la cantidad de calor es regulada por los termostatos, que acciona un ventilador colocado en la parte de atrás para disipar el calor sobrante.

2.3.3 Columnas :

Las columnas pueden ser capilares o empacadas, las columnas capilares son aquellas columnas que se cubren con una capa delgada de absorbente, y la columna empacada es una columna que tiene generalmente un diámetro apreciable, tan solo va rellena de soporte sólido al tratarse con sólido activo. El material de construcción puede ser de acero inoxidable y raras veces de vidrio.

La columna es la parte más importante del cromatógrafo de gases y consta de tres elementos :

- 1) Un recipiente, que es un tubo de metal o vidrio.
- 2) Un soporte sólido.
- 3) Una fase estacionaria.

Es la columna donde se efectúa la separación de los componentes, la fase estacionaria debe ser la única fase activa de la columna, la separación se efectúa entre el gas acarreador y éste material. Este proceso puede verse como una serie de particiones donde la muestra pasa a la solución (o es absorbida) en la fase estacionaria y subsecuentemente vaporizada.

La afinidad de la muestra con la fase estacionaria determina el tiempo que los componentes individuales de la muestra permanecen en la columna.

Los componentes con menos afinidad emergen primero y los de mayor afinidad emergen a lo último.

La longitud de una columna puede variar dependiendo del tipo de muestra a analizar.

Los pasos necesarios para la selección de una columna son :

- a) Escoger el material de la columna.
- b) Dimensiones de la columna (diámetro y longitud).
- c) Selección de la fase estacionaria, y el soporte sólido.

La selección adecuada de una columna requiere consideraciones especiales ya que sería imposible obtener resultados favorables aún con el equipo más sofisticado, si no se ha cumplido previamente el requisito de escoger la columna adecuada al tipo de muestra a analizar.

2.3.4 Detector :

Es un dispositivo que proporciona una medida cuantitativa de los componentes separados, conforme eluyen de la columna transportados por el gas de arrastre.

Algunas características que debe reunir un detector son las siguientes:

- a) Alta sensibilidad
- b) Bajo nivel de ruido
- c) Respuesta lineal amplia
- d) Respuesta a todo tipo de componentes
- e) Sensibilidad a cambios de flujo y temperatura.

Los sistemas de detección más comunes son:

- 1) Detector de ionización de llama (FID)
- 2) Detector de conductividad térmica (TCD)
- 3) Detector de captura de electrones (ECD)
- 4) Detector fotométrico de flama
- 5) Detector de helio
- 6) Detector de flama alcalina
- 7) Detector de sección transversal

Es obvio que no exista un detector ideal, sin embargo el detector de conductividad térmica y el de ionización de flama son los más universales.

Detector de ionización de flama (FID) :

Es el tipo de detector que responde a compuestos que producen iones al ser quemados en una flama hidrógeno-aire, este tipo de detector da excelentes resultados para los hidrocarburos o cualquier tipo de mezcla orgánica.

Algunas características de este tipo de detector son :

Sensibilidad del detector : Este tipo de detector es alrededor de 1000 veces más sensible que el detector de conductividad térmica, es sensible a todos los compuestos orgánicos, pero es insensible al agua y gases inorgánicos.

Selectividad del detector : Los materiales que no se queman y se ionizan en flama hidrógeno-aire, dan poca o ninguna respuesta.

Linealidad : El detector de ionización de flama tiene el rango lineal más amplio que cualquier otro detector

2.4 REQUERIMIENTOS DE INSTALACIÓN DE UN CROMATÓGRAFO DE GASES

Para que éste equipo tenga un buen funcionamiento necesita contar con una serie de condiciones o consideraciones, además de los accesorios que complementan el buen funcionamiento.

2.4.1 Consideraciones ambientales :

Es muy importante contar con una temperatura adecuada en el lugar donde será instalado el equipo. Además también es importante la humedad relativa del medio ambiente.

- a) Temperatura : En funcionamiento normal los valores máximo y mínimo de temperaturas no deben alcanzarse nunca, para asegurar la integridad de los datos y para proveer un tiempo máximo de operación efectiva.
- b) Humedad : La gama optima de humedad y los valores máximo y mínimo se definen del mismo modo que la temperatura. La gama optima es aquella dentro de la cual el sistema funciona con fiabilidad, con un tiempo de operación efectiva máximo y un 100 % de integridad.

Se debe contar de preferencia con un espacio cerrado y una mesa lo suficientemente amplia y fuerte para soportar el peso del equipo

2.4.2 Consideraciones de voltaje de alimentación :

Se debe de contar con el suministro de energía eléctrica adecuado, además de tener un regulador de voltaje para evitar posibles daños al equipo en caso de una variación de voltaje en la corriente de alimentación.

2.4.3 Consideraciones en cuanto a gases :

Los gases utilizados en cromatografía deben ser los de mayor pureza posible, ya que cualquier impureza presente en los gases podría ocasionar errores en la detección de un componente de una muestra.

Algunos proveedores suministran grados de pureza cromatográfico. Esos grados de pureza deben especificarse siempre que sea posible, para un rendimiento óptimo del cromatógrafo se recomiendan las siguientes purezas de gases :

Gases portadores :

He	99.995 % pureza
N ₂	99.995 % pureza
H ₂	99.995 % pureza
Mezcla Ar/CH ₄ el mejor disponible.	

Gases de apoyo a detectores :

H ₂	99.995 % pureza
Aire seco	el mejor disponible.

La selección de gases portadores depende de los requerimientos cromatográficos.

CAPITULO III

DESARROLLO DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.1 MÉTODO ASTM D-2504

MÉTODO DE PRUEBA NORMAL PARA GASES NO CONDENSABLES EN C₂ Y PRODUCTOS DE HIDROCARBUROS LIGEROS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES.

3.1.1. Alcance

Este método de la prueba cubre la determinación de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, y monóxido del carbono en las partes por millones de volumen (el ppm) el rango en C₂ y productos de hidrocarburo ligero. Este método de la prueba debe ser aplicable a los hidrocarburos ligeros de otra manera que el etileno, pero el programa de la prueba no los incluyó.

Los valores declarados en las unidades métricas aceptables serán considerados como la norma. Los valores en los paréntesis sólo son para la información.

Esta norma no pretende dirigirse para dar a conocer todo lo de seguridad, es la responsabilidad del usuario de esta norma establecer la seguridad apropiada y la salud practica y determinar la pertinencia de prioridades de las limitaciones para usar el regulador.

3.1.2 Referencia documental

Normas de ASTM:

D 2505 Método de la Prueba para el Etileno, Otros Hidrocarburos, y Dióxido del Carbono en el Etileno de Alta-pureza por cromatografía de Gas.

E 260 Práctica para columna empacada por cromatografía de gas.

F 307 Práctica para Probar el Gas Presurizado por el Análisis de Gas.

3.1.3 Otra norma:

El Gas comprimido, los Folletos de Asociación G-4 y G-4.1 en el uso de oxígeno.

3.1.4 El resumen de método de la prueba

La muestra es separada en un sistema de cromatografía de gas-sólido que usa los cedazos moleculares como el adsorbente sólido. La concentración de los gases a ser determinados es calculado por las alturas máximas grabadas o áreas de la cresta. El argón puede usarse como un portador para la determinación de hidrógeno en las concentraciones debajo de 100 ppm. La presencia del argón en la muestra, interfiere con la determinación de oxígeno.

3.1.5 Importancia y uso

La presencia de los rastros de hidrógeno, oxígeno y el monóxido del carbono puede tener los efectos deletéreos en ciertos procesos que usan los productos del hidrocarburo como la acción del alimento. Este método de la prueba es conveniente para poner las especificaciones, para el uso como una herramienta de mando de calidad interior y para el uso en desarrollo o trabajo de la investigación

3.1.6. Aparatos

Cromatógrafo.- Cualquier instrumento de cromatografía teniendo una conductibilidad termal o detector de ionización con una sensibilidad global suficiente para detectar 2 ppm o menos de la lista de los compuestos en el

alcance, con una altura máxima de por lo menos 2 mm sin la pérdida de resolución.

Detector de Conductibilidad Térmica.- Si un reactor de metanización se usa, un detector de ionización de flama también se requiere. el monóxido de carbono se determina con un detector de ionización de flama, un reactor de metanización debe insertarse entre la columna y el descubridor e hidrógeno agregado como un gas de reducción.

Columna.- Cualquier columna o juego de columnas que sea capaz de resolver los componentes listados en el alcance pueden usarse. El acero limpio, cobre o la tubería de aluminio puede usarse, Las columnas escogidas deben permitirse el lujo de una resolución tal que la profundidad de los valles delante de la cresta del rastro no sea menos de 50% .

Registrador:- Un registrador con una contestación máxima de 2 s o menos y una proporción máxima de ruido de + / - 0.3% de balanza llena.

Horno.- El horno usado para activar los cedazos moleculares debe mantenerse a 260 a 288 °C (500 a 550 °F) y debe diseñarse para que los gases puedan cambiarse de sitio continuamente por un arroyo de gas inerte.

El horno puede ser un pedazo del termostato de 1-in. conduzca por tuberías sobre 0.3m (1 pie) en la longitud. Pueden usarse cintas de la calefacción eléctricas u otros medios para calentar con tal de que el calor sea uniformemente distribuido.

NOTA -el uso de tubería cobriza no se recomienda con muestras que contienen el acetileno esto podría llevar potencialmente a la formación de el acetileno cobrizo explosivo.

3.1.7 . Los reactivos y materiales

Cedazos moleculares, 5A,13A, o 13X -cualquier tamaño de la malla puede usarse, tan largo como la sensibilidad y resolución .

Gases para Calibración.- Puro o de calidad investigación, se necesita hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, y monóxido de carbono para preparar las muestras normales sintéticas como está descrito en el Método de la Prueba D 2505. Las mezclas de la calibración certificadas son comercialmente disponibles en las numerosas fuentes y pueden usarse como las muestras normales sintéticas.

Gas portador.- Argón o Helio.

3.1.8. Muestras.

Se proporcionarán las muestras al laboratorio en los cilindros de muestra de alta presión, usando los procedimientos descritos en la Práctica F 307 o los métodos similares.

3.1.9 La calibración

Poner el equipo y columna en equilibrio y mantener una proporción de gas portador constante

NOTA -se han usado proporciones de gas de portador de 36 a 60 ml/min y temperaturas de 50 a 60 °C con éxito.

Se preparan tres muestras normales sintéticas que contienen los compuestos a ser determinados encima del rango de Concentración deseadas en los productos a ser analizados por lo menos, mientras se este usando los gases puros o la mezcla certificada. Para la preparación del segundo, tercero, y la

calibración siguiente siempre es preferible no diluir la primera muestra.

NOTA -las muestras normales sintéticas deben prepararse como está descrito en el Método de la Prueba D 2505.

Injectar un volumen conocido de una de las muestras normales, usando un mínimo de 1 ml para detectar 2 ppm.

NOTA –El uso de un arreglo de marcha atrás-flujo facilita el levantamiento de gases más pesados y disminuye los lapsos de tiempo de análisis.

Registre todas las crestas deseadas en cada una de las mezclas sintéticas preparadas.

Preparar un mapa para cada compuesto, trazando la altura del área del compuesto o la concentración de los compuestos en ppm. La cresta puede determinarse por cualquier método que reúna los requisitos de precisión. Métodos encontrados para ser aceptados que incluyen planimetría, integración (computadora electrónica o mecánica que procesa), y triangulación.

3.1.10. Procedimiento

Conectar el cilindro de la muestra que contiene gas, pruebe a la válvula de muestra de gas y deje fluir la muestra en aproximadamente 1/2min. a una velocidad de 70 a 100 ml/min.

Injectar en el instrumento el mismo volumen de muestra usado para la calibración, (la presión de muestra y gas de la calibración debe ser el mismo en la vuelta de la muestra) y grabar las áreas máximas o alturas de la cresta deseadas.

3.1.11. El cálculo

Con la altura máxima o área del compuesto en la muestra, determine los moles por millón del compuesto usando los mapas preparados en la calibración.

3.1.12. Precisión y Prejuicio.

La precisión de este método de prueba está determinado por el examen estadístico de resultados del laboratorio y es como sigue:

Repetibilidad - La diferencia de los resultados sucesivos de la prueba , obtenidos por el mismo operador con el mismo el aparato bajo condiciones de operación constante en idéntico material y en el funcionamiento normal y correcto del método de la prueba, solo excede los valores siguientes en un caso en veinte :

Componente	Rango, ppm	Repetibilidad ppm
Oxígeno	10-150	15
Nitrógeno	100-700	72
Monóxido de carbono	0-20	3
Hidrógeno	0-15	2

Reproducibilidad - La diferencia entre dos solos e independientes resultados obtenidos por operadores diferentes que trabajan en los laboratorios diferentes en el material de la prueba idéntico, podría a la larga, y en operación normal y correcto del método de la prueba, solo exceder los valores siguientes en un caso en veinte:

Componente	Rango, ppm	Repetibilidad ppm
Oxígeno	10-150	155
Nitrógeno	100-100	875
Monóxido de carbono	0-20	7
Hidrógeno	0-15	8

Prejuicio - El prejuicio del procedimiento en este método de la prueba no ha sido todavía determinado, pero esta bajo consideración por el comité responsable.

DECLARACIÓN PREVENTIVA

Nitrógeno

Guárdese fuera del calor, chispas, y la llama abierta.

Use con ventilación adecuada.

Deje fuera el cilindro de sol y fuera del calor.

Siempre use un regulador de presión. Suelte la tensión del regulador antes de abrir el cilindro.

No transfiera los volúmenes del cilindro a otro cilindro. No mezcle los gases en el cilindro.

Cierre la válvula del cilindro cuando no este en uso.

No inhale.

No entre en las áreas del almacenamiento a menos que tenga adecuada ventilación

Mantenga alejado el cilindro del ambiente corrosivo.

No use el cilindro sin la etiqueta

Hidrógeno

Peligro-Gas sumamente inflamable bajo la presión.

Guarde fuera del calor, chispa, y la llama abierta.

Úsese con la ventilación adecuada.

Deje fuera el cilindro del sol y fuera del calor.

Siempre use un regulador de presión. Suelte la tensión del regulador antes de abrir el cilindro.

No transfiera los volúmenes del cilindro a otro cilindro.

No haga los gases de la mezcla en el cilindro.

No inhale.

No entre en las áreas del almacenamiento a menos que exista adecuada ventilación.

Este, de pie fuera de la toma de corriente del cilindro al abrir la válvula del cilindro.

Mantenga alejado el cilindro del ambiente corrosivo.

Oxígeno

Guarde el aceite y grasa lejos. No use el aceite o grasa en los reguladores, medidas o equipo del mando.

Solo use con el equipo condiciones para el servicio de oxígeno limpiando para quitar aceite, grasa y otros combustibles cuidadosamente.

Guarde los combustibles fuera de oxígeno y elimina las fuentes de la ignición.

Guarde las superficies limpiando para prevenir ignición o explosión, o ambos.

Siempre use un regulador de presión. Suelte la tensión del regulador antes de abrir la válvula del cilindro.

Todos los equipos y recipientes usados deben ser convenientes y deben recomendarse para el servicio de oxígeno.

No mezcle los gases en los cilindros.

No deje caer el cilindro. Haga que el cilindro este en todo momento asegurado.

Mantenga la válvula del cilindro cerrada cuando no este en uso.

Monóxido de Carbono.

Peligroso cuando esta expuesto a arder.

Guarde fuera del calor, chispas, y la flama abierta.

Use con la ventilación adecuada.

Use la capucha de humo siempre que sea posible.

REACTOR DE METANIZACIÓN

Alcance.

Este método describe la preparación de un reactor del metanización para convertir monóxido del carbono y dióxido del carbono a metano que puede determinarse usando un detector de ionización de flama a los niveles menos de 1 ppm.

La Importancia y Uso.

El uso de un detector de ionización de flama para la detección de los límites de monóxido y dióxido de carbón es posible por la conversión de estos gases a metano.

Aparatos.

Tubing, 152.4 mm (6 in.) de 6.35 mm de acero limpio.

Block de aluminio – 101.6 por 152.4 por 15.8mm (4-in. por 6-in. por 5/8-in.)
taladrado para aceptar un 1/4-in.

Cartucho calentador-175 W

sensor de Thermocouple-- alumel cromel.

NOTA : instrumentos comerciales que realizan la determinación conforme a este procedimiento están disponibles.

En la tabla N° 2 se muestran los componentes que se esperan encontrar de una muestra estándar.

Tabla N° 2 muestra estándar de la marca MESSER MG. Industries.			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm. Vol	ASTM D-2504	5 máximo
Nitrógeno	ppm. Vol	ASTM D-2504	30 máximo
Monóxido de carbono	ppm. vol.	ASTM D-2504	2 máximo
Bióxido de carbono	ppm. Vol	ASTM D-2504	2 máximo
Metano	ppm. vol.	ASTM D-2505	500 máximo
Propileno	ppm. Vol	ASTM D-2505	5 máximo
Acetileno	ppm. vol.	ASTM D-2505	2 máximo
Etano	ppm. vol.	ASTM D-2505	200 máximo

3.2 DESARROLLO DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE ACUERDO A LOS MÉTODOS ASTM

Durante la realización de las técnicas se realizaron las siguientes actividades :

a).- Caracterización de los componentes de la muestra.

b).- Inyecciones de la muestra.

c).- Control de variables ; temperatura y presión.

3.2.1 Niveles máximos permitidos de los componentes de la muestra:

Compuesto	Concentración ppm
Metano + etano	1000 máx.
Nitrógeno	100 máx.
Hidrógeno	10 máx.
Bióxido de carbono	5 máx.
Monóxido de carbono	2 máx.
Acetileno	5 máx.
Propileno	10 máx.

3.2.2.- Inyección :

Se procedió a inyectar la muestra hasta lograr un cromatograma representativo, primero se opera el equipo isotérmicamente, se observaron los picos de los componentes y se procedió a la identificación. La muestra consistió en un estándar de concentración conocida para la identificación de los componentes, en los cromatogramas suele presentarse ruido y algunas interferencias ya sean químicas u operacionales debido al arranque o iniciación de la realización del método. Las interferencias químicas consisten en la temperatura a la que se inyecta la muestra o alguna reacción que se pudiera presentar con el empaque de la columna. Las operacionales pueden ser la velocidad de inyección, algún problema con el detector o el equipo en general.

El principio de operación del equipo consiste en quemar los compuestos orgánicos en una flama que tiene como gases de combustión hidrógeno y aire, con esto se obtienen partículas cargadas de iones, tanto positivos como negativos, cuando la muestra pasa por la flama, un par de electrodos con un voltaje

polarizado aplicado recoge estos iones y la corriente resultante se amplifica con un electrómetro. El propósito principal del puerto de inyección es el de convertir una muestra líquida en fase vapor y lo tiene que hacer para que la muestra no se extienda con el gas acarreador antes de que entre en la columna. Para eso es necesario calentar el puerto de inyección para que la muestra se vaporice en el momento en que se inyecte. Una regla tradicional para escoger la temperatura del puerto de inyección consiste en 25 °C o más pero no mayor de 50 °C sobre el punto de ebullición más alto del componente de la muestra.

Las temperaturas del inyector y del detector deberán ser iguales o menores que la temperatura de la columna.

La temperatura de la columna no deberá pasar de la especificación en cuanto a la temperatura máxima que señala el fabricante. Podemos suponer temperaturas de 20 o 30 °C menos sobre la temperatura de especificación del fabricante, debido a que el empaque de la columna puede polimerizarse al aumentar demasiado la temperatura de la columna.

3.2.3.-Tiempo de retención:

El tiempo de retención es el tiempo que tarda una muestra en eluir, muchas veces los compuestos tienen tiempos de retención muy amplios, en la muestra problema inyectada se presentó un tiempo de retención total considerado como óptimo.

3.2.4.- Rampas de temperatura:

Las rampas de temperatura sirven para acelerar el proceso de elución, cuando el tiempo de retención total es muy amplio.

Cuando un compuesto emerge de la columna es registrado por el detector que a su vez emite una señal eléctrica al integrador para graficar el pico del componente detectado, cuando el tiempo de retención total es demasiado amplio quiere decir que entre cada integración de los picos existe un tiempo de retención parcial amplio.

Con una rampa de temperatura se puede acelerar el proceso de elución descrito, por que las rampas son solamente cambios de temperatura. Se tiene un tiempo inicial que es el intervalo de tiempo donde la columna permanecerá con una temperatura inicial constante, al término de este tiempo inicial la temperatura de la columna irá aumentando hasta la temperatura final programada del cromatógrafo.

En cromatógrafos modernos se pueden programar hasta 6 rampas de temperatura.

Los parámetros a programar en un cromatógrafo son:

- Temperatura inicial
- Tiempo inicial
- Velocidad de calentamiento
- Temperatura final
- Tiempo final

CAPITULO IV

ESTRUCTURACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO

4.1 INTRODUCCIÓN :

La muestra se introduce por medio de una válvula muestreadora al cromatógrafo con detector de ionización de flama, donde será empujada por el gas de arrastre hacia la columna. En la cual serán separados los componentes por medio de la fase estacionaria y serán cuantificados.

4.1.1 Equipos y accesorios :

Sistema de cromatografía de gases marca Agilent Technologies Mod. 6890 N, con programación de temperatura en 6 rampas, control de calentamiento en 6 zonas de calentamiento adicionales al horno de la columna (2 para inyectores, 2 para detectores y auxiliares).

Teclado funcional con pantalla alfanumérica de 4 líneas y 20 caracteres cada una, programación de tiempo de corrida y activación de métodos, programación de funciones de tiempo durante una corrida.

Función de cronómetro en 24 hrs. Para arranque de secuencias analógica de doble canal, compensación de señal de fondo de columnas de doble canal; capacidad de comunicación para diagnostico remoto a través de modem, control de inyector/muestreador automático para una o dos tortejas de inyección y RS - 232 C.

Funciones de autodiagnóstico y autoprueba, 4 manejadores de válvulas, dos relevadores de bajo poder y protección de memorias por fallas de poder.

En la realización de este trabajo se utilizó un puerto de inyección capilar multimodal para split/splitless con control neumático electrónico, con capacidad de

programación de las funciones flujo y/o presión de 0-100 psi., relación de flujo de split y parámetros relacionados como “ sistema de ahorro de gas de arrastre “. En la figura N° 3 se muestra un inyector típico.

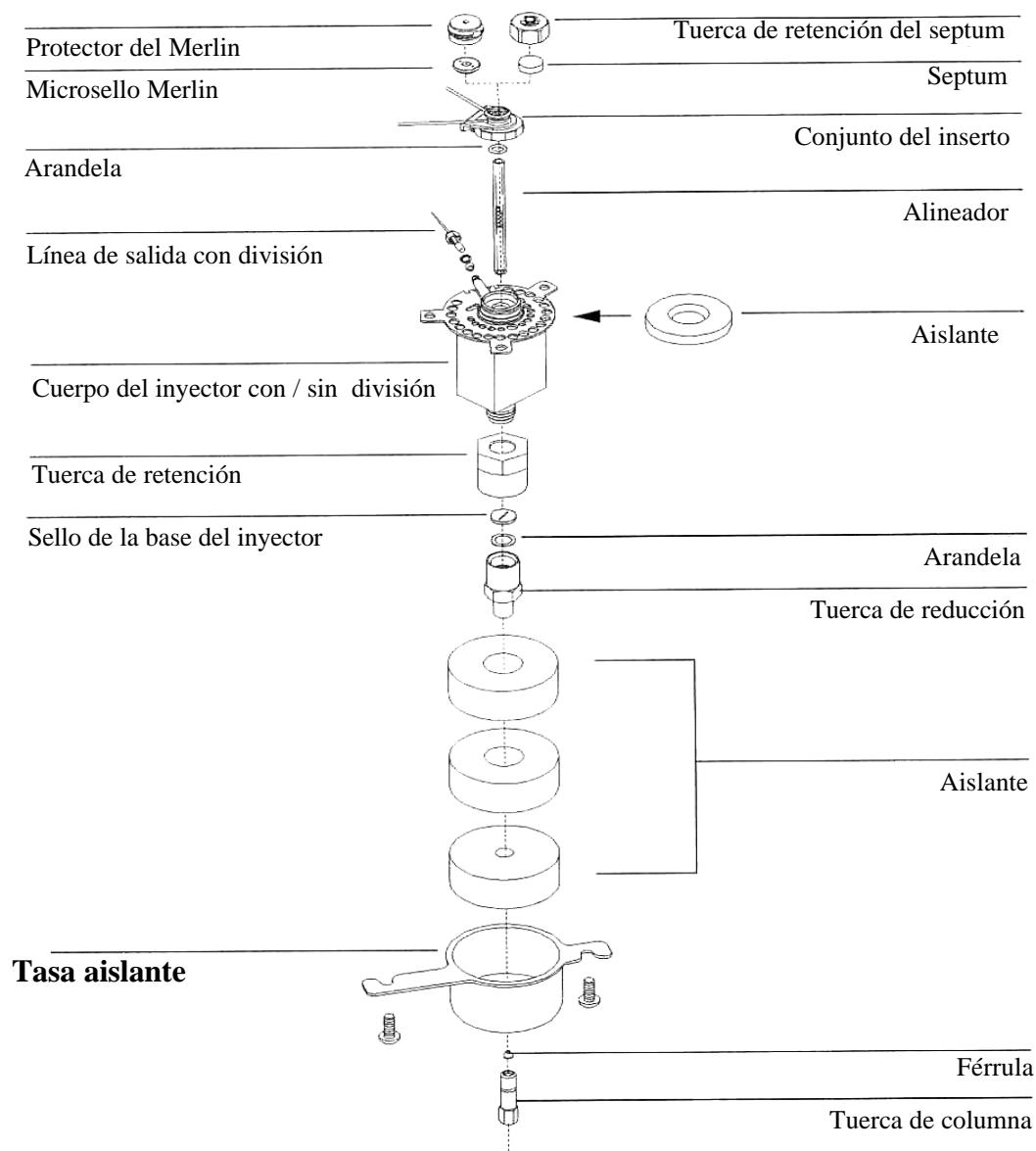
El modo split (con división) se usa generalmente para el análisis de componentes mayoritarios y el modo splitless (sin división) para análisis de trazas.

El horno de este equipo y que se muestra en la figura N° 4 , tiene las siguientes capacidades :

- Rango de temperatura de -80°C (N_2 liquido) o -60°C (CO_2) al límite configurado.
- Temperatura máxima 450°C
- Programación de la temperatura hasta seis rampas.
- Tiempo máximo de análisis de 999.99 minutos.
- Velocidades de la rampa de temperatura de 0 a $120^{\circ} / \text{min}$. Dependiendo de la configuración del instrumento.

Los tipos de columnas, como la de la figura N° 5 ; utilizadas en este equipo fueron de las siguientes :

- 1) Columna capilar HP plot AL 203 de 50 mts. x .53 mm. DI. x 15 micras de espesor de película, con desactivación “ S “, Temp. máx. De 200°C
- 2) Columna de acero inoxidable de 1/8 “ , columna empacada con PORAPAK 80/100 mallas de 100 ft. De largo y 1/8 “ DI.
- 3) Columna de acero inoxidable de 10 ft. de largo x 1/8 “ , soporte sólido Chromosob WHP 80/100 mallas, fase estacionaria OV1AL 10%.
- 4) Columna capilar HP plot MOLESIEVE, .53 mm DI., 30 mts. De longitud, 50 micras de espesor de película y una Temp. máx. De 350°C

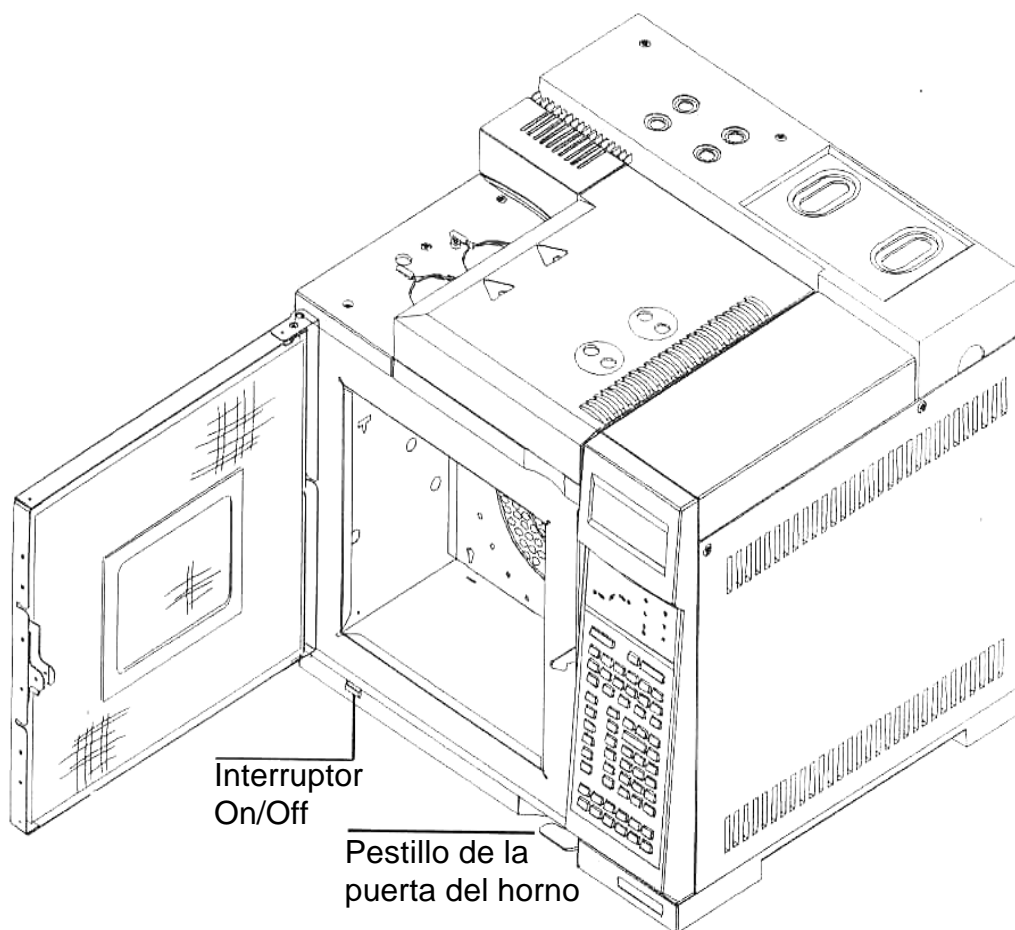


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

FIGURA N° 3
INYECTOR TÍPICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

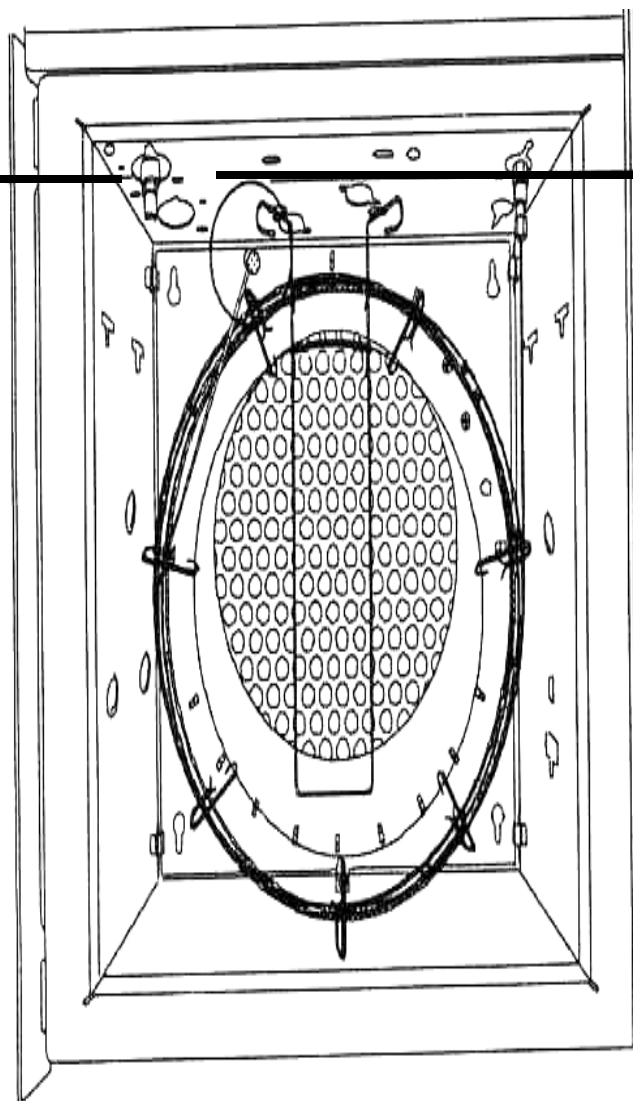
MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

FIGURA N° 4
**HORNO DE LA
COLUMNA**

Tuerca de
reducción

Columna
desconectada
y protegida



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

FIGURA N° 5
ESQUEMATIZACIÓN
DE UNA COLUMNA

El tipo de detector utilizado en esta ocasión fue un detector de ionización de flama FID optimizado para columnas capilares, con control neumático electrónico, incluye el control digital a través del tablero de todos los flujos de hidrógeno , aire y “ make up “, válvulas selenóides “ on-off “ para activar o inactivar los gases desde el tablero.

Tubo de catalizador de níquel (metanizador) :

El tubo de catalizador de níquel, G2747A, se utiliza para seguir los análisis de CO y CO₂ con un FID. La muestra de gas se separa en la columna y pasa sobre el catalizador caliente en presencia de hidrógeno, que convierte los picos de CO y CO₂ en CH₄. En la tabla N° 3 se muestran los gases empleados:

Tabla N° 3 gases empleados para la determinación del etileno

Hidrógeno	alta pureza
Aire seco	el mejor disponible
Nitrógeno	alta pureza
Helio	alta pureza

4.2 TOMA DE MUESTRAS :

4.2.1 Alcance.

Esta instrucción explica el proceso de la toma de muestra de gases derivados del petróleo, que de igual manera se efectúa en buque tanques, barcos, autotanques, tanques de almacenamiento en tierra y líneas.

4.2.2 Documentos de referencia

Los siguientes documentos son aplicables a esta instrucción.

Estándares ASTM

D 1835 Especificación para gases derivados del petróleo.

D 2163 Métodos de prueba para análisis de gases por cromatografía.

Programa de prevención de accidentes y enfermedades de ITS.

Manual de seguridad de la OSHA.

Manual de MSDS.

Manual de procedimientos de aseguramiento de calidad.

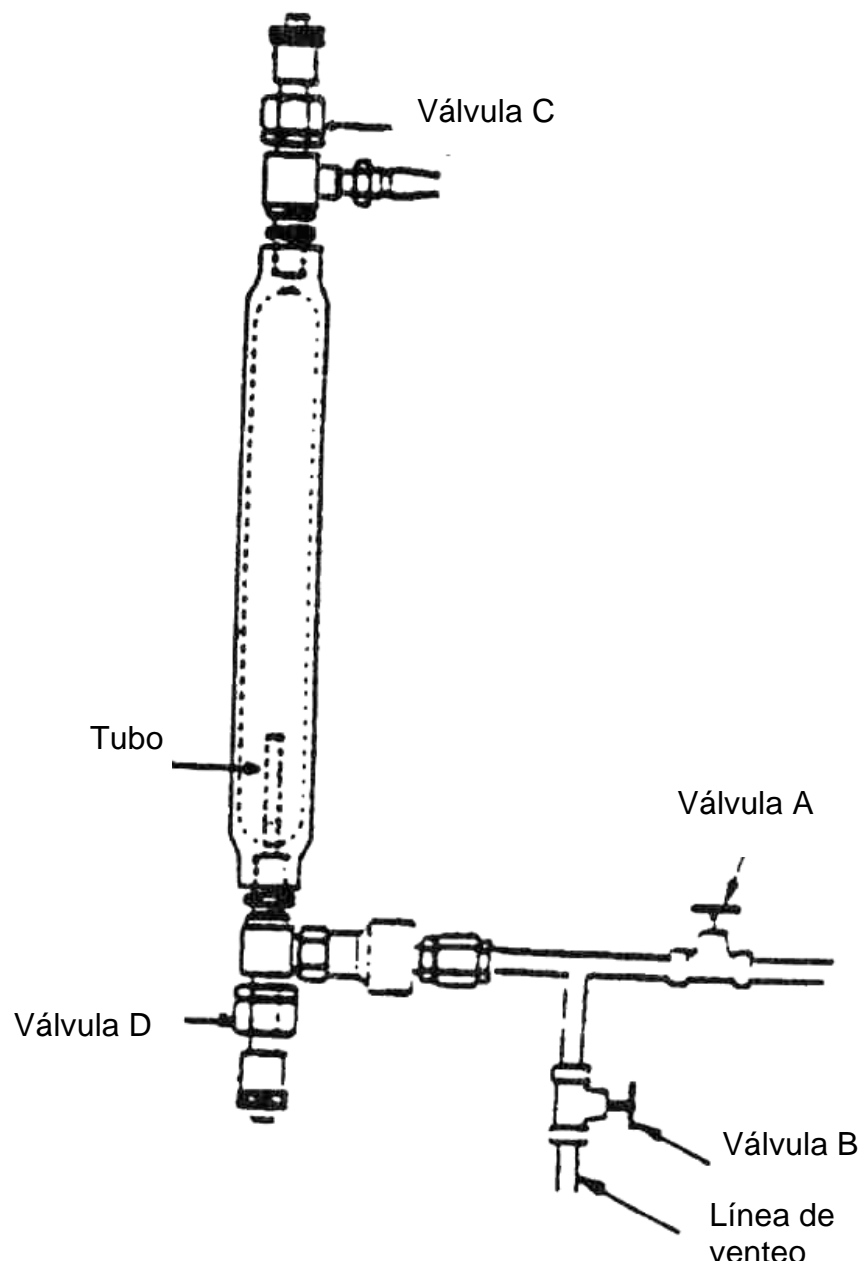
4.2.3 Responsabilidades

Es responsabilidad de todo el personal operativo, específicamente del personal químico, inspectores y supervisores, la aplicación de esta instrucción para el muestreo de gas.

Es responsabilidad del gerente y subgerente de laboratorio, así como del supervisor en este orden, la coordinación con el personal involucrado en campo, para la aplicación de esta instrucción.

4.2.4 Instrucciones

El equipo para la toma de muestras debe ser el indicado por el método ASTM D-1265, el cilindro de muestra (bala) ver figura N° 6 , debe ser de máxima seguridad y resistente a la corrosión al producto muestreado, usualmente son de acero inoxidable, la capacidad de la bala es en base a las indicaciones de laboratorio.



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

FIGURA N° 6
BALA DE
MUESTREO PARA
GASES

La manguera para efectuar el muestreo y/o transferir el producto debe ser de acero inoxidable, o de otro metal flexible, impermeable al producto muestreado.

Efectuar el purgado de la manguera de transferencia y el cilindro para muestra una vez que se conecte a la fuente del producto de la siguiente manera:

A) Abrir las válvulas del cilindro para muestra.

B) Abrir la válvula de la fuente del producto, el tanque de tierra, de barco, línea o auto-tanque.

C) El cilindro para muestra debe mantenerse en posición vertical hacia arriba, manteniendo el control de la válvula del extremo superior del cilindro, cerciorándose que el recipiente se encuentre lleno, cerrar la válvula de entrada y la de la fuente de producto.

D) Posteriormente lleno el cilindro para muestra, proceda a ventear el contenido repitiendo esta operación cuando menos tres veces.

El muestreo y análisis del producto, debe realizarse antes de iniciar operaciones, con el objeto de verificar los parámetros de calidad señalados en las instrucciones del cliente (comprador / vendedor), en caso de haber desviaciones informar a las partes involucradas inmediatamente, esto es, de acuerdo a nominación del cliente.

La obtención de la muestra debe realizarse cuando el producto haya sido recirculado entre 10 y 15 minutos. La solicitud de recirculación debe hacerse previamente y de tal manera que se evite demoras en la operación.

En la operación de carga a bordo de un buque gasero, se deben tomar muestras del primer pie de carga, del 50 % dependiendo del volumen y de la final de carga. Esto puede ser variable y es requerido por el cliente.

Las muestras del primer pie de carga son tomadas suspendiendo las operaciones de carga, reanudando hasta conocer los resultados de calidad (análisis de laboratorio), y que estos se encuentren dentro de las especificaciones, en caso contrario se debe informar inmediatamente a las partes involucradas y no reanudar hasta no tener autorización de su jefe inmediato. Esto es decidido por el cliente.

Cuando el producto por cargar vaya a ser mezclado con un remanente, la calidad de este debe ser conocida, muestreando y analizando previamente; cuando no exista compatibilidad entre el remanente y la carga a recibir o que altere algún parámetro, informar inmediatamente a las partes involucradas, antes de iniciar operaciones. Si no es posible muestrear el remanente, se deberá levantar una carta de protesta e informar inmediatamente a los involucrados antes de iniciar cualquier operación.

En el supuesto caso que el cliente o parte involucrada difiera de esta instrucción y/o solicite algún cambio o este procedimiento estándar, lo anterior debe ser documentado y/o una carta de protesta deberá ser levantada según sea el caso.

4.2.5 Archivo de registro

Todo acontecimiento debe ser registrado en la libreta del químico / inspector.

La información registrada en la libreta deberá contener datos suficientes como para vincularlos con la operación.

4.3 PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS :

1.- verificar las condiciones de operación del cromatógrafo y parámetros del integrador

2.- colocar el cilindro de muestreo en el soporte en forma vertical (sistema de inyección)

3.- verificar que la válvula de inyección esté en posición de purga.

4.- purgar el sistema manteniendo las válvulas abiertas.

5.- gire la válvula a la posición de inyección.

6.- oprima la tecla START en el cromatógrafo para iniciar el programa de temperatura.

7.- gire la válvula nuevamente a la posición de cerrar.

8.- el integrador dará los resultados de cada componente en ppm.

La muestra que se inyectó primero en este caso, fue un estándar de concentraciones conocidas, para poder modificar temperaturas del detector, puerto de inyección y columna.

Luego se procedió a inyectar la muestra problema para verificar los resultados obtenidos siendo estos favorables.

En la tabla N° 4 se muestran las condiciones de operación para determinación de CO, CO₂, metano, etano, propileno y acetileno.

Tabla N° 4

SISTEMA A		SISTEMA B	
Tipo de detector	FID	Tipo de detector	FID
Temp. detector	250 °C	Temp. detector	250 °C
Temp. Inyector	250 ° C	Temp. Inyector	250 ° C
Split	20:1	Split	20:1
Flujo split	80	Flujo split	80
Columna	HP PLOT AL203 50mt.*.530mm.*.15 Mcras	Columna	PORAPAK Q6+OV101 (empacada)
Flujo	4 ml/min	Flujo	3 ml/min
Temp. inicial	35 °C	Temp. inicial	35 °C
Tiempo inicial	3 min	Tiempo inicial	3 min
Temp. Final	180 °C	Temp. Final	180 °C
Tiempo final	1.4 min	Tiempo final	1.4 min
Rampa	15 °./min	Rampa	15 °./min
Hidrógeno	30 ml/min	Hidrógeno	30 ml/min
Aire	400 ml/min	Aire	400 ml/min
Auxiliar	25 ml/min	Auxiliar	25 ml/min
Presión	5.47 Psia	Presión	5.47 Psia
Gas de arrastre	Helio	Gas de arrastre	Helio

En la tabla N° 5 se muestran las condiciones de operación para determinación de hidrógeno y nitrógeno.

Tabla N° 5

Gas de arrastre	Argón
Detector	TCD
Temp. Detector	160 °C
Temp. inyector	150 °C
Presión	11 Psia.
Modo de operación	splitless
Venteo	100 ml/min.
Tiempo	0.5 min.
Columna	HP PLOT Molesieve 5 A capilar de 30 mt*0.53 mm*25 Micras.
Temp. Horno	Temp. Isotérmica de 50 °./4 min.
Flujo de referencia	30 ml/min
Make up	2 ml/min

4.4 RESULTADOS :

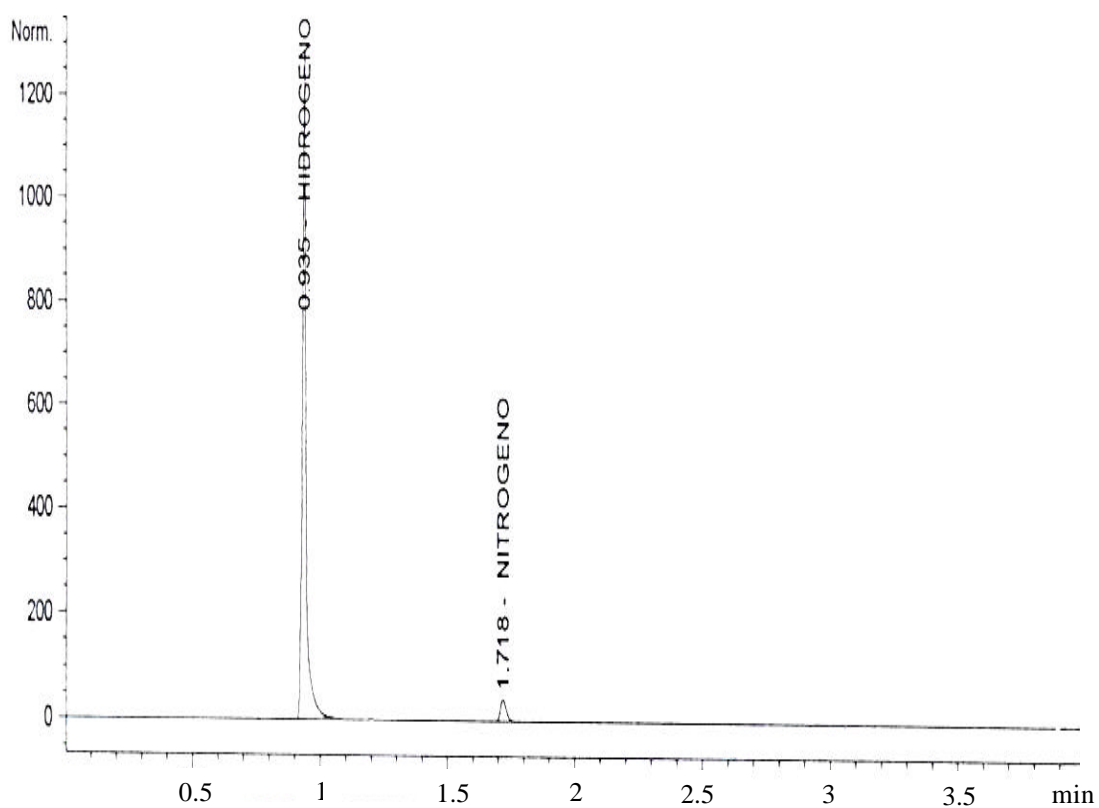
En la tabla N° 6 se observan los Compuestos detectados y concentraciones de la muestra estándar.

Tabla N° 6

Estándar de la marca MESSER MG Industries.			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm	ASTM D-2504	1.6
Nitrógeno	ppm	ASTM D-2504	$3.87 * 10^{-1}$
Monóxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	1.97
Bióxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	4.7
Metano	ppm	ASTM D-2505	101.18
Etano	ppm	ASTM D-2505	493.5
Propileno	ppm	ASTM D-2505	4.92
Acetileno	ppm	ASTM D-2505	4.94

Los cromatogramas 1 y 2 muestran el área de los picos obtenidos por un integrador

TCD1 A. (ATM01/ATM00016.D)

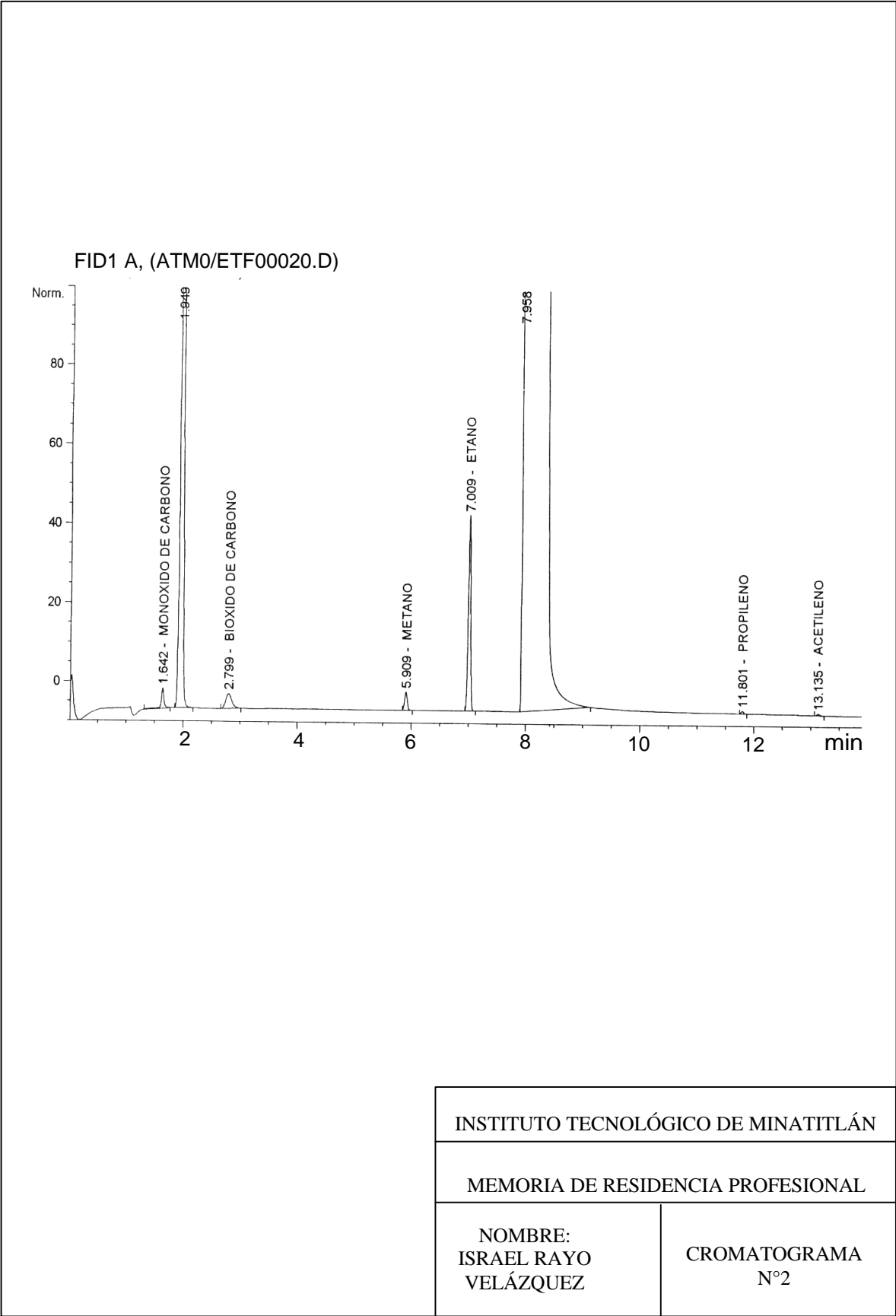


INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

CROMATOGRAMA
Nº 1



Los resultados de la muestra de etileno obtenida en el tanque de tierra FA-100 de la terminal marítima de pajaritos se muestran en las tablas N° 7, 8, 9, 10.

Tabla N° 7

Inyección Numero 1			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Nitrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Monóxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	---
Bióxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	$2.66 \cdot 10^{-1}$
Metano	ppm	ASTM D-2505	3.92
Etano	ppm	ASTM D-2505	136.97
Propileno	ppm	ASTM D-2505	---
Acetileno	ppm	ASTM D-2505	1.24

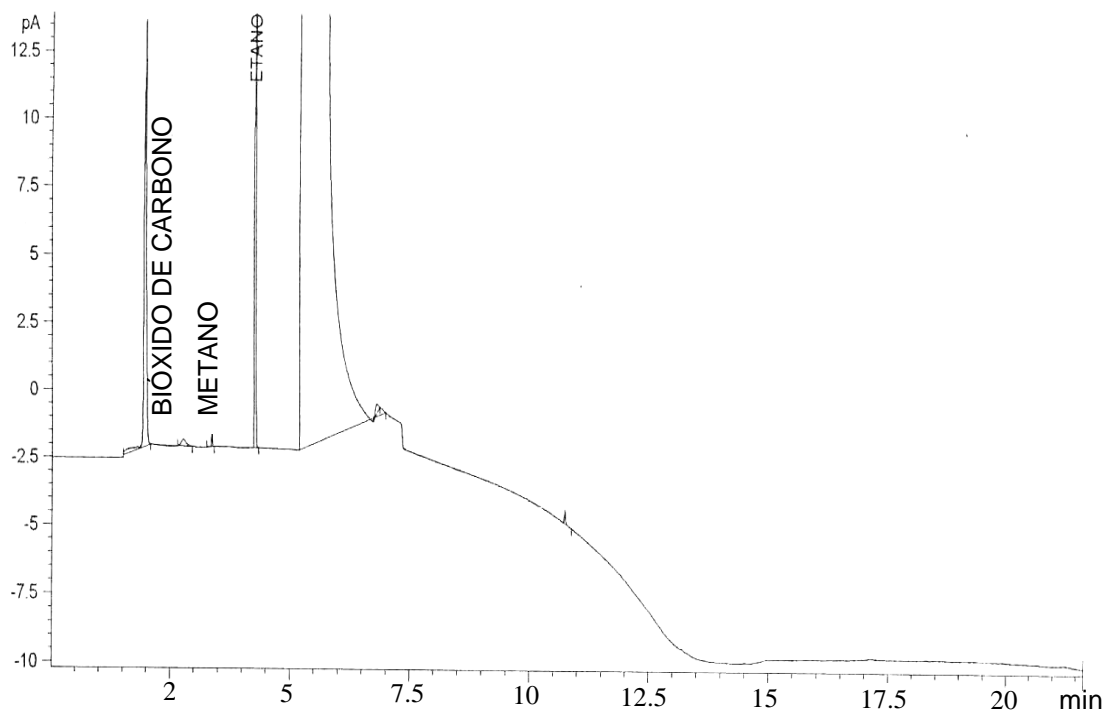
Los picos obtenidos se muestran en el cromatograma N° 3

Tabla N° 8

Inyección Numero 2			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Nitrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Monóxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	---
Bióxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	$2.77 \cdot 10^{-1}$
Metano	ppm	ASTM D-2505	4.17
Etano	ppm	ASTM D-2505	139.18
Propileno	ppm	ASTM D-2505	---
Acetileno	ppm	ASTM D-2505	1.24

Los picos obtenidos se muestran en el cromatograma N° 4.

FID1 A, (ETILENO/ETF72013.D)



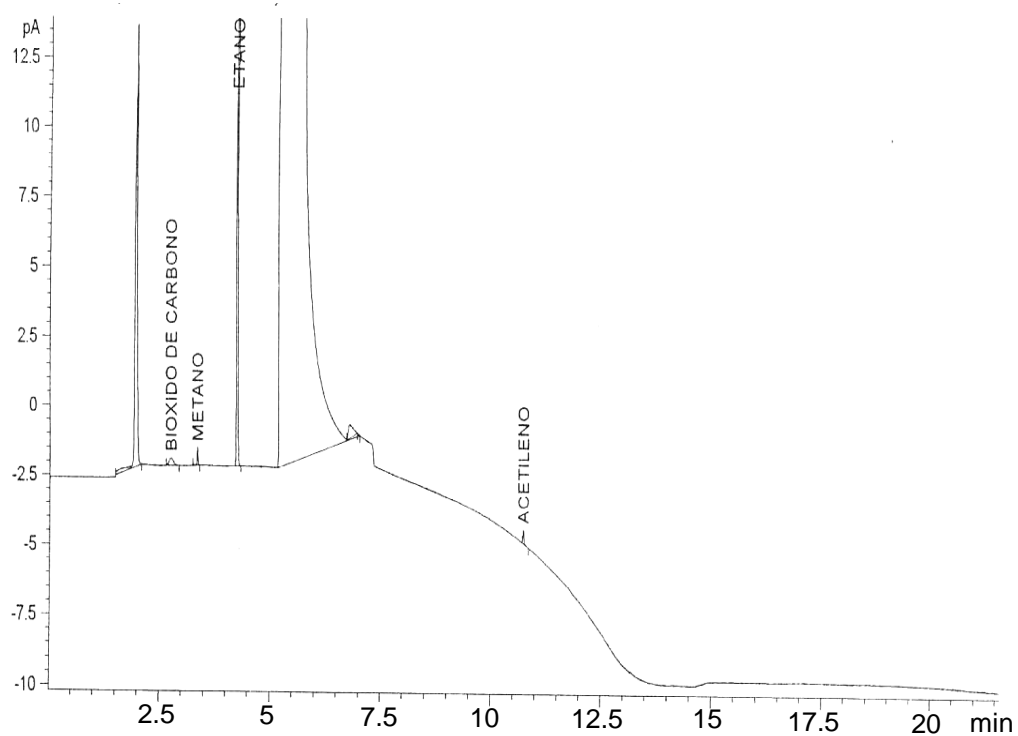
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

CROMATOGRAMA
Nº3

FID1 A. (ETILENO/ETF72014.D)



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

CROMATOGRAMA
Nº4

Tabla N° 9

Inyección Numero 3			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Nitrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Monóxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	---
Bióxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	$4.86 \cdot 10^{-1}$
Metano	ppm	ASTM D-2505	41.5
Etano	ppm	ASTM D-2505	105.27
Propileno	ppm	ASTM D-2505	---
Acetileno	ppm	ASTM D-2505	1.35

Los picos obtenidos se muestran en el cromatograma N° 5.

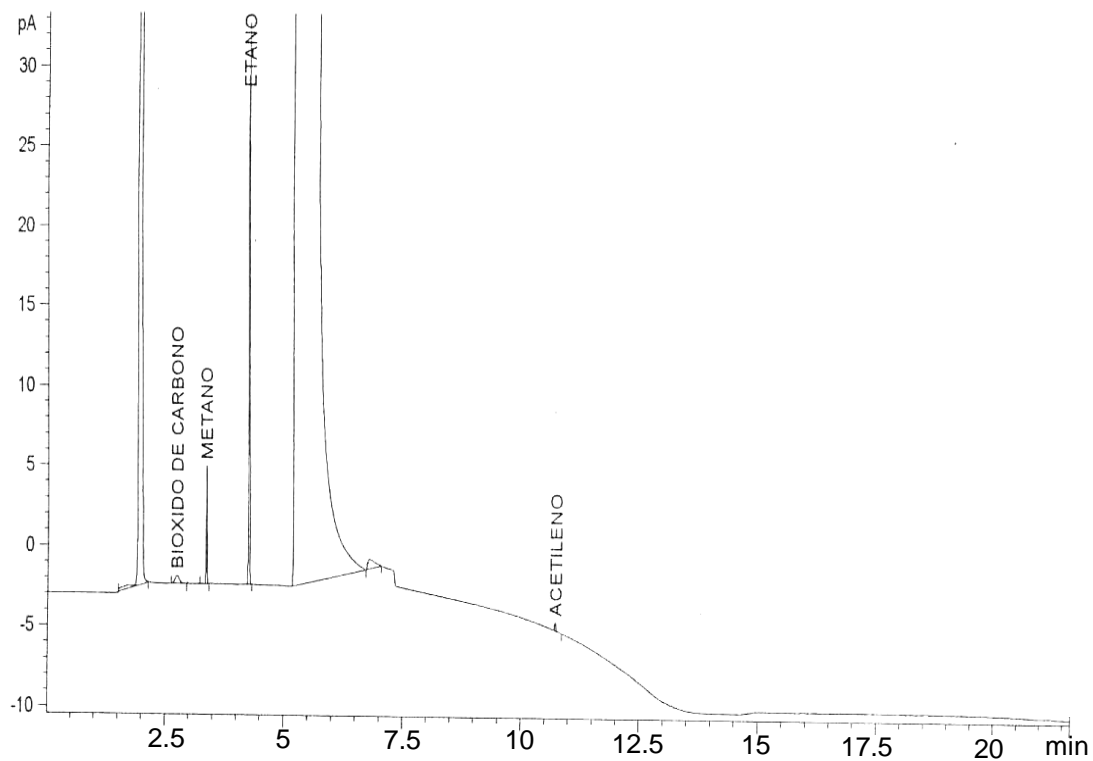
Tabla N° 10

Inyección Numero 4			
Parámetro	Unidad	Método	Especificación
Hidrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Nitrógeno	ppm	ASTM D-2504	---
Monóxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	---
Bióxido de carbono	ppm	ASTM D-2504	$3.30 \cdot 10^{-1}$
Metano	ppm	ASTM D-2505	40.74
Etano	ppm	ASTM D-2505	105.40
Propileno	ppm	ASTM D-2505	---
Acetileno	ppm	ASTM D-2505	1.23

Los picos obtenidos se muestran en el cromatograma N° 6

Nota : se realizaron 4 inyecciones de la misma muestra a diferentes tiempos, obteniendo los resultados arriba mencionados, las áreas se muestran en los cromatogramas.

FID1 A, (ETILENO/ETF72011.D



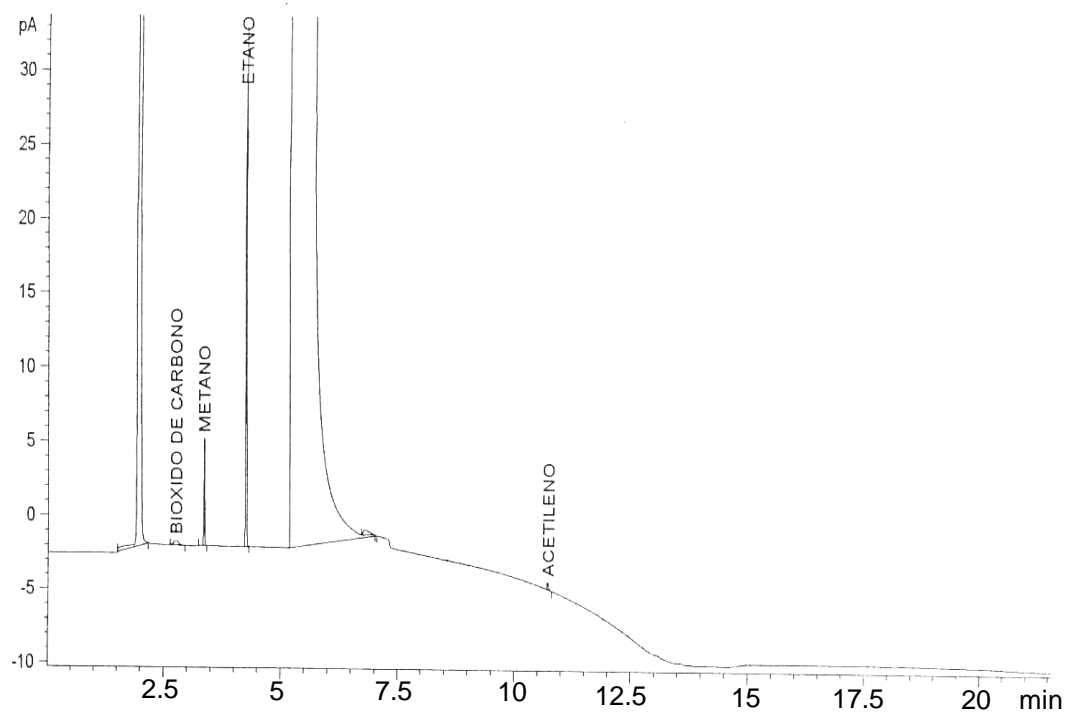
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

CROMATOGRAMA
Nº5

FID1A,
(ETILENO/ETF72012.D)



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE:
ISRAEL RAYO
VELÁZQUEZ

CROMATOGRAMA
N°6

4.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS :

En cromatografía de gases, es muy difícil conseguir una buena reproducibilidad entre inyecciones diferentes ya que esto está sujeto muchas veces a gran imprecisión e inexactitud.

La precisión de este equipo de prueba siempre está determinado por el examen estadístico de resultados de laboratorio, obtenidos bajo condiciones normales de operación y con un seguimiento normal y correcto del método de prueba.

En este caso como las inyecciones fueron realizadas por un mismo analista las condiciones de reproducibilidad en cuanto a inyecciones son muy aproximadas pudiéndose verificar en las tablas de resultados.

Cabe destacar que es sumamente importante seguir las instrucciones claras y precisas para efectuar el muestreo de gases de acuerdo al método ASTM-1265, como se menciona en páginas anteriores.

En los cromatogramas 3,4,5,6 correspondientes a la muestra problema de etileno se puede constatar que no existen impurezas de Hidrógeno, Nitrógeno, Monóxido de Carbono y propileno. Por lo tanto esta muestra enviada al laboratorio cumple con las especificaciones establecidas por las normas internacionales de calidad vigentes.

CONCLUSIONES

Con la realización de este trabajo se logró el objetivo, que fue la implementación de un método que permita el análisis de las impurezas del etileno. Este proyecto fue realizado para cubrir una problemática en cuanto a la determinación de impurezas del etileno, mediante un desarrollo cromatográfico el cual permitirá de manera precisa identificar cuantitativamente y cualitativamente los componentes de una muestra llegada al laboratorio.

El método cumple con las expectativas, ya que de una manera óptima se puede realizar la determinación ofreciendo cromatogramas correctos y de fácil identificación de los componentes de la muestra .

El analista adquiere la experiencia de saber identificar los componentes que se presentan en los cromatogramas aunque existan variaciones en la simetría de ellos.

Para poder tener un dictamen verdadero es necesario hacer varias pruebas y compararlas entre si y con los estándares.

Las impurezas contenidas en una muestra de etileno se podrán observar en las tablas de resultados y en los cromatogramas obtenidos con anterioridad.

BIBLIOGRAFÍA

Manual de referencia
Agilent Technologies
Ultima edición
1998

Manual de referencia
Hewlett Packard
Cromatógrafos.
2000

Manual del ingeniero químico
Robert H. Perry
Mc Graw Hill
Sexta Edición
1997

Química Orgánica
Morrison y Boyd
Nueva Edición
Addison Wesley Iberoamericana.
1998

Manuales de referencia
Métodos ASTM 1998-2000
Versión Ingles.

BRAITHWAITE, A. y SMITH, F.J.

“ Chromatographics Methods “

Chapman y Hail, London

1996

El mundo de la química

Moore Stanitski Wood

Ed. Pearson Educación

Segunda Edición

2000

www.incitral.org.mx

www.cosmos.com.mx

www.relaq.mx