

INF
000018
G25

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



sufr: 18

"DETERMINACION DE IMPUREZAS DEL HIDROGENO PRODUCIDO
POR EL CRAQUEO DEL PROPANO-BUTANO,
POR CROMATOGRAFIA DE GASES"

INFORME

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO



PRESENTADO POR
GARCIA CASTRO JOSE EDUARDO

ASESOR
ING° ZOILA DIAZ CORDOVA

LIMA PERU

El presente Informe fue Expuesto ante el **JURADO DE EXPOSICION Y CALIFICACION** de la Facultad de Ingeniería Química conformada por los siguientes Profesores Ordinarios:

ING. VIRGILIO SIPION ESPINOZA :	PRESIDENTE
ING. RICARDO RODRIGUEZ VILCHEZ:	SECRETARIO
ING. VIDORICA STANCIUC STANCIUC:	VOCAL
ING. ZOILA DIAZ CORDOVA :	ASESOR

Según figura en el Folio **Nº 106** asentado en el Acta **Nº 102** del Libro de Actas de fecha **11 de Abril de 1997**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la modalidad de **Titulación con Informe**, de conformidad con lo establecido por el **Reglamento de Grados y Títulos**, aprobado con Resolución Nº 047-92-CU de fecha 18 de Junio de 1992 y Resolución de Decano Nº 171-92-DFAIQ de fecha 24 de Julio de 1992.

**DEDICO ESTE TRABAJO EN FORMA MUY
ESPECIAL A MIS PADRES EVA Y
GREGORIO, A MI HERMANA COTY EN
NOMBRE DE MIS HERMANOS POR SU APOYO
INCONDICIONAL Y A MI ESPOSA FANY,
RAZÓN DE MI VIDA.**

CONTENIDO

	Pag.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- RESEÑA DE LA EMPRESA.....	3
2.1 Descripción de los Procesos.....	6
III.- POLITICA DE LA EMPRESA.....	14
3.1. Política.....	14
3.2. Misión.....	15
3.3. Actividades Realizadas en la Empresa.....	17
3.3.1. Actividades cotidianas.....	17
3.3.2. Aportes realizados en la empresa.....	18
IV.- OBJETIVO.....	20
4.1. Objetivos Generales.....	20
4.2. Objetivos específicos.....	20
V.- RESUMEN.-.....	21
VI.- FUNDAMENTO TEORICO.....	23
6.1. Producción del Hidrógeno.....	23
6.2. Análisis Orsat.....	24
6.3. Cromatografía de Gases.....	26
6.3.1. Concepto.....	26
6.3.1.1. Desarrollo histórico.....	30
6.3.1.2. Bases físicas del fenómeno.....	31
6.3.1.3. Definiciones.....	34
6.3.2. Instrumental.....	39
6.3.2.1. Fase móvil.....	40
6.3.2.1.1 Recipientes de almacenamiento de la fase móvil.....	41

6.3.2.1.2 Válvulas inyectoras.....	41
6.3.2.2. Registradores.....	43
6.3.2.3. Medición de flujo.....	43
6.3.3. Columna y fase estacionaria.....	44
6.3.3.1. Características generales.....	44
6.3.3.2. Fase estacionaria.....	45
6.3.4. Detectores.....	47
6.3.4.1. Detector de conductividad térmica.....	49
6.3.4.2. Detector de ionización de flama.....	49
6.3.4.3. Detector de captura de electrones.....	50
6.3.5. Análisis cualitativo y cuantitativo.....	51
6.3.5.1. Análisis cualitativo.....	51
6.3.5.2. Análisis cuantitativo.....	55
VII.- TECNOLOGIA DE LA PLANTA DE GAS.....	62
7.1. Funcionamiento de la Planta de Gas.....	62
VII.- DESARROLLO DEL METODO POR CROMATOGRAFIA DE GASES.....	67
7.1. Equipos y Aparatos.....	67
7.2. Descripción.....	68
7.3. Cálculos.....	70
IX.- EVALUACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.....	73
X.- CONCLUSION.....	75
XI.- RECOMENDACIONES.....	77
XII. BIBLIOGRAFIA.....	79
XIII.- ANEXOS.....	81

I INTRODUCCION

El hidrógeno producido a partir de una mezcla de gases Propano-Butano por craqueo catalítico. Puede ser usado, en el proceso de hidrogenación; para la saturación de los ácidos grasos, principales componentes de los aceites vegetales y marinos. Estos aceites hidrogenados sirven para la elaboración de mantecas y margarinas o para mejorar su estabilidad a la oxidación.

En Plantas aceiteras como la de CONSORCIO FABRIL PACIFICO SA. la producción del gas hidrógeno; se realiza por el proceso mencionado anteriormente.

Una de los inconvenientes que presenta este proceso es la impurezas generadas, tales como CO , CO_2 y en menor cantidad CH_4 . Los cuales son considerados como elementos indeseables en el proceso de hidrogenación; es por ello importante tener un método de análisis exacto y confiable para determinar las cantidades de impurezas y poder realizar las correcciones inmediatas en la planta encargada de producir el hidrógeno.

Entre los métodos de análisis de gases, el más conocido es, el ORSAT, el cual tiene como desventaja que no es muy exacto cuando se

requiere determinar porcentajes bajos de CO y CO₂.

El otro método es el de CROMATOLOGRAFIA DE GASES, el cual es más exacto y confiable que el ORSAT ,en la determinación de cantidades bajas de muestras de gases a analizar.

Teniendo estas referencias se implemento, el análisis por CROMATOLOGRAFIA DE GASES , en el laboratorio de la empresa para la determinación de impurezas del gas hidrógeno producido en la planta de gas.

De está manera tratamos de dar una solución a esté problema y a la vez presentar, el informe como una base para poner en funcionamiento el Cromatógrafo de gases, de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC.

II RESEÑA DE LA EMPRESA

En agosto de 1971, el grupo ROMERO adquiere el total de las acciones de la ANDERSON CLAYTON CORPORACION. y constituye en el sector de aceites y grasas comestibles 3 Empresas: CALIXTO ROMERO SA. (Piura) , OLEAGINOSA PISCO SA.(Pisco) y CIA. INDUSTRIAL PERU PACIFICO SA. (Av. 10 de Junio Nª 1020, Sn. Martin de Porres - Lima).

La primera de ellas, orientada a la elaboración de aceites vegetales y compuestos, OLPISA a la fabricación de jabones , aceites vegetales y compuestos y la CIA. IND. PERU PACIFICO, a la elaboración de aceites , mantecas , margarinas todas del tipo vegetal y compuesto, como también a la tostaduría y envasado de café.

En noviembre de 1993 se fusionaron las 3 empresas ,junto a la Compañía encargada de comercializar los productos, CONSORCIO DISTRIBUIDOR SA. (CODISA). con el nombre de CIA. PERU PACIFICO SA. (CIPPSA).

A mediados de febrero de 1995 ; el grupo ROMERO compra a su principal competidor ,en el rubro de alimentos, la CIA. LA FABRIL SA., en 209 millones dólares, considerada la transferencia mas importante del sector privado en ese año.

Luego en Junio de 1995, se funcionan CIPPSA y LA FABRIL ; para crear la empresa mas grande en el sector de alimentos del país; con el nombre de CONSORCIO DE ALIMENTOS FABRIL PACIFICO SA. (CFP).

Por lo cual CFP, se dedica a la producción de los siguientes productos:

- Aceites, Mantecas y margarinas vegetales y compuestos.
- Jabones de lavar.
- Harinas, Fideos y Galletas.
- Tostaduría de café.
- Comercialización de diversos alimentos de primera necesidad como ; azúcar, arroz, leche, conservas etc.

Solamente en el rubro de aceites y grasas, CFP controla el 60 % del mercado nacional, siendo su principal competidor la Transnacional PACOCHA SA. y en segundo lugar los productos importados.

Las ventas de los primeros 6 meses, bordearon los \$ 200 millones y se estima que para fin de año, estén alrededor de los \$400 millones.

En el rubro de aceite y grasas ; CFP cuenta con 3 plantas:

- PTA. COPSA (EX-FABRIL) . LIMA.
- PTA. FAL. (EX. CIPPSA). LIMA.

- PTA. CALIXTO ROMERO. PIURA.

La producción de la PTA. OLPISA (PISCO). fue absorbida por la PTA. COPSA ; en marzo del presente año , en beneficio de la Productividad y competitividad que mantiene la empresa.

Daremos a conocer los producto que son elaborados y envasados en la PTA. FAL (por ser la planta donde desarrolla sus labores , quien redacta el presente informe). los cuales son :

a) ACEITES :

- FRIOL, en diferentes presentaciones.
- CAPRI, en diferentes presentaciones.
- FIORELLA , solamente en 1 Lt.
- WONG, solamente en 1 Lt.

b) MANTECAS:

- NIEVE GALLETA , en cajas x 14 Kg.
- NIEVE FIELD, en cajas x 15 Kg.
- NIEVE K.F., en cajas x 14 Kg.
- NIEVE HELADOS , en cilindros x 150 Kg.
- NIEVE PERULAC, en cajas x 15 Kg
- FAMOSA, en cajas x 14 Kg.

-PANADERA, en cajas x 14 Kg.

c) MARGARINAS:

-PRIMAVERA, en cajas x 14 Kg. y en barras de 110 y 220 g.

-PASTELERA, sin sal en cajas x 15 Kg.

d) CAFE:

-CAFETAL, en bolsas de 50,70,75 y 200 g.

-SELECTO, en bolsas de 200 g.

2.1.- DESCRIPCION DE LOS PROCESOS.

El sistema de producción para aceite y grasas requiere el uso de un limitado número de operaciones. Indicando que se tomara solamente las operaciones realizadas en PLANTA FAL. Por lo indicado anteriormente, a continuación presentamos un resumen de las operaciones.

a).- Neutralización de Aceites y Grasas :

La neutralización de los aceites y grasas se efectúa generalmente saponificando los ácidos grasos libres con una solución de hidróxido sódico, y separando por medio físico los jabones insolubles precipitados en los aceites,

y que tienen un peso específico superior al del líquido en que se encuentra en suspensión, la reacción química de la saponificación es :



y al ser esta una reacción reversible , son las condiciones de presión y temperatura las que determinan la dirección de la misma.

La compañía cuenta con dos secciones automatizadas de refinación continua de aceites:

- **Sección Alfa-Laval** .- procesa generalmente los aceites crudos de pescado y soya y es operada a un flujo promedio de 8000 Lt/hr. pudiendo llegar hasta 10,000 Lt/hr.

- **Sección Sharples** .- básicamente en esta sección son refinados los aceites crudos de algodón, soya o canola. El diseño de sus instalaciones permite trabajar hasta un flujo de 5000 Lt/hr cuando la refinación es realizada en serie, (casos de aceites fáciles de refinar como la soya), y aun flujo de 2500 Lt/hr cuando se refinan crudos con excesiva impurezas (caso de aceite de algodón).

b).- Blanqueo de Aceite y Grasas.

El blanqueo de los aceites se logra mediante un proceso de adsorción. Al tener contacto el aceite con tierras de blanqueo (arcillas activadas) a ciertas condiciones de presión y temperatura. Los materiales polares, que están suspendidos o disueltos en el aceite en concentraciones relativamente bajas, se adsorben en las superficies de las partículas sólidas de las arcillas activadas.

En la planta contamos con dos líneas de producción de aceites blanqueados:

- **Sección blanqueo de aceite de pescado.**- diseñada para procesar sólo aceite de pescado en forma semi-continua, y tiene una capacidad instalada para procesar 145 ton/día.
- **Sección blanqueo de aceites vegetales** .- en esta sección se procesan todos los aceites vegetales y su operación es por batch, siendo su capacidad de producción de 96 ton/día. básicamente el proceso de blanqueo en ambas secciones es el mismo . Es decir el aceite se calienta a una temperatura de blanqueo generalmente 95-110 °C, se agrega el adsorbente y se combina con el aceite para su dispersión se desaira la mezcla y se elimina la humedad,

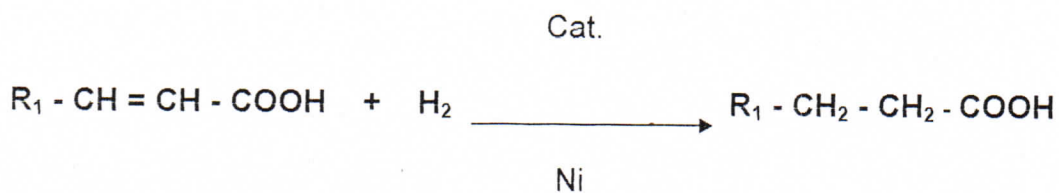
todo esto mediante la presión de vacío en el reactor de blanqueo que debe operar a 26 PgHg.

Los niveles de normales de adsorbente son de 0.25 - 3 % de tierra de blanqueo y el tiempo de contacto que en él se establece es de 20 minutos. luego de este período, el aceite está apto para ser filtrado.

c) Hidrogenación de Aceites y Grasas.

La Hidrogenación es un proceso, mediante el cual los aceites líquidos son convertidos en grasa plásticas semi-sólidas, adecuadas para la fabricación de mantecas, margarinas o aceites parcialmente hidrogenados.

Con la hidrogenación se aumenta la estabilidad oxidativa y mejora el color de la grasa, la reacción que se produce es la siguiente



La hidrogenación de una grasa consiste en la adición de hidrógeno en correspondencia al doble enlace. Esta reacción se acelera en presencia de catalizadores como el níquel.

En la planta contamos con tres reactores de hidrogenación tipo batch:

- **Convertidor No 1** .- cuya capacidad es de 10.5 ton/lote, su capacidad estándar de producción es de 750 ton/mes.
- **convertidor No 3** .- posee una capacidad de 20 ton/lote, y su capacidad de producción es de 1500 ton/mes.
- **Convertidor No 4** .- su capacidad es de 15 ton/lote, y su capacidad de producción mensual es de 1500 ton/mes.

d) Fraccionamiento de Aceites.

La operación de fraccionamiento de aceites tiene como objetivo separar la fracción líquida (oleína), de una fracción sólida llamada estearina.

Esta operación se realiza enfriando el aceite hasta una temperatura a la cual se cristaliza ciertos componentes grasos, separándose después de la fracción líquida por filtración.

En la planta contamos con tres secciones de fraccionamiento de aceites:

- **Fraccionamiento de Pescado (FRAPES).**- esta sección fracciona el aceite de pescado parcialmente hidrogenado (HMP), posee 10 cristalizadores de 18 Toneladas cada uno, su capacidad de producción es de 100 ton/día, y el sistema de control y operaciones es realizado mediante controladores automáticos.

- **Fraccionamiento de Algodón (FRACOT).**- en esta sección se fracciona el aceite blanqueado de algodón y su capacidad de producción es de 25 ton/día la secuencia de operación se realiza en forma manual, mientras que la cristalización es realizada por acondicionamiento de la temperatura en la cámara de cristalización.

- **Fraccionamiento de Palma (FRAPAL).**- la materia prima que se usa es el refinado físico de palma, posee 3 maduradores de 4.2 toneladas y su capacidad de proceso es de 50 ton/día. En esta sección las operaciones de carga, cristalización y descarga es realizado por medio de un PLC (Controlador Lógico programable) que lo hacen una planta totalmente automática y eficiente.

e) Desodorización de Aceite y Grasas.

La desodorización es el proceso de destilación con arrastre de vapor a condiciones de baja presión y elevadas temperaturas, con el objeto de

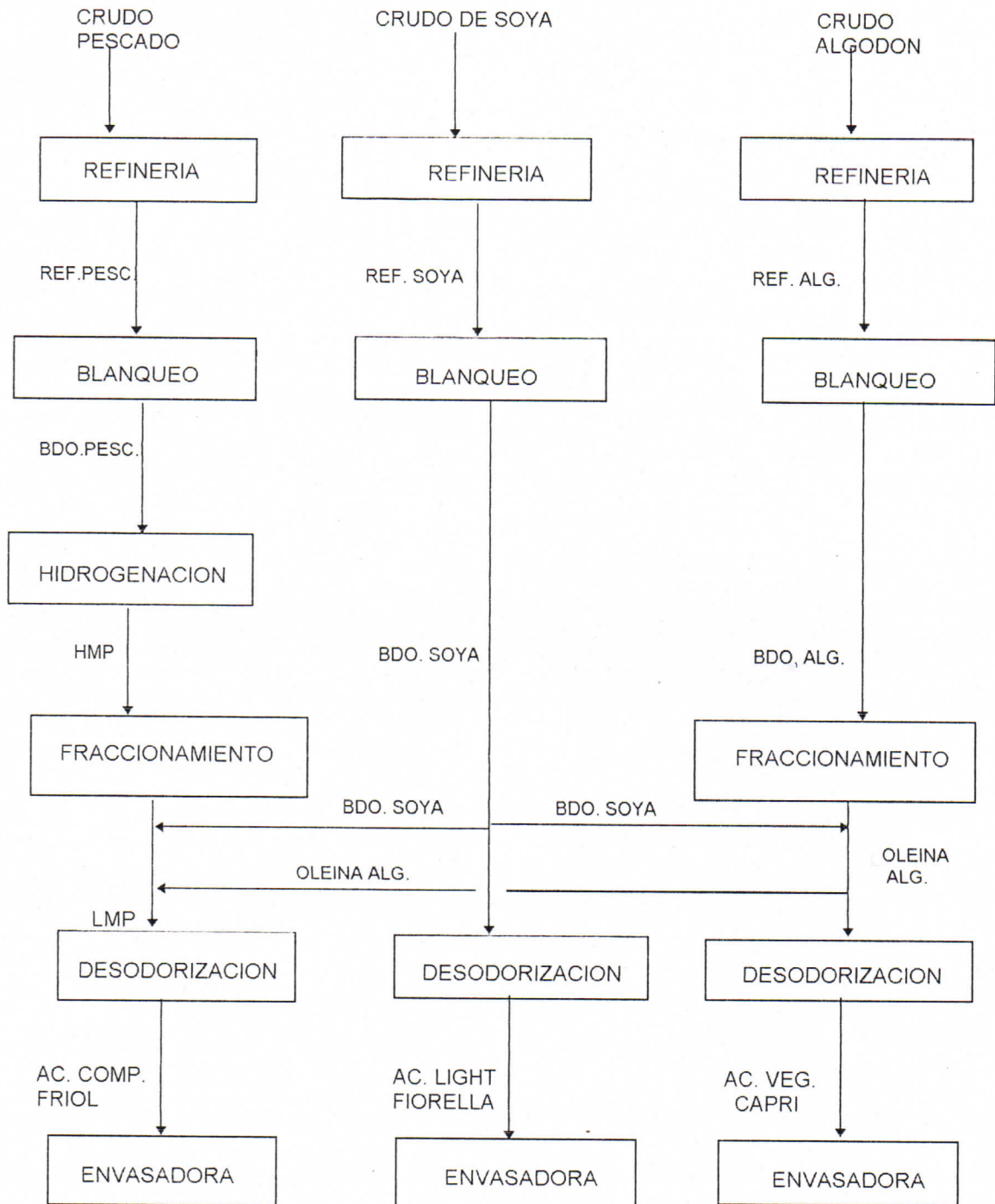
eliminar las sustancias odoríferas y saporíferas, generalmente hidratos de carbono no saturados, ácidos grasos de bajo peso molecular , aldehídos y cetonas contenidos en los aceites y grasas.

La planta posee dos sistemas de desodorización:

- **Desodorización batch.**- en esta sección la operación es por lotes de 10 toneladas, y su capacidad de producción es de 1250 ton/mes . generalmente este desodorizador es usado para mantecas y margarinas.
- **Desodorización semi-continua.**- El cual tiene una capacidad de producción media de 6000 Kg/hr. y posee capacidad instalada para procesar 4200 ton/mes. Generalmente los aceites y mantecas de gran volumen de producción son procesados en este desodorizador por ser mas eficiente.

La desodorización es la ultima etapa en el proceso de refinación de los aceites, luego de aquí el aceite esta listo para ser envasado, a la vez da una referencia de la capacidad de refinación de una planta de aceites. por lo cual podemos decir que PLANTA FAL, tiene una capacidad de refinación de 5450 ton/mes. actualmente la empresa trabaja a 3500 ton/mes. es decir al 64% de su capacidad instalada.

DIAGRAMA N° 1 DIAGRAMA DE BLOQUES PARA PRODUCCION DE ACEITES



III POLITICA DE LA EMPRESA

Actualmente CFP se encuentra desarrollando a nivel de todas sus plantas, un PROGRAMA DE MEJORAMIENTO CONTINUO (PMC), dentro del cual se encuentran lograr la CALIDAD TOTAL de todos sus productos que elabora ,así también como obtener la certificación ISO 9002.

Todo esto dentro de un objetivo , el cual es ser mas competitivo y productivo para poder enfrentar la globalización del mercado mundial que actualmente se esta desarrollando.

Como muestra de ello daremos a conocer , la POLITICA y MISION de la empresa, la cual es del conocimiento de todos los miembros que la integran.

3.1 .- POLITICA

CFP. es una empresa que está decidida a establecer una organización que; a través de la cultura empresarial de la excelencia , sea reconocida por sus accionistas, trabajadores , usuarios y comunidad en general como una compañía suministradora de bienes de servicios en óptima calidad, que satisfagan ampliamente las expectativas y necesidades de nuestros clientes.

Utilizando la tecnología más avanzada disponible y capacitando ,desarrollando e integrando nuestro capital humano. Obtendremos y mantendremos el liderazgo en todas las categorías de negocios en que operamos.

3.2.- MISION

Es importante que una empresa defina claramente su MISION .

En nuestro caso nos definimos como una empresa de alimentos integrada por seres humanos , dispuestos a trabajar en equipo y comprometidos en lograr standares de EXCELENCIA en la satisfacción del cliente en todos los negocios en los que participamos.

El objetivo es alcanzar la **clase internacional** ; lo cual significa que nuestros productos tendrán que ser competitivos en cualquier mercado del mundo. hoy en día en que las grandes empresas están en un proceso de globalización , competir en el mercado externo solo podrá lograrse con productos de muy alta calidad, al precio de competencia y que pueda copar las necesidades de un consumidor extranjero exigente.

Para lograr este objetivo es necesario tener una cultura de calidad. Esta cultura es la que nos diferencia del resto de las empresas, por ello

tenemós una estrategia bien diseñada y se encuentra en el contenido de los principios definidos en la misión los cuales son:

- **Impresionar a nuestros clientes**, tanto internos como externos, con un servicio excepcional desde la primera vez y todas la veces.

- **Mejorar, mejorar, mejorar**, constantemente la calidad y el valor de los bienes que producimos así como la destreza colectiva de los servicios que proporcionamos.

- **Desarrollar el recurso humano**, promoviendo el talento personal , creando una atmósfera de trabajo segura que reconozca y premie los logros ,alentando su participación y crecimiento.

- **Trabajar inteligentemente**, eliminando toda perdida de materiales, tiempo y esfuerzo, todas las barreras y pasos extras que impiden hacer bien nuestro trabajo.

- **Hacer lo correcto**, manteniendo un alto estándar de integridad y conducta ética, así como un buen comportamiento como ciudadanos en nuestra comunidad.

3.3 Actividades Realizadas En La Empresa

3.3.1 Actividades cotidianas.

- 1.- El cargo que ocupo en la empresa es de **QUIMICO ANALISTA**. El cual está encargado de realizar y dirigir todos los análisis cualitativos , cuantitativos , fisicoquímicos , sensoriales e instrumentales ; llevados a cabo en el laboratorio del Dpto. de Control de Calidad de la empresa.
- 2.- Se encarga de la inspección metrológica de los productos envasados de la empresa.
- 3.- Es responsable de que se realice el control de calidad de material de empaque que ingresa a la empresa por los diferentes proveedores.
- 4.- Coordina con el supervisor de planta y proceso , sobre las modificaciones y/o controles adicionales que se van estableciendo de acuerdo a los análisis o necesidades de calidad para lograr la productividad en todos los procesos.
- 5.- Es responsable de que se realice el Control de Calidad a la semilla de algodón que ingresa a la planta ; así también como de los aceites crudos de soya , canola y pescado.

6.- capacitación y educación permanente al personal obrero en control estadístico de procesos ,debido a que la rotación del personal en el proceso de envasado es periódico.

7.- Recopilación y resumen de datos obtenidos en cada uno de los 3 turnos ; para mantener informado sobre los procesos que se realizan en la planta al Jefe de Control de Calidad.

8.- Reemplaza al Jefe de Control de Calidad en ausencia de éste. En el Laboratorio.

3.3.2 Aportes realizados en la empresa.

1.- Se logró implementar el Análisis cromatográfico para la determinación de impurezas del hidrógeno , proveniente de la planta de gas . Logrando rapidez y exactitud en los resultados de los análisis.

2.- En coordinación con el Dpto. de Investigación y Desarrollo ; Producción y Control de Calidad, se logró producir una formulación de manteca para panificación . A la vez se logró mejoras sustanciales en mantecas ya producidas por la empresa.

3.- En coordinación con el Jefe de la Sección de Margarina, Producción y Control de Calidad. Se logro mejorar las margarinas para poder tener una mejor resistencia al medio ambiente en las épocas de verano.

4.- Se realizaron investigaciones de mezclas de aceites con inhibidores , para utilizar blanqueado de algodón en los aceites vegetales para bidones y latas. Próximamente se utilizara en botellas para lugares cálidos, con lo cual se logra un gran ahorro de dinero en la empresa.

5.- Se implemento un método para determinar el color en los aceites; mediante espectrofotometría uv-visible. Indicando que el color de los aceites son medidos generalmente en un aparato denominado colorimetro, por comparación visual.

6.- Se implemento un método para recuperar el reactivo P-anisidina (el cual se utiliza en el análisis de totox¹. en los aceites y grasas desodorizadas). éste reactivo tiene la particularidad de oxidarse muy rápidamente ,si es que no se guarda en lugares oscuros y de baja temperatura. A la vez que es muy costoso.

¹ totox, es un análisis que muestra el grado exacto del deterioro de un aceite o grasa deodorizada.

IV OBJETIVO

4.1- Objetivos Generales:

1.- Estudiar el sistema de producción del Hidrogeno a partir del craqueo de la mezcla de gases Propano-Butano, determinando las impurezas generadas por Cromatografía de Gases.

4.2- Objetivos específicos:

1.- Definir y determinar los fundamentos teóricos de la cromatografía de gases, así también como de la producción del hidrogeno a partir del craqueo catalítico de la mezcla de gases Propano-Butano

2.- Descripción del procedimiento tecnológico de la producción del gas hidrogeno a partir del craqueo de la mezcla de gases Propano-Butano.

3.- Determinar por Cromatografía de Gases las impurezas generadas en la producción del hidrogeno, en la planta de gas de la empresa.

V RESUMEN

En el presente informe se describe los fundamentos básicos de la cromatografía de gases y el respectivo método de análisis realizado en el laboratorio , para la determinación de las impurezas del hidrógeno producido en la planta de gas de la empresa.

En el siguiente estudio se trata de enfocar la cromatografía desde un punto de vista lo más unificado posible , y dentro de esto , enfocamos la cromatografía de gases, la cual es una técnica de separación que se basa, por lo general, en el reparto de un compuesto entre una fase móvil en estado vapor y una fase estacionaria.

Como se sabe el gas fluye a través del soporte en una columna precalentada y por último a través de un detector, el cual lleva la señal a un integrador el cual determinará el cromatograma, que ayudara a la determinación de los compuestos analizados.

El hidrógeno producido a partir del craqueo de una mezcla de gases Propano-Butano , del cual explicaremos su proceso tecnológico. Es usado principalmente para, la conversión de aceites en mantecas y margarinas .

Indicando la importancia de la pureza del gas hidrógeno en este proceso, ya que un contenido de 0.2 % de CO y/o CO₂, como impurezas en el hidrógeno es suficiente para retardar en forma excesiva el proceso de hidrogenación.

Por ello es importante mantener un control de calidad estricto en la planta de producción de hidrógeno.

Siendo el análisis por cromatografía de gases el más exacto y confiable con respecto al análisis Orsat, que anteriormente se realizaba en el laboratorio de la empresa.

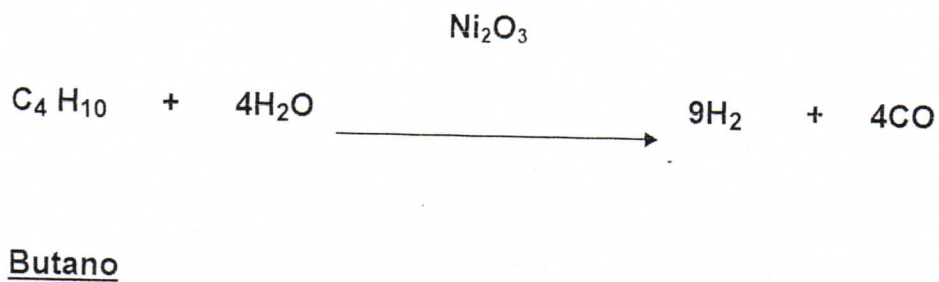
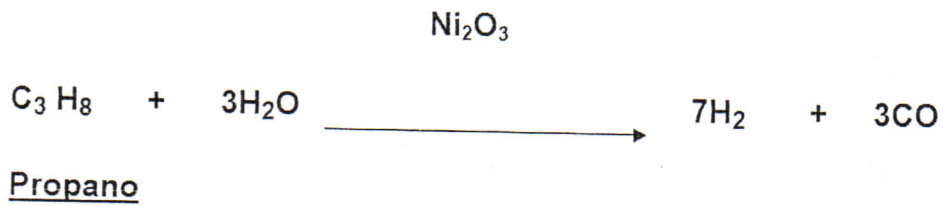
Por lo tanto el presente trabajo representa una solución para la identificación cualitativa y cuantitativa de las impurezas del hidrógeno, producido en la planta de gas de la compañía.

VI FUNDAMENTO TEORICO

6.1 Producción del Hidrógeno.

El hidrógeno (en la planta de gas de la empresa) es producido por el craqueo catalítico de una mezcla de gases Propano-Butano. a una temperatura de 860 °C y en presencia de Ni₂O₃ como catalizador.

Las reacciones que se producen son las siguientes:

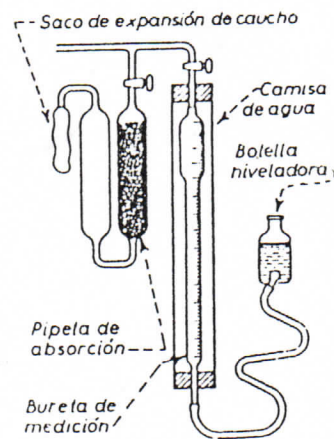


6.2 Análisis Orsat

El Analizador Orsat , consiste en una bureta calibrada , un frasco nivelador para mover el gas y ajustar la presión y pipetas para absorber los diferentes gases.

En la figura N ° 1 se muestra un analizador Orsat de una sola etapa.

Fig. 1 ANALIZADOR ORSAT



El frasco nivelador se utiliza para aspirar el gas dentro de la bureta calibrada, en la cual se ajusta su volumen a la presión atmosférica ;después se utiliza el agua desplazada (u otro líquido confinado),que debe estar bien saturada con los gases para obligar a la mezcla a pasar sucesivamente por las distintas pipetas.

Durante la absorción de un componente ,se considera ésta terminada cuando ya no se observa disminución en el volumen total del gas para ver su porcentaje en la muestra original.

En un aparato (Hays), se aspira el gas dentro de una cámara medidora inclinando aquél. La cámara calibrada está en comunicación con la atmósfera por la tubería de salida. Inclinando el aparato en sentido opuesto se obliga al gas a pasar a la cámara de absorción ,cerrando al mismo tiempo la tubería de salida.

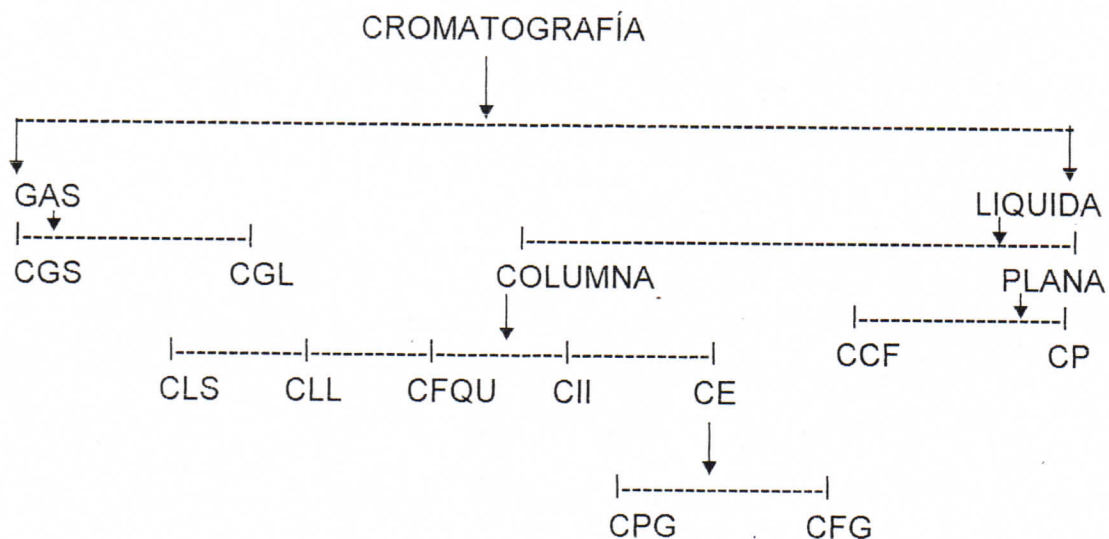
La absorción de uno de los gases componentes hace que disminuya la presión , indicando un fuelle esta disminución , lo que se utiliza como una medida de la composición del gas . Para los gases de combustión, la primera pipeta de absorción contiene una solución concentrada de KOH (una parte de KOH y dos partes de H₂O) para absorber el CO₂ ; la segunda , Pirogalol alcalino (una parte de pirogalol y tres de H₂O , más un volumen igual de la solución anterior de KOH) para absorber el oxígeno ; y la tercera , Cu₂Cl₂ para absorber el CO. (Cu₂Cl₂ = mezclar en un frasco grande que contiene desperdicios de cobre, 150 gr. de Cu₂Cl₂ y 1 litro de HCl de densidad = 1.12 g/cm³). la solución de KOH absorbe aproximadamente dos veces su volumen y la solución de Cu₂Cl₂ solamente su propio volumen, poco más o menos.

6.3 Cromatografía de Gases.

6.3.1 Concepto :

La cromatografía es una técnica que permite separar, aislar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases, una estacionaria y otra móvil de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria, de acuerdo con la naturaleza de las fases involucradas y con los mecanismos de separación es posible distinguir diferentes tipo de cromatografía, tal como se muestra en la fig. N° 2.

FIG. N° 2 ESQUEMA DE LA CROMATOGRAFIA



Métodos cromatográficos:

- CGS** : Cromatografía gas - sólido.
- CGL** : Cromatografía gas - líquido.
- CLS** : Cromatografía líquido - sólido.
- CLL** : Cromatografía líquido - líquido.
- CFQU** : Cromatografía de fase química unida.
- CII** : Cromatografía de intercambio iónico.
- CCF** : Cromatografía de capa fina.
- CP** : Cromatografía de papel.
- CE** : Cromatografía de exclusión.
- CPG** : Cromatografía de permeación en gel.
- CFG** : Cromatografía de filtración en gel.

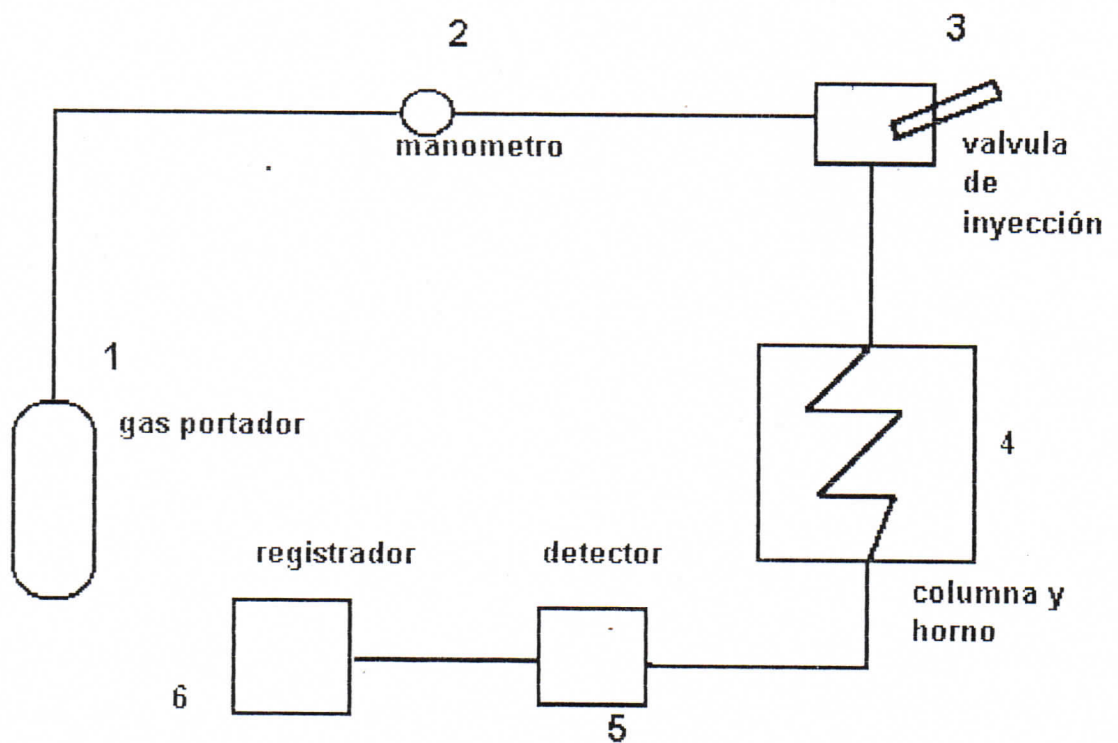
La metodología de la cromatografía gaseosa se divide en dos clases , de acuerdo solo con la naturaleza de la fase estacionaria dado que la fase móvil es siempre un gas. estas clases son:

- a) Cromatografía gas - sólido (CGS)**, en la cual la fase estacionaria es un material adsorbente de tipo sólido y las partículas del soluto son extraídas de la fase móvil mediante fuerzas electrostáticas.
- b) Cromatografía gas - líquido (CGL)**, en el cual la fase estacionaria es un adsorbente del tipo sólido cubierto de una delgada capa de líquido, basada en sus coeficientes de partición entre ellas y la fase móvil gaseosa.

Es importante indicar que dentro del trabajo desarrollado nos ubicamos en el sector de la cromatografía gaseosa, y dentro de ésta, en la cromatografía de gas - sólido.

A continuación presentamos, las partes principales de un cromatógrafo de gases. fig. N° 3

Fig. N° 3 PARTES PRINCIPALES DE UN CROMATOGRAFO DE GASES



1.- **Balón con gas portador.**- En calidad de gas portador se utiliza principalmente helio, nitrógeno o argón. la selección del gas portador depende habitualmente del tipo de detector. El gas portador es la fase móvil ;su función es la de ayudar a "empujar" a la muestra para que pueda ser transportada por toda la columna.

2.- **Medidor de presión.**- Ayuda a mantener una presión constante del gas portador por toda la columna.

3.- **Válvula de inyección** .- Permite la entrada de la muestra a la columna del cromatógrafo.

4.- **Columna y horno** .- El horno a la vez que proporciona calor ,permite mantener el sistema a una temperatura constante y la columna es el corazón del cromatógrafo donde se aloja la fase estacionaria . Es aquí donde se produce la separación de las sustancias que se analizan en el cromatógrafo.

5.- **Detector.**- Es el cerebro del cromatógrafo, es el que identifica a los compuestos a la salida de la columna.

6.- **Registrador** .- Como su nombre lo indica ; registra las señales enviadas por el detector, formando los cromatogramas de las muestras analizadas.

Puede ser un integrador , el cual a la vez registra y calcula las áreas del cromatograma.

6.3.1.1 Desarrollo histórico:

La etimología de la palabra cromatografía viene de 2 voces griegas ;

Chroma = color.

Graphos = escritura.

lo cual significa, **color escrito**.

Corresponde al Químico ruso MIKHAIL TSWETT (, 1872 - 1919) haber establecido , entre 1903 - 1910 las ventajas de la cromatografía y la adopción de su terminología , así como haber sentado las bases de los principales procedimientos experimentales relativos a esta técnica.

En 1941 , los investigadores MARTIN y SYNGE en busca de una solución al problema de determinadas cantidades muy pequeñas de aminoácidos introdujeron la "cromatografía de reparto" los que le valió el Premio Nobel de química en 1952.

En ese mismo año , MARTIN Y JAMES introdujeron la CROMATOGRAFÍA DE GASES , la cual se ha convertido en unas de las técnicas analíticas más útiles para el análisis de gases y compuestos

orgánicos volátiles se calcula que activamente existen unos 100,000 cromatógrafos de gases en todo el mundo.

A partir de 1968 se introdujo un avance considerable en la cromatografía líquida ;introduciendo las altas presiones de operación y sistemas de detención continua ; dando nacimiento a la HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Performance). que es actualmente la de mayor desarrollo a nivel mundial.

6.3.1.2 Bases Físicas del Fenómeno.

La cromatografía de gases esta basada en la separación fisicoquímicas de los componentes a analizar que se encuentran en la fase gaseosa a su paso a lo largo de un sólido-poroso o líquido no volátil.

La teoría de la separación cromatográfica gaseosa todavía no está elaborada definitivamente en la actualidad, la conducta de una sustancia que pasa por la columna se describe habitualmente a base de la teoría de los platos o de la teoría de la difusión efectiva.

Lo esencial de la teoría de los platos consiste en que la columna cromatográfica se considera como un conjunto de una serie de escalones

Puede ser un integrador , el cual a la vez registra y calcula las áreas del cromatograma.

6.3.1.1 Desarrollo histórico:

La etimología de la palabra cromatografía viene de 2 voces griegas ;

Chroma = color.

Graphos = escritura.

lo cual significa, **color escrito**.

Corresponde al Químico ruso MIKHAIL TSWETT (1872 - 1919) haber establecido , entre 1903 - 1910 las ventajas de la cromatografía y la adopción de su terminología , así como haber sentado las bases de los principales procedimientos experimentales relativos a esta técnica.

En 1941 , los investigadores MARTIN y SYNGE en busca de una solución al problema de determinadas cantidades muy pequeñas de aminoácidos introdujeron la "cromatografía de reparto" los que le valió el Premio Nobel de química en 1952.

En ese mismo año , MARTIN Y JAMES introdujeron la CROMATOGRAFÍA DE GASES , la cual se ha convertido en unas de las técnicas analíticas más útiles para el análisis de gases y compuestos

pequeños, o sea, de unos platos que contienen la fase gaseosa y la fase líquida. Se supone también que en el momento inicial toda la sustancia se encuentra en el primer plato con la particularidad de que cierta porción suya Ejm. "q", estará en la fase gaseosa, y la porción "p" en el plato anterior.

Cada porción volverá a repartirse entre las fases, pero ya en dos platos, es decir, tiene lugar una distribución de componente. El gas portador gradualmente desplaza la sustancia en la columna. La concentración en la sustancia en el primer plato disminuye, si el proceso se repite muchas veces; en el cromatograma se diseña un pico, cuya forma para un gran número de platos se expresa por la ecuación de Gauss.

La teoría de la Difusión Efectiva considera el vínculo del ensanchamiento de la banda con los procesos de difusión y de intercambio de masas. El movimiento de los componentes analizados, condicionado por el coeficiente de difusión de los mismos, en el flujo de gas portador influye sobre la forma del pico. Al ensanchamiento de como la banda de la sustancia a investigar también conduce el hecho de que sus moléculas que se encuentran en la fase líquida se atrasan de las moléculas arrastradas por el flujo de gas.

El intercambio de masas, es decir los procesos de adsorción sobre la superficie del líquido o sólido poroso, la difusión al seno de la película o sólido; adsorción sobre la superficie del soporte y las transiciones inversas

correspondientes hacia la fase gaseosa en las condiciones reales ocurren con distintas velocidades. La influencia de todos los procesos citados anteriormente se consideran mediante la introducción del Coeficiente Efectivo total de Difusión.

De lo dicho anteriormente resulta evidente que en la eficacia del análisis por cromatografía gaseosa influye los siguientes factores:

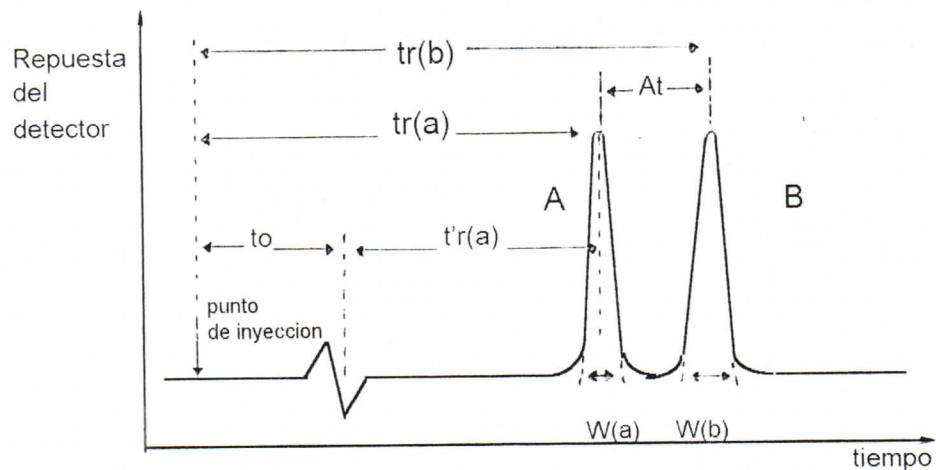
- Selección de la fase líquida o sólido poroso correspondiente y la cantidad de la misma.
- Velocidad del gas portador.
- Tamaño de las partículas del adsorbente sólido.
- Temperatura a la cual se hace el análisis.
- La cantidad de la muestra introducida.
- Longitud de la columna.
- Posibilidad de interacción del adsorbente con las sustancia a analizar etc.

El cálculo teórico de todos los factores no siempre es posible, y por eso el análisis cromatográfico depende en sumo grado de la habilidad y experiencia del analista.

6.3.1.3 Definiciones

El lenguaje común empleado en cromatografía utiliza algunos términos y símbolos característicos de esta técnica instrumental ; a continuación se dan los más utilizados ,indicando en los casos pertinentes su importancia operacional y la forma que son evaluados. Figura No 4.

Fig. N°4 CROMATOGRAMA TIPICO



1.- Tiempo de retención (T_r) .- Es el tiempo que la muestra permanece dentro de la columna y se mide desde el momento en que la muestra se introduce en el sistema hasta el momento en que se obtiene el punto máximo de la señal o pico. (Fig. 4).

El tiempo de retención es característico de la muestra, la columna, la fase móvil y la temperatura. Por lo general se emplea como medida de tipo cualitativo y se expresa en minutos o segundos.

2.- Tiempo muerto (T_0).- Es el tiempo que demora en atravesar el sistema un compuesto no retenido, es decir que no interactúa con el soporte y eluyente cromatográfico.

Se determina midiendo el tiempo de retención de la fase móvil misma o bien de una muestra similar.

3.- Tiempo de retención ajustado (T'_r).- Es la diferencia entre T_r y T_0 , es decir la medida del tiempo que la muestra permanece retenida en el material de relleno de la columna . se define como:

$$T'_r = T_r - T_0$$

4.- Anchura de la base de las señales (W_b).- Es el ancho en la base del pico cromatográfico.

5.- Número de plato teóricos o Eficiencia (N).- Es una medida de la eficiencia de la columna y sistemas asociados, y es así que cuanto mayor sea N , más eficiente será la columna.

Un plato teórico es el equilibrio de distribución de la muestra entre la fase móvil y la fase estacionaria.

$$N = 16 (T_r / W_b)^2$$

T_r y W_b (En unidades de tiempo, volumen , distancia etc.).

6.- Altura equivalente a un plato teórico (AEPT).- Es la longitud de la columna requerida para obtener un equilibrio de la muestra entre la fase móvil y la fase estacionaria se representa por :

$$AEPT = L / N$$

L = es la longitud de la columna (expresada habitualmente en milímetros).

Sí AEPT es pequeño, significa un mayor número de platos por unidad de longitud y por lo tanto la columna será más eficiente.

7.- Velocidad lineal promedio de la fase móvil (μ) :

$$\mu = L / T_o$$

Se usa cuando se representa esquemáticamente AEPT en función de u. (gráfica de van demter).

8.- Coeficiente de distribución o de reparto (k).- Es una propiedad física fundamental de cada sustancia . Es característico de cada muestra y del sistema de fase móvil y de fase estacionaria en consideración, y también es función de la temperatura.

$$k = \frac{\text{cantidad de muestra / mililitro de fase estacionaria}}{\text{cantidad de muestra / mililitro de fase móvil}}$$

9.- Relación de fases (β) .- Significa que, por cada sección de columna , equivale a la proporción de volumen de dicha sección ocupado por la fase móvil y la fase estacionaria.

$$\beta = \frac{\text{mililitros de la fase móvil}}{\text{mililitros de la fase estacionaria}}$$

10.- Relación de capacidad (k') .-

$$k' = \frac{T_r}{T_o} = \frac{\text{tiempo en la fase estacionaria}}{\text{tiempo en la fase móvil}}$$

Se puede expresar también como :

$$k = k' \times \beta$$

11.- Resolución (R) .- Es una medida cuantitativa del grado de separación obtenido entre dos compuestos :

$$R = 2 \left(\frac{T_{r2} - T_{r1}}{W_a + W_b} \right)$$

donde:

T_{r2} , T_{r1} , W_a y W_b --- expresado en las mismas unidades .

un valor de $R = 1.5$ significa separación completa.

12.- Selectividad (S) .- Es una medida de la solución diferencial de dos compuestos en la fase estacionaria .

$$S = T'_{r2} / T'_{r1}$$

valores altos de S ; significa mejores separaciones . Ejm. 1.1 sería un buen valor.

6.3.2 Instrumental.

En el instrumental hay ciertas características de índole general que deben evaluarse al considerar un instrumento ya sea con fines de adquisición o de formarse una idea sobre la utilidad que pueda prestar dichas características, las cuales son.

a) Versatilidad .- El instrumento debe ser apto para resolver y trabajar con muestras de diferentes tipos, debe prestarse a las distintas técnicas cromatográficas y realizar el máximo de las operaciones, deberá tener controladores de temperaturas para la columna y el detector así también como controladores de flujo para obtener rapidez.

b) Rapidez.- Para ello es necesario contar con materiales de relleno de columna de alta eficiencia.

c) Reproducibilidad y estabilidad.- El instrumento debe proveer un control adecuado sobre los parámetros de operación, tales como el flujo de la fase móvil, la temperatura, presión etc. y para ello debe estar previsto de controladores de temperatura, flujo, manómetro y detectores.

d) Sensibilidad .- La sensibilidad de todo cromatógrafo de gases depende sobre todo del sistema de detención que utiliza. un estudio detallado de las

características citadas permitirá elegir el instrumento que mejor se adapte al tipo de trabajo que se quiere efectuar.

6.3.2.1 Fase Móvil (gas portador)

Aunque la fase móvil no es parte del instrumental propiamente dicho, el control de la presión, el flujo y la composición de la misma son muy importantes; de ahí que este capítulo se traten los aspectos generales y las características de la fase móvil.

En lo que atañe a las características que debe presentar todo gas portador ,para ser útil en cromatografía de gases cabe citar :

- No degradar la fase estacionaria.
- Ser inerte.
- No reaccionar con la muestra a analizar.

El gas portador o fase móvil debe ser de alta pureza , Ejm. para el Helio debe ser de 99.95 % de pureza.

Los gases portadores comúnmente empleados en cromatografía de gases son:

- Helio.
- Argón.
- Nitrógeno.

-Hidrógeno.

En la Fig. N°3 , se muestra los componentes básicos de un cromatógrafo de gases.

6.3.2.1.1 Recipientes de almacenamiento de la fase móvil.- En caso de helio y argón se recomiendan que deben estar en balones de aluminio.

En caso de nitrógeno y e hidrógeno en balones de acero inoxidable. Es necesario la eliminación minuciosa del agua, con cuyo fin el gas se hace pasar a través de desecadores especiales o tamices moleculares de 5 Å.

La estabilidad del flujo de gas influye mucho sobre la reproducción de los resultados, y por eso es importante que esté provisto de un estabilizador de presión (manómetro).

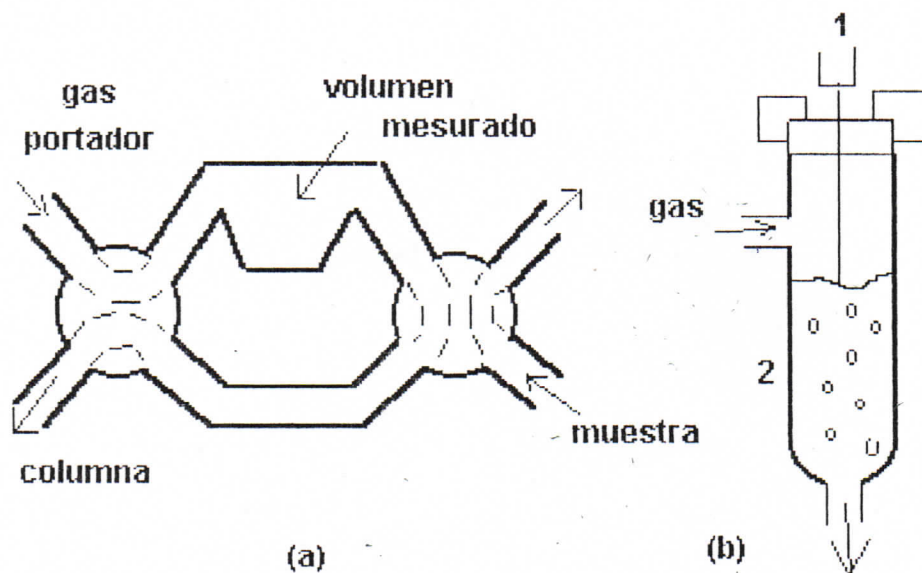
6.3.2.1.2 Válvulas inyectoras.- Esta parte del instrumento exige cuidadoso diseño puesto que debe, tener un volumen pequeño y sus cavidades deben ser bien barridas por la fase móvil.

Las válvulas inyectoras se fabrican sólo de materiales inertes, como el teflón y el acero inoxidable. La eficacia de la separación cromatográfica

depende de la magnitud de la muestra y de la manera de introducirla en el cromatógrafo . Es necesario garantizar la muestra mínima posible y el tiempo mínimo de introducción.

En la Fig. 5. Se representan dos dispositivos, los más difundidos para introducir las muestras en Cromatografía de gases.

Fig. 5, a) Inyección de la muestra gaseosas; b) Inyección de la muestra líquida (1, Jeringuilla ; 2 , Columna)



Las muestras líquidas se inyectan ordinariamente con ayuda de jeringuillas especiales. El volumen de la muestra varía corrientemente en los límites de 0.1 a 10 μ l. En dependencia del tipo de detector.

Las muestras gaseosas se inyectan, a través de un rotámetro el cual medirá el flujo en un determinado tiempo generalmente entre 10 a 50 seg.

6.3.2.2 Registradores.

Su función es representar en un registro gráfico la señal dada por el detector. Se pueden usar registradores (recorder) potenciómetricos de 1 o 10 mv. Que tengan repuestas rápida de la pluma y velocidad variable de papel. Generalmente se usan integradores que dan los tiempos de retención y las áreas del cromatograma directamente.

Últimamente se tiene el uso de computadoras, las cuales disponen de una diversidad de software sobre cromatografía en el mercado.

6.3.2.3 Medición de Flujo.

En cromatografía de gases las técnicas más usadas para medir el flujo del gas portador (o de la muestra, en caso de ser gaseosas) a través de la columna son :

-Medidores de flujo (rotametros) , que consisten en un pequeño tubo de vidrio de sección cónica ,en cuyo interior una pequeña esfera metálica flota dentro del gas por efecto de la fricción que produce al paso de éste dentro fases de dicho tubo.

-Estabilizadores de presión (manómetros) , estos son los recomendables, (para análisis de muestras gaseosas) pues sufren menos variación. En la actualidad son los que más se usan.

6.3.3 Columna y Fase Estacionaria.

En todo sistema cromatográfico, la columna es el "corazón" del sistema, puesto que en ella se lleva a efecto la separación de componentes de la mezcla en estudio. Se hará por tanto una descripción de algunas de sus características generales, tales como el material de que están hechas, su longitud, diámetro, etc. y luego con más detalle, de los materiales de relleno.

6.3.3.1 Características generales.

Básicamente la columna consiste en un segmento de tubo de algún material inerte y de diámetro uniforme. De entre todos los materiales, el acero inoxidable es el más usado. Algunos casos se ha empleado vidrio de paredes gruesas.

La longitud de la columna generalmente varía entre 1 a 5 mt. Pero las columnas capilares pueden llegar hasta 300 mt. El diámetro en la mayoría de los casos es de alrededor de 3 a 4 mm., pero en columnas capilares pueden llegar a 0.5 mm. La capacidad de la columna depende de su longitud, diámetro y material de relleno. En general las columnas muy eficaces son las capilares (0.5 a 2 mm.), pero tienen el inconveniente de ser muy caras.

Respecto a la forma o geometría de la columna, por regla general se prefiere las rectas ; pero por problemas de capacidad en el cromatógrafo :se enrollan en forma de " U " , " O " u " 8 " . En todo caso recuérdese que cualquier estrangulamiento de la columna provocará una gran pérdida en su eficacia.

Las conexiones que se hagan entre columna, así como entre la columna y el detector o el inyector deben de ser herméticos y tener un volumen pequeño. En los extremos de la columna se coloca un disco de teflón o metal poroso para evitar que el relleno de la columna se afloje o pierda.

6.3.3.2 Fase estacionaria.

Los materiales mas usados como "relleno" (fase estacionaria) son ; Gel de sílice, alúmina , zeolitas, celulosa , carboxil etc.

Gran parte de estas son hechas a base de tierras de diatomeas, aunque se tiene poca información en sí de la composición exacta pues los fabricantes son muy reservados en este aspecto.

En la cromatografía de gases se usan columnas, cargadas con soporte sólido (adsorbente. para CGS) y con fase líquida aplicada a este (para CGL).

Los soportes sólidos, como regla, han de ser inertes químicamente, tener una superficie específica en los límites de 1 - 10 m² /gr. y poseer una estabilidad mecánica y térmica. Es también importante el tamaño de las partículas del cual depende la resistencia al flujo de gas.

El soporte sólido se desmenuza hasta partículas de 0.1 - 0.2 mm ; de diámetro lo que corresponde aproximadamente a 60-80 mallas. En algunos casos, al analizar las sustancias polares, el adsorbente sólido se somete a un tratamiento adicional antes de aplicar la fase líquida. La eficacia de la separación cromatográfica depende en grado considerable de la elección de la fase líquida, que se aplicara al soporte sólido (CGL).

A la selección de la fase líquida es necesario tener en cuenta la naturaleza de la sustancia a analizar, la interacción de éstas con la fase líquida inmóvil, la polaridad de la fase y la posibilidad de formación de hidrógeno con los compuestos investigados.

En resumen podemos decir : que el "relleno" ideal sería aquel que, en el menor tiempo posible, diera la mejor resolución para la separación de la mezcla, tuviera la máxima capacidad de muestra, fuera fácil de introducir a la columna y que además fuera de costo reducido.

Se ha tratado de abarcar brevemente lo referente a las columnas y a los materiales de relleno ; a continuación se da una lista de los principales proveedores y fabricantes de materiales de relleno para columnas de cromatógrafos de gases :

- E. MERK (Alemania).
- PERKIN ELMER (USA).
- PECHINEY SAINT GOBAIN (Francia).
- E.I.DUPONT DE NEMOURS (USA).
- PHARMACIA (Suecia).
- HEWLETT PACKARD (USA)
- BECKMAS INSTRUMENTS (USA).

6.3.4 Detectores

En la actualidad, en la cromatografía gaseosa se utilizan exclusivamente los detectores diferenciales. Por lo general al considerar un detector en términos de su aplicación a un cierto problema , o al evaluar las cualidades de un cierto diseño ,debe tenerse en cuenta ciertas propiedades generales, tales como :

- **Respuesta** .- Puede ser universal o selectiva ,según la capacidad que tenga el detector de trabajar con todo tipo de muestras o sólo con uno específico. En general los universales son los mas deseados.

- **Sensibilidad.**- Se define como la razón entre la señal generada y la cantidad de muestra que produce dicha señal . Este es un término relativo puesto que a partir de un mismo detector, la señal obtenida puede ser muy diferente para diversas muestras.

- **Ruido.**- Es la variación en la señal del instrumento que no es atribuida a la muestra y que puede ser producido por fallas electrónicas, variaciones de flujo o temperatura etc.

- **Linearidad.**- Para utilizar la señal generada por el detector como una medida cuantitativa ,dicha señal debe guardar una relación lineal con las concentraciones de la muestra ; esta propiedad se conoce como linealidad.

- **Estabilidad.**- Un buen detector debe ser insensible a los cambios de temperatura y a la variación de flujo a la vez que son compatibles con programaciones de temperatura.

A continuación indicaremos algunos tipos de detectores usados en cromatografía de gases.

6.3.4.1 Detector de conductividad térmica.

Este detector registra la variación de la conductividad térmica del gas portador solo y del gas portador con la muestra. Resulta adecuado para el análisis de muestras gaseosas. Ejm. CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 etc. Pero tiene una desventaja, no es muy sensible frente a cantidades muy pequeñas .

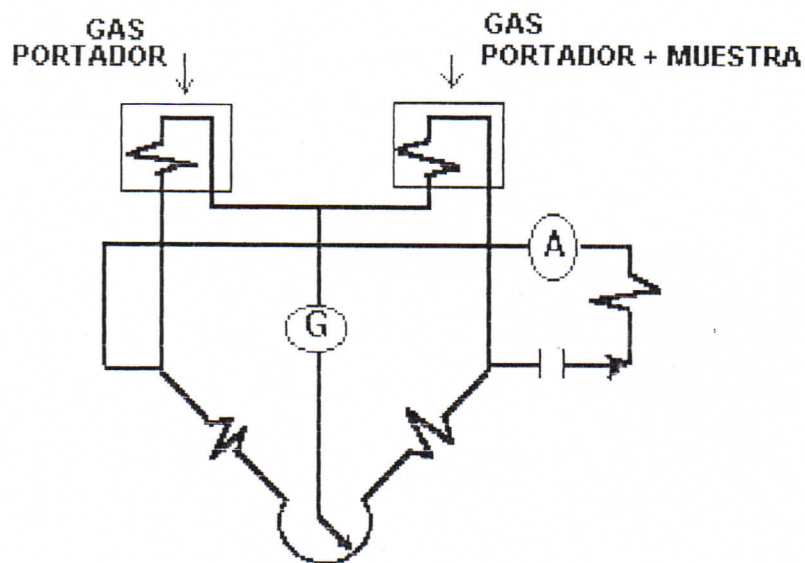


FIG. N° 6 DETECTOR DE CONDUCTIVIDAD TERMICA

6.3.4.2 Detector de ionización de flama.

Al funcionar este detector ocurre la ionización de las sustancias analizadas en el curso de su combustión en la flama de hidrógeno . Los iones formados se recombinan sobre los electrodos . La corriente iónica surgida es

proporcional a la concentración de los iones y a tensión aplicada a los electrodos. La sensibilidad de los detectores de ionización de flama (o en llama) es aproximadamente proporcional al número de los átomos de carbono y varía en dependencia de la velocidad del gas portador.

El detector es apropiado para el análisis de muestras que contienen vapor de agua, pero es poco útil para análisis de compuestos inorgánico.

6.3.4.3 Detector de captura de electrones.

En algunos textos (Rusos) es conocido como ionización con Argón. Tiene ventajas adicionales, en muestras muy pequeñas, sobre los detectores de conductividad térmica y de ionización de flama. Su funcionamiento se basa en la medición de la corriente de electrones secundarios que aparecen a la colisión (sobre un ánodo) de las sustancias analizadas con los átomos de Argón (gas portador) excitados.

La excitación del gas portador en el detector ocurre habitualmente bajo la influencia de las partículas betas de ^{90}Sr y de un campo eléctrico fuerte.

La tabla No 1, presenta un resumen de los detectores mencionados anteriormente.

TABLA N° 1, COMPARACION ENTRE DETECTORES

Características de los detectores	Conductividad térmica	Ionización de flama	Captura de electrones
Cantidad mínima que detecta	2 a 5 μg	10^{-5} μg	10^{-7} μg
Respuesta a:	todos los compuestos	solo compuestos combustibles	solo compuestos con átomos electronegativos
Límite de temperatura	450 °C	400 °C	225 °C
Gas transportador	helio / N ₂ / Argón	helio / N ₂	argón
Aplicaciones especiales	agua	extractos acuosos	halogenos, P, S y nitrocompuestos

FUENTE: Manual de Análisis Químico Instrumental - TECSUP

6.3.5 Análisis cualitativo y cuantitativo.

Existen numerosos ejemplos de aplicación de la cromatografía gaseosa tanto con fines analíticos, como también para la determinación de distintas magnitudes fisicoquímicas.

A continuación trataremos algunas cuestiones de análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía gaseosa.

6.3.5.1 Análisis cualitativo.

La separación e identificación de diversos compuestos en una mezcla es un problema complejo y requiere, en muchos casos, el uso de diferentes

técnicas. Hay una algunas técnicas y parámetros puramente cromatográficos que en mucha ocasiones, pueden servir de guía o de aproximación a la identificación de un compuesto.

a) Medidas de retención :

El análisis cualitativo está basado en la comparación de las características de retención de un compuesto desconocido con las características de sustancias conocidas en condiciones comparativas.

Se conoce como tiempo de retención (T_r) el tiempo transcurrido desde la introducción de la muestra en la columna hasta el momento en que se obtiene el punto máximo de la señal o pico.

Por otra parte se conoce como volumen de retención (V_r); al volumen de la fase móvil requerido para eluir un compuesto de la columna cromatográfica ; se representa por :

$$V_r = T_r \times W$$

W = Velocidad del gas portador.

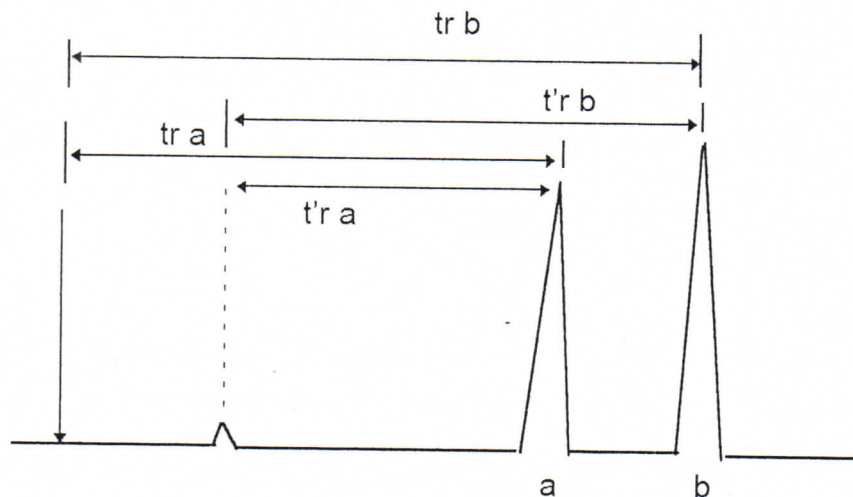
A hora bien, aunque ambas medidas se expresen en diferentes unidades, son equivalentes, puesto que el flujo de la fase móvil se mantiene constante.

El T_r ; será característico de una sustancia dada, pero no único, a que no hay que olvidar que dos o más sustancias pueden tener un mismo tiempo de retención. Hay diversas formas de evaluar los T_r . En primer lugar, consideremos el tiempo de retención corregido (T'_r), ver Fig. 7.

Este es el tiempo de retención absoluto (T_r); menos el tiempo de retención de algún compuesto que no experimenta retención alguna en la columna (tiempo muerto).

Existe además los tiempos de retención relativo, que son el cociente de dividir el T'_r sobre el T_r de algún compuesto patrón, que puede ser uno de los componentes de la mezcla.

Fig. N° 7 TIEMPOS DE RETENCION ABSOLUTOS Y CORREGIDOS



b) Comparación entre diferentes columnas :

La confiabilidad en la identificación cromatográfica se puede aumentar si se examina el comportamiento de la muestra en diversas columnas, ya que es muy difícil que dos compuestos presenten exactamente un mismo tiempo de retención en diferentes columnas.

c) Comparación entre miembros de series homólogas .

En muchos casos no se dispone de los compuestos patrones apropiados para efectuar la comparación de los tiempos de retención. Si se dispone de una mezcla de los miembros de una serie homóloga, se puede registrar gráficamente el logaritmo de los tiempos de retención en función del número de átomos de carbono de cada miembro. Mediante la extrapolación del gráfico obtenido se logra la identificación de una sustancia dentro de una misma serie homóloga.

d) Comparación de respuesta de diversos detectores.

La relación de las respuesta que presenta un único compuesto en dos o mas detectores distintos suele ser característico del mismo. Para obtener esta relación, se hace pasar el efluente de la columna por varios detectores conectados, ya sea en serie o en paralelo , y las respuestas se representan gráficamente de modo simultáneo en un registrador de varios canales.

e) Técnicas auxiliares.

La única manera de identificar una sustancia con cien por ciento de seguridad es utilizando alguna técnica auxiliar, como por Ejm. la espectrometría de masas, la resonancia magnética nuclear, etc. conviene advertir que en muchos casos se requiere más de una de estas técnicas para poder identificar la sustancia con certeza.

6.3.5.2 Análisis cuantitativo

La base del análisis cromatográfico cuantitativo es la medición del área del pico registrado, la cual es proporcional a la concentración de la sustancia en la muestra. En los aparatos modernos el área del pico se determina con la ayuda de un integrador. A la ausencia del integrador, el área (en un recorder) podría ser determinada como el producto de la altura del pico por el ancho dividido entre dos.

A continuación se describirá cada una de las técnicas manuales e instrumentales que se conocen para integrar las áreas de los picos.

a) Altura del pico.- Aunque el área es una medida más precisa, la altura se emplea mucho por que es muy simple de obtener, aunque es mucho más sensible a variaciones instrumentales.

Sí los picos están completamente distorsionados o asimétricos, o si la columna está sobrecargada de muestra o la cantidad de la muestra está fuera del intervalo lineal del detector, no debe utilizarse esta técnica.

b) Altura por el ancho a la mitad de la altura.- Cuando los picos son simétricos tienen aproximadamente la forma de un triángulo, y es por esto que el área se mide multiplicando la altura del pico por el ancho medido a la mitad de la altura. No es conveniente usar el ancho medido en la base del pico, ya que por lo general los picos tienen cierta tendencia a "colear" o, dicho en otra forma a extender sus finales. Solo se recomienda para picos simétricos, cuyo ancho, a la mitad de la altura, pueda medirse con cierta precisión.

c) Triangulación .- Este método consiste en trazar tangentes a ambos lados del pico hasta formarse un triángulo con la línea base y luego aplicar la fórmula de la base multiplicada por la mitad de la altura. Es menos preciso que el método anterior y está sujeto a errores al trazar las tangentes.

d) Cortar y pesar .- Es un método laborioso y lento, pero es bastante preciso. Lo que se hace es determinar el peso por unidad de área del papel utilizado en el registrador, recortar después los picos trazados en el papel del registrador y pesarlos, y de esta forma se determina su área.

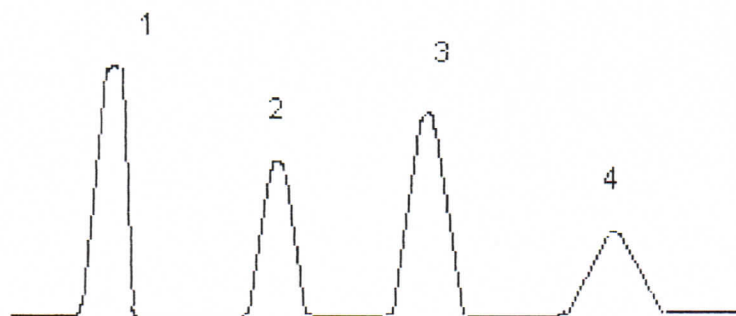
e) Integradores de disco .- Este es quizás el método más conveniente de medir áreas ;el integrador transforma la señal que recibe del registrador en una serie de trazos en el papel que se puedan relacionar con las áreas de los picos. Tiene buena precisión y sólo ofrece cierta dificultad en casos de picos no resueltos por completo o que presentan una desviación de la línea base.

f) Integradores electrónicos.- Es el más preciso de todos. La señal que recibe el registrador es transformada directamente en unidades relacionadas con el área y la concentración. También se emplean sistemas de computación . existen software que proporcionan directamente resultados y datos completos del análisis, tales como tiempo de retención , áreas, factores de corrección, % de composición etc.

Una etapa muy importante en el análisis cuantitativo es el cálculo de la composición de la muestra que se lleva a cabo por los siguientes métodos :

-Normalización de las áreas o método semicuantitativo .- se basa en la suposición de que la relación del área del pico de la sustancia dada a la suma de las áreas de todos los picos del cromatograma, multiplicada por 100, da el contenido porcentual de cada una de las sustancias presentadas en la muestra

FIG. 8 METODO DE NORMALIZACION DE AREAS

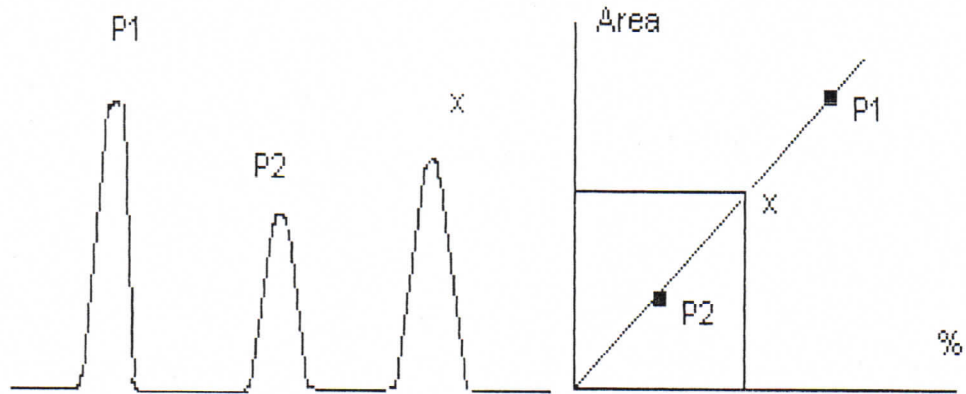


$$\% A1 = (A1 / A \text{ total}) \times 100$$

Este método no es muy exacto, poco usado generalmente requiere de factores de corrección.

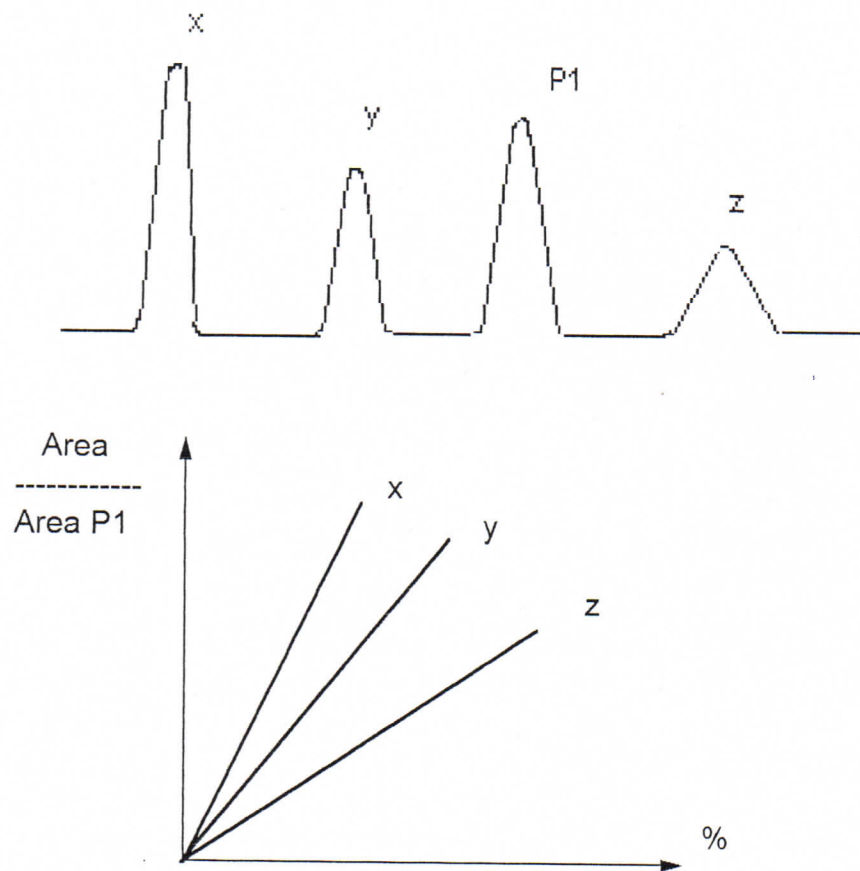
- **Calibración externa** .- Consiste en comparar el área correspondiente a cantidades conocidas de la sustancia problema con el área obtenida para la misma sustancia en la mezcla y cuya concentración se desea determinar. Se procede inyectando en el cromatógrafo cantidades exactas (C1 y C2) del compuesto problema y se obtiene las áreas de los picos (P1 y P2) correspondientes a cada una de las cantidades inyectadas. A continuación se hace un gráfico de calibración ,representando % de Concentración Vs Area de pico y se determina su concentración por el gráfico de calibración.

FIG. 9 METODO DE CALIBRACION EXTERNA



- **Patrón interno.**- Consiste en comparar la relación entre áreas obtenidas del compuesto problema y del patrón interno con diversas concentraciones del compuesto problema, como se observa en la Fig. No 10, A la mezcla problema se le agrega una cantidad conocida de una sustancia que sirve de patrón interno y se determina la relación de las áreas (muestra/patrón). Se efectúa así la lectura de la composición de la muestra en el gráfico de calibración, puesto que se conoce la cantidad de muestra patrón.

FIG. 10 METODO DE PATRON INTERNO



Los aspectos cuantitativos de la cromatografía gaseosa mejoraron notablemente con la introducción de los inyectores automáticos y los integradores electrónicos, esto unido a los avances en la calidad de las

columnas, ha permitido obtener en forma rutinaria resultados cuantitativos de una gran precisión, cuyo coeficiente de variación es menor de 1 %.

VII TECNOLOGIA DE LA PLANTA DE GAS

7.1. Funcionamiento de la Planta de Gas.

La planta de gas , se encarga de producir el hidrógeno , a partir del craqueo de una mezcla de gases Propano-Butano, en presencia de un catalizador de Ni_2O_3 .

Tiene una capacidad de producción de $600 \text{ m}^3/\text{hr}$. El hidrógeno obtenido se utiliza en el proceso de hidrogenación para la elaboración de mantecas y margarinas o también para hidrogenar parcialmente aceites de pescado.

De acuerdo al Fig. N ° 11. tenemos:

- a) La mezcla propano - butano (P/B) de los tanques (V-124) de almacenaje ,es pasada por un vaporizador (V-123). de donde saldrá a una temperatura de $74 \text{ }^\circ\text{C}$.

- b) Luego el P/B pasa por un intercambiador de calor a contrareflujo con el gas de la salida del reformer. de ahí saldrá a una temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

c) Antes de que la alimentación P/B sea puesta en el horno de reformer; debe ser tratada para mover las olefinas y compuestos de azufres. Para ello primero pasara por un hidrogenador (R-134) con un lecho de catalizador (Cobalto-Molibdeno) y segundo pasara por un desulfurador (R-131 - R-132) con un lecho de catalizador de ZnO. Saliendo a una Temp. de 370 a 390 °C.

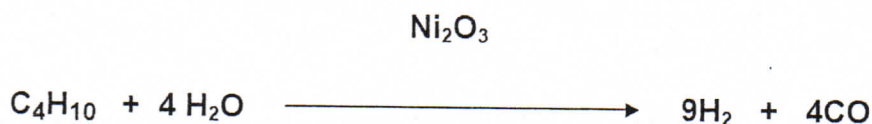
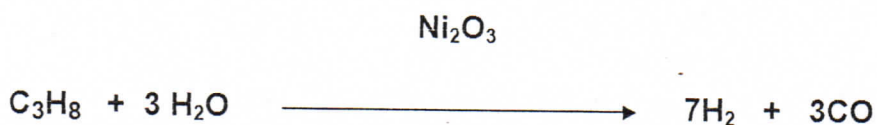
d) Una vez limpio de impurezas la alimentación P/B ;se mezclara con vapor y luego ingresara al super calentador (E-211).

e) Luego ingresara al horno de reforme (H-241) en donde a una temperatura de 860 °C ; pasara por un lecho de catalizador Ni_2O_3 .

El horno del reformer es el corazón de la planta de producción de hidrógeno .

La reacción de gas hidrocarbonado con el vapor de exceso ante la presencia de un catalítico reformador de Ni_2O_3 , produce H_2 , CO y CH_4 no reactivo.

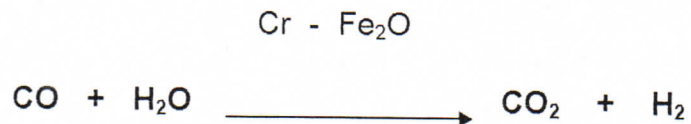
las reacciones son las siguientes :



La reacción mejorada es altamente endotérmica. (requiere , gran alimentación de calor) y debe llevarse bajo condiciones cuidadosamente controladas.

f) El gas de proceso que sale del horno reformador es enfriado (en la "olla enfriadora" Q-291) a 420-440 °C. por contacto directo con rociado de condensa. El gas parcialmente enfriado pasa al precalentador de gas en proceso E-213 ,donde la temperatura es reducida a 365-390 °C.

g) El gas de proceso luego fluye al convertidor R-133, en presencia de un catalítico de cromo-oxido ferroso. La reacción de transferencia agua-gas convierte el CO a CO₂ ; produciendo a la vez mas hidrógeno como vemos en la siguiente reacción:



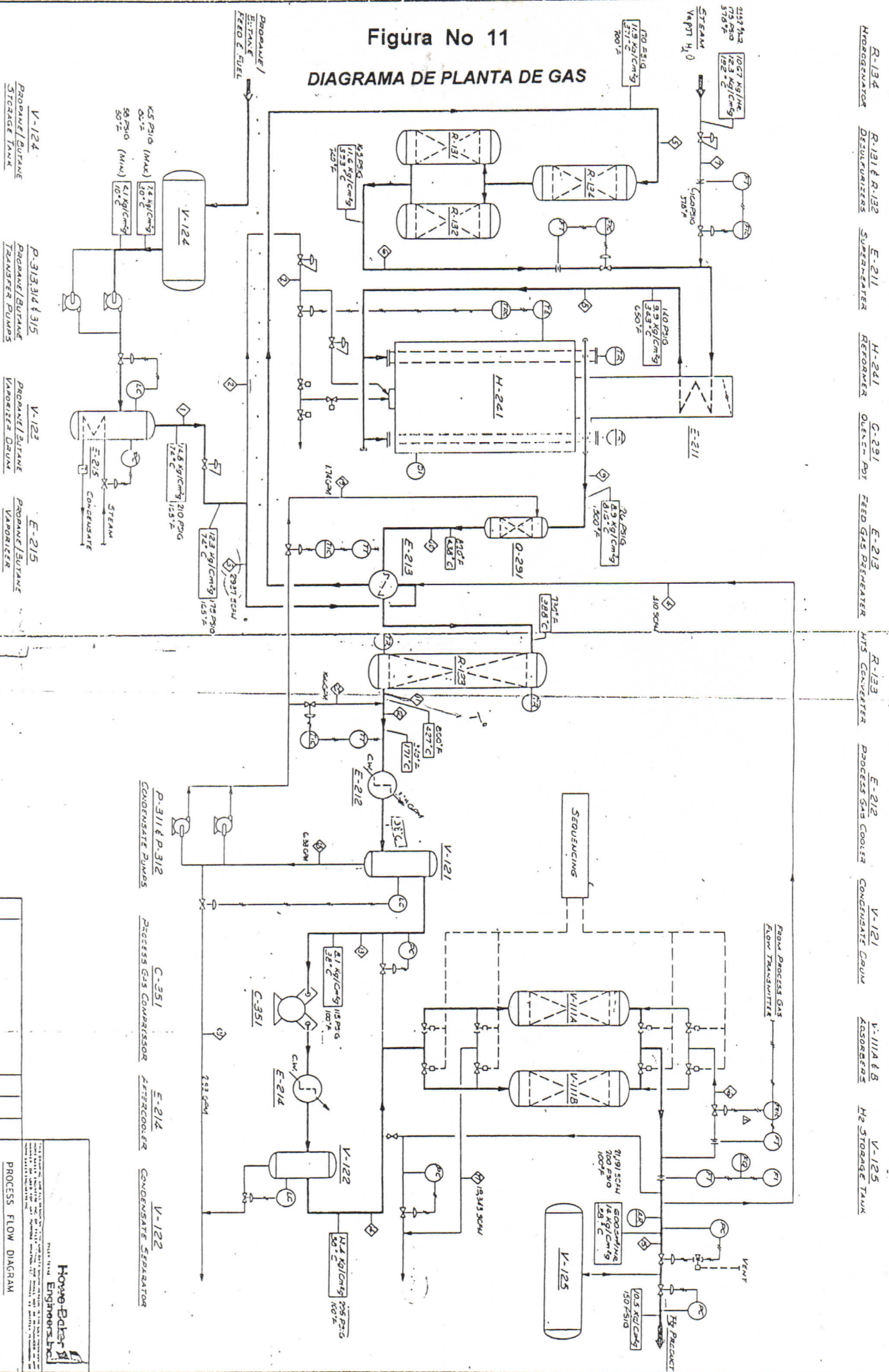
La temperatura del gas en proceso al salir del convertidor , R-133 es de aproximadamente 425 °C.

h) Saliendo del convertidor el gas en proceso; es inyectado por un condensa enfriándolo a 170 °C. Para luego volver a ser enfriado en un intercambiador E-212, con agua fría , la temperatura a su salida será de 38 °C.

- i) El agua condensada es removida del gas en proceso en el condensador V-121. Este condensado es usado en parte para satisfacer el paso anteriormente mencionado.
- j) El gas en proceso fluye a un compresor de gas C-351 donde la presión aumenta de 8.1 a 14.4 Kg/cm². El gas a la salida del compresor pasa por otro intercambiador E-214 donde es enfriado a 22 °C. y el agua adicional es removida por el separador de condensado V-122.
- k) Finalmente el gas en proceso fluye a los purificadores. El sistema de purificación usa un proceso de adsorción para producir un H₂ altamente puro. El sistema incluye 2 purificadores idénticos V-III A y V-III B; ambos trabajan a la vez. Cada uno tiene dos lechos, el primer lecho contiene carbón activado y el segundo lecho un tamiz molecular especial, para la remoción de metano y perfeccionamiento de la pureza.

El proceso usado en el sistema de purificación del H₂, se denomina proceso de adsorción de presión oscilante. Después de la purificación el hidrógeno producido es enviado a 14 Kg./cm² y 38 °C.; a los tanques de stock y de ahí a la refinería. Las impurezas removidas (CO , CO₂ y CH₄) son llevados al tanque de gas de desperdicio. para ser usadas como combustible junto al petróleo en el horno de reformador.

Figura No 11
DIAGRAMA DE PLANTA DE GAS



- R-134 Hydrogenator
- R-131 & R-132 Desulfurizers
- E-211 Superheater
- H-241 Reformer
- C-291 Quench Pot
- E-213 Feed Gas Preheater
- R-133 H₂S Converter
- E-212 Process Gas Cooler
- V-121 Condensate Drum
- V-111A & B Assemblers
- V-125 H₂ Storage Tank

- V-124 Propane/Butane Storage Tank
- P-313, 314 & 315 Propane/Butane Transfer Pumps
- V-122 Propane/Butane Vaporizer Drum
- E-215 Propane/Butane Vaporizer

- P-311 & P-312 Condensate Pumps
- C-351 Process Gas Compressor
- E-214 Aftercooler
- V-122 Condensate Separator

REVISION	DATE	BY	CHKD
1	12/15/1974
2

Hoyano-Edler
Engineers

PROCESS FLOW DIAGRAM
SAS TYPE HYDROGEN PLANT
600 SM³/HR. HYDROGEN PRODUCT

COMPANIA INDUSTRIAL PERU PACIFICO S.A.

VIII DESARROLLO DEL METODO POR CROMATOGRAFIA DE GASES

Definición .- Las impurezas del H_2 tales como, CO y CO_2 son separados y determinados por cromatografía de gases ; de las muestras sacadas de los purificadores A , B y del tanque de stock de la planta de gas.

7.1 Equipos y aparatos :

- a) Helio de 99.95 % de pureza , como gas portador (se recomienda que debe estar el helio en una balón de aluminio).
- b) Un desecador con tamiz molecular ; para poder retener la posible humedad que pueda tener el gas portador.
- c) Balones de acero inoxidable ; para las muestras de gases a analizar. Aproximadamente de 10 cm. de diámetro x 25 cm. de largo. Con válvulas de acero , para gases.
- d) Rotámetro de inyección , para gases de $3 \text{ cm}^3 / \text{hr}$.
- e) Integrador Hewlec Packard , modelo , 3390 A.
- f) Muestras patrón de CO y CO_2 con 2.02 % y 1.95 % de pureza respectivamente.
- g) El cromatógrafo de gases usado, modelo Perkin Elmer 3920 , tiene las siguientes características:

- Un sistema de inyección , especial para muestras gaseosas.
- Columna de 10 pies de largo x 1/8 de diámetro , Supelco S.S. de acero inoxidable . El cual utilizara como soporte 100/200 CARBOSIEVE SII (especie de carboxil molecular).
- Un manómetro de 90 psi ; para estabilizar el ingreso del gas portador.
- Aparato detector automático de conductividad térmica.
- La temperatura del horno tiene 250 °C, la temperatura del inyector 200 °C, la del detector 250 °C y el amperaje del detector 350 mA. Todas Como máximo.
- Estabilizador de corriente de 220 V.

7.2 Descripción.

- 1) Con el gas de helio circulando a través del aparato a 50 psi. Encendemos el cromatógrafo y el integrador.
- 2) Procedemos a elevar la temperatura del horno a 170 °C ; la temperatura del inyector a 150 °C, la interfase a 200 °C y la del detector a 200 °C.
- 3) Después de media hora colocamos el amperaje del detector a 275 mA. Dejándolo por 15 min. Para que se estabilize.
- 4) Paralelamente procedemos a programar el integrador (ver . programación de integrador en anexo N ° 1). Dejándolo por 15 min. Para lograr que se

estabilize ; en este punto es importante encontrar una buena línea base para obtener un buen cromatograma.

5) Una vez listo el cromatógrafo y el integrador procedemos a inyectar el gas. Para ello conectamos los balones muestreadores al rotámetro de inyección y a su vez esté a inyector del cromatógrafo por medio de una manguera delgada de laboratorio . Con mucho cuidado abrimos las llaves de los balones y regulamos hasta $2 \text{ cm}^3 / \text{hr}$. En el rotámetro ; una vez estabilizado este flujo , abrimos la válvula del inyector y dejamos pasar el gas por 15 seg. A través de la columna del cromatógrafo. Esta operación debe ser lo más rápido posible , pues de ello dependerá los resultados de los análisis .

Una vez terminado los 15 seg. Apretamos el botón STAR del integrador y rápidamente cerramos la válvula del inyector.

6) Esta misma operación se realizara para la inyección de las muestra patrones de CO y CO₂.

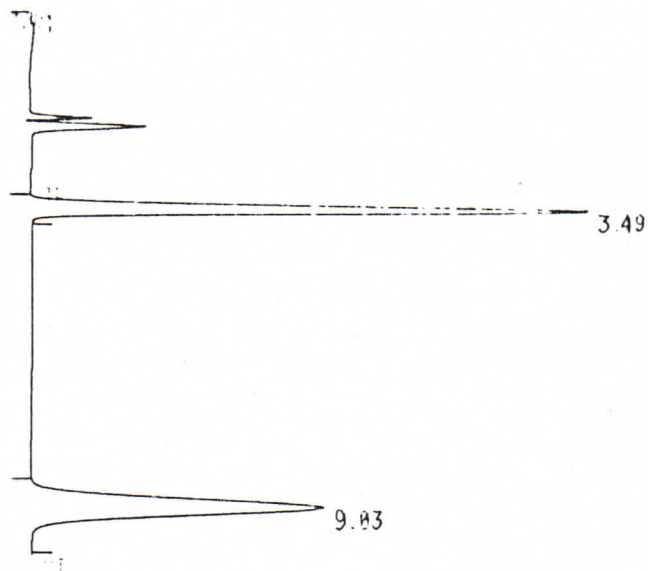
7) Observe la aguja indicadora del integrador . si se visualiza que los picos del cromatograma se salen de la escala , se procede a inyectar de nuevo.

8) Después de que todos los picos han sido trazados y el integrador ha calculado las áreas se procede a realizar los cálculos.

7.3 Cálculos

- 1.- Se procede a identificar los picos, por sus tiempos de retención. el CO sale a los 3 min. Y el CO₂ a los 9 min.
- 2.- Usando primeramente el cromatograma del gas patrón. identificamos las áreas correspondientes al CO y CO₂. Como se muestra en la Fig. N° 12.

FIG. 12 CROMATOGRAMA DEL GAS PATRON



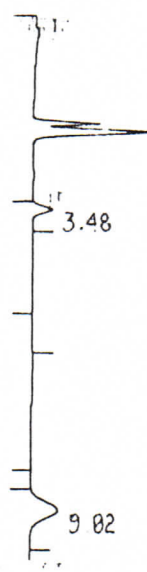
RUN # 0 SLP201290 15:48:15

RT	AREA	TYPE	GRVHT	AREA%
3.49	313590	PS	0.156	46.351
9.03	362960	PS	0.357	53.649

TOTAL AREA= 676550
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

3.- Luego usando el cromatograma del gas con la muestra a analizar , identificamos las áreas correspondientes al CO y CO₂. Ver Fig. 13.

FIG. 13 CROMATOGRAMA DE LA MUESTRA ANALIZADA



RUN # 1 AUG/30/96 10:00:59

RT	AREA	TYPE	QTY	AREA%
3.48	10777	BB	0.356	23.876
9.02	34360	BB	0.352	76.124

TOTAL AREA= 45137
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

4.- Usando el método de calibración externa , tenemos:

Para el monóxido de carbono (CO) .

2.02 % ----- 313590 unidades (patrón)

CO % ----- 10777 u.

$$\text{CO} = \frac{2.02}{313590} \times 10777 = 0.07 \%$$

En la muestra la cantidad de , CO = 0.07 %.

Para el dióxido de carbono (CO₂).

1.95 % ----- 362960 unidades (patrón)

CO₂ % ----- 34360 u.

$$\text{CO}_2 = \frac{1.95}{362960} \times 34360 = 0.18 \%$$

En la muestra la cantidad de , CO₂ = 0.18 %

De esta manera identificamos la cantidad de CO y CO₂ en la muestra problema . En los anexos se presentan otros ejemplos de cromatografías realizadas.

IX EVALUACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos a la fecha y la evaluación respectiva de estos ; se pueden resumir de la siguiente manera :

1.- El tiempo que demora, en realizar la corrida de análisis ,(sin tener en cuenta el tiempo de calentamiento del cromatógrafo y programación de integrador). es de 10 minutos. y está determinada por el tiempo de retención del CO₂, que es de 9 minutos.

2.- De los resultados obtenidos, del cromatograma Fig. N° 13, la suma de las impurezas de CO y CO₂ suman 0.25 % , esto significa que se tiene que realizar ajustes en la planta de gas.

Según datos prácticos obtenidos de pruebas realizadas en planta de hidrogenación ; solamente es permitido 0.2 % como máximo de impurezas de CO y/o CO₂, en el gas (H₂) que se usa para hidrogenar aceites. Fuera de esté rango se tiene problemas de retardo en las hidrogenaciones hasta más de 1 hora , así también como en la curvas dilatométricas (miden la plasticidad de las mantecas y margarinas) .

3.- Las condiciones de operación óptimas del cromatógrafo de gases, modelo Perkin Elmer 3920, para analizar CO y CO₂ son:

temperatura del horno = 170 °C, temperatura del inyector = 150 °C, temperatura de la interfase = 200 °C y la temperatura del detector = 200 °C, con un amperaje de 200 mA.

4.- La inyección mínima de muestra a analizar en la columna del cromatógrafo de gases, debe ser de 15 seg. a un flujo de 2 cm³/h.

5.- Es importante ajustar la línea base del cromatógrafo para tener una buena resolución. Este es uno de los principales problemas presentados en cromatografía. Para ello hay que "probar" ajustando la atenuación (altura del pico), la velocidad del papel (CHSP) y el ancho del pico o parámetro de integración (PKW) del integrador.

6.- De los resultados obtenidos en el análisis por cromatografía de gases, podemos decir que la repetibilidad tiene una variación aproximadamente de 1 % para una misma muestra, lo que demuestra la buena precisión del análisis.

X CONCLUSIONES

- 1.- El presente trabajo representa una nueva solución en la empresa, para la determinación de impurezas de hidrógeno, producido del craqueo de una mezcla de gases Propano / Butano.
- 2.- De acuerdo a los análisis realizados a la muestra del gas hidrógeno, según el método descrito ; se concluye informando que los resultados fueron:
 $\text{CO} = 0.07 \%$ y $\text{CO}_2 = 0.18 \%$
- 3.- La cromatografía de gases (CGS) , es el método instrumental más efectivo para análisis de muestra de gases, tales como monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂).
- 4.- En el Cromatógrafo usado, el tiempo de retención permite identificar cualitativamente el monóxido y dióxido de carbono. Pues el CO sale a los 3 minutos y el CO₂ a los 9 minutos.
- 5.- Al pasar el gas a través de la columna se produce una operación de adsorción . El gas de mayor peso molecular (CO₂) será adsorbido más lentamente, en cambio el CO , pasara rápidamente, por ello tiene un tiempo de retención menor. (3 min.).

6.- Finalmente podemos decir que la determinación de impurezas del hidrógeno (CO y CO_2) ,permite reducir el tiempo de reacción en el proceso de hidrogenación de aceites.

XI RECOMENDACIONES

- 1.- El presente informe , se recomienda como una base, para el funcionamiento del cromatógrafo de gases, que tiene la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC.

- 2.- Se recomienda realizar por cromatografía de gases (CGS) los análisis de gases de combustión y gases de cadena carbonada como el metano, propano y butano.

- 3.- Se puede usar como gas portador el nitrógeno, pues es más económico que el helio. actualmente se ha propuesto este cambio a la Jefatura de control de Calidad de la empresa.

- 4.- El cromatógrafo de gases que tenga como detector uno de conductividad térmica ; primero debe dejarse enfriar hasta una temperatura de 80 °C. antes de apagarlo , y luego se procede a cerrar el ingreso del gas portador. pues son resistencias muy delicadas que se podrían quemar.

- 5.- Se recomienda bajar el amperaje del detector al mínimo, una vez terminado el análisis, para no tener problemas de recalentamiento en el detector.

6.- La columna debe ser limpiada , generalmente una vez al mes (si es de uso continuo). Para ello se inyecta un solvente , como acetona y se deja correr el gas portador por 24 hr.

7.- En caso de no contar con un integrador, y al usar un recorder, el método mas rápido para determinar el área de los picos del cromatograma, es el del triángulo.

8.- La muestra patrón se corre generalmente una vez al mes ; de está manera podemos evaluar si la columna se encuentra en buenas condiciones.

9.- Para análisis de gases en cromatografía, el detector de conductividad térmica es el más recomendable.

10.- Es muy importante que el cromatógrafo sea operado por personal profesional capacitado. Son equipos muy delicados y de costosa reparación.

XII BIBLIOGRAFIA

1.- HAROLD M. Mc NAIR y BENJAMIN ESQUIVELH

"Cromatografía Líquida - Gases"

Monografía · 10 , Serie Química OEA - Programa regional de desarrollo.

Dpto. de Química de la Universidad Estatal de Blacksburg - Virginia.

Editorial : OEA

Año 1979 USA

2.- RAYMOND C. CRIPPEN , Ph.D.

"Identification of Organic Compounds With Aid of Gas Chromatography"

Editorial : Mc Graw-Hill

Año 1973 USA

3.- SERGUEIEV G. ; N. KAZANSKAIS ; B. UZHINOV y V. ROMANOV

" Métodos Experimentales de Cinética Química"

Editorial : Mir Moscu

Año 1975 Rusia.

4.- SKOOG DOUGLAS - LEARY JAMES

"ANALISIS INSTRUMENTAL"

Editorial: Mc Graw Hill

Año 1994 USA

5.- TECSUP "Manual de Análisis Químico Instrumental"

Programa de capacitación continua Año 1993 Lima - Perú

6.- VILMA BARCELLI - LUIS ROBLES

Manual: Primer Curso de Entrenamiento en Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC).

Universidad Particular Cayetano Heredia Año 1995 Lima - Perú

7.- XORGE ALEJANDRO DOMINGUEZ

"Cromatografía en Papel y en Capa Delgada"

Monografía · 16, Serie Química OEA - P.R.D.D.C. Tecnológico

Dpto. de Química - I.S.T. de Estudios Superiores Monterrey - México

Editorial OEA Año 1980 México

ANEXOS

*ANEXO 1 .- PROGRAMACION DEL REGISTRADOR HEWLETT -
PACKARD.*

*ANEXO 2 .- DIAGRAMA DE BLOQUES PARA PRODUCCION DE
MANTECAS.*

ANEXO 3 .- EJEMPLOS DE ANALISIS REALIZADOS.

ANEXO 4 .- FOTOS DEL CROMATOGRAFO DE GASES E INTEGRADOR.

*ANEXO 5 .- PRESENTACION DE REPORTE DIARIO DEL ANALISIS
REALIZADO A PLANTA DE GAS.*

ANEXO 1

PROGRAMACION DEL REGISTRADOR HEWLETT - PACKARD, MODELO 3390 A

a) fecha:

```
OP ( ) 1 ENTER
(M-D-Y)
11-03-96 ENTER
(H-M-S)
13-08-00 ENTER
```

b) linea de base:

```
ATT2 ↓ 2 ENTER
CHT SP 0.7 ENTER
Pk WD 0.25 ENTER
```

c) tiempo de integración:

```
INT ( ) 9 TIME 0 ENTER
INT ( ) -9 TIME 3.15 ENTER
STOP TIME 10 ENTER
STORE METH 1 ENTER
```

d) listado de programa:

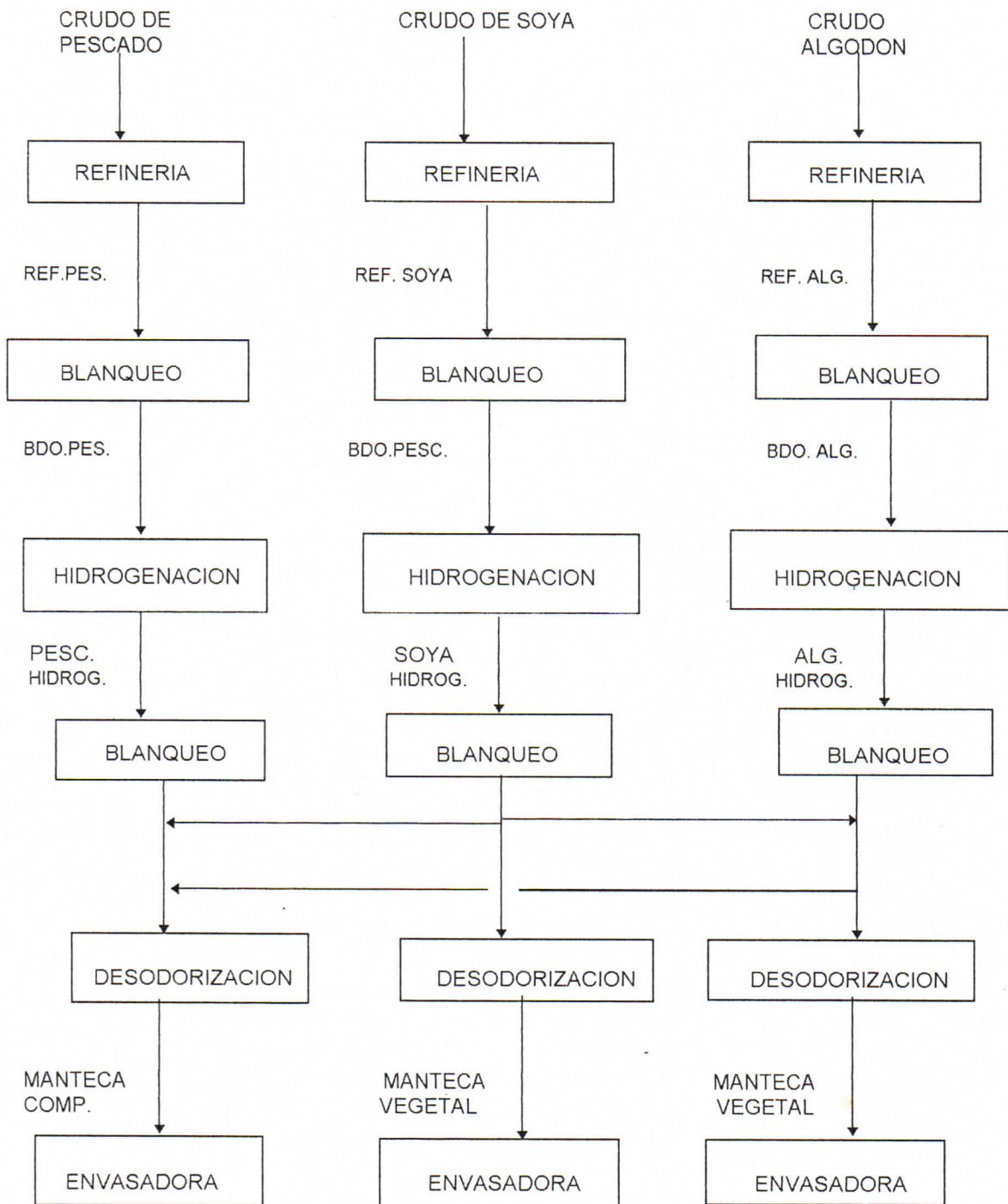
```
LIST METH 1 ENTER
```

Condiciones de operación del Cromatógrafo de gases PERKIN ELMER modelo 3920

Flujo del gas portador	=	50 Psi.
temperatura del horno	=	170.
Temperatura del inyector	=	150.
Internarse	=	200.
Detector	=	200 °C.
Curret	=	275 mA.

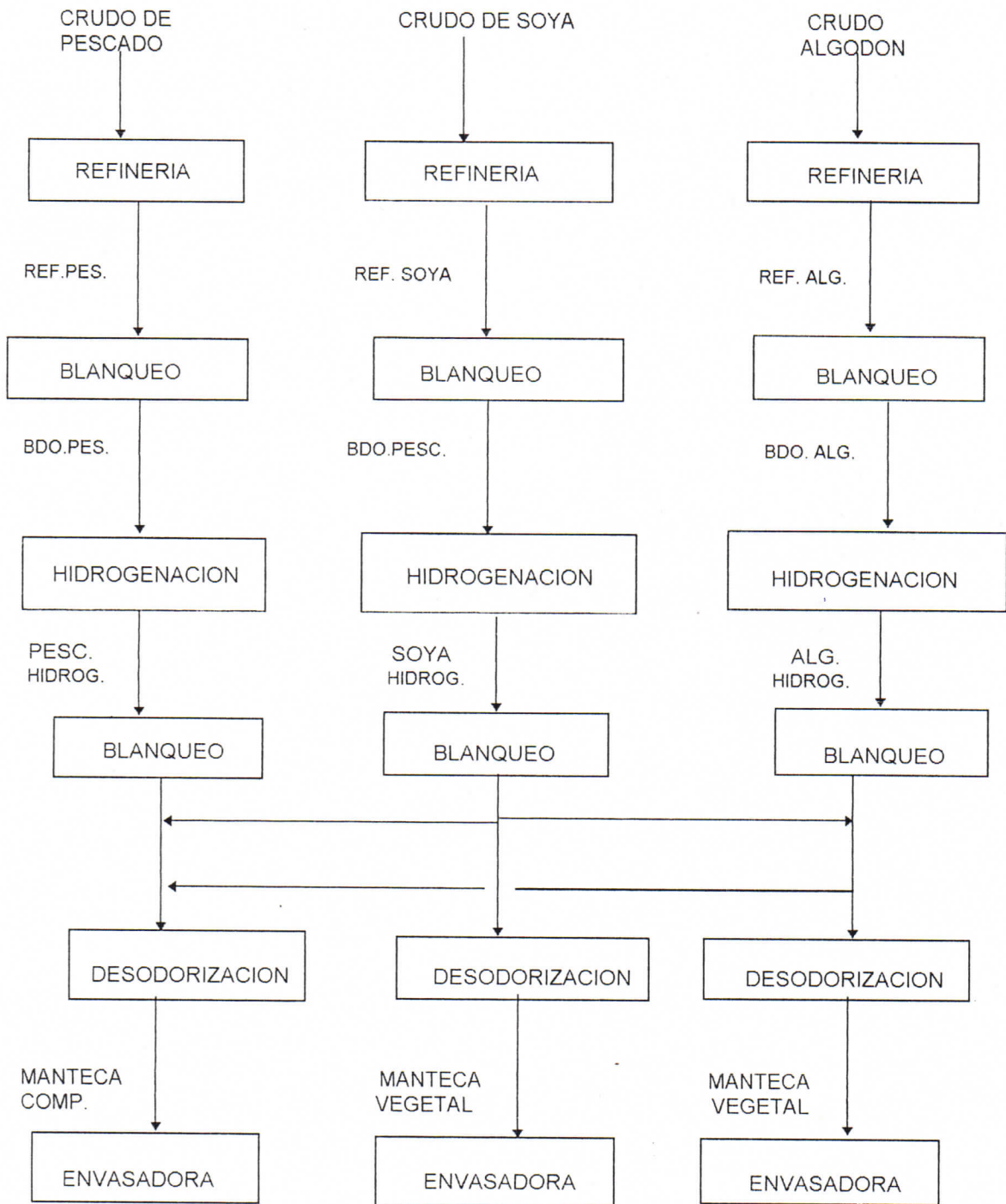
ANEXO 2

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PRODUCCION DE MANTECAS



ANEXO 2

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA PRODUCCION DE MANTECAS



ANEXO 3

EJEMPLOS DE ANALISIS REALIZADOS

A) DETERMINACION DE CO y CO₂ (Ejemplo 1):

Del **Cromatograma "A"** tenemos,

-Para el CO .

2.02 % ----- 313590 unidades (patrón)

CO % ----- 2638 unidades.

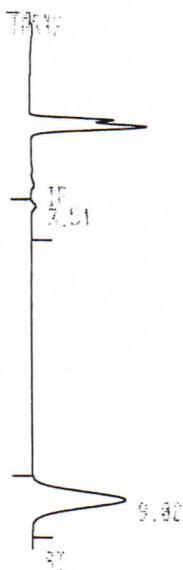
luego la cantidad de CO = $(2.02 \times 2638) / 313590 = 0.02 \%$

-Para el CO₂ .

1.95 % ----- 362960 unidades (patrón)

CO₂ % ----- 118900 unidades.

luego la cantidad de CO₂ = $(1.95 \times 118900) / 362960 = 0.64 \%$



F 3

MAY/23/96 13:26:00

AREA2	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA2
	3.51	2638	PS	0.153	2.171
	9.82	118900	PS	0.358	97.829

Cromatograma " A "

TOTAL AREA= 121038
MUL FACTOR= 1.0000E+00

B) DETERMINACION DE CO y CO₂ (Ejemplo 2):

Del Cromatograma "B" tenemos,

-Para el CO .

2.02 % ----- 313590 unidades (patrón)

CO % ----- 157370 unidades.

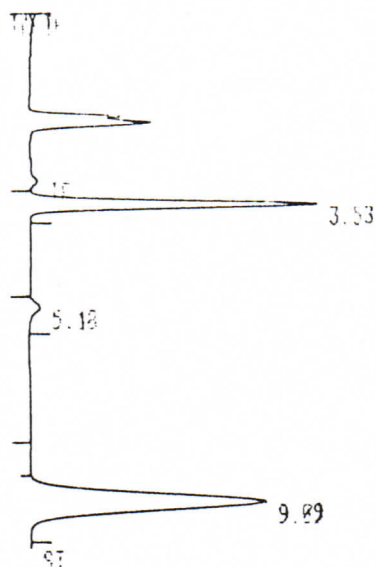
luego la cantidad de CO = $(2.02 \times 157370) / 313590 = 1.01 \%$

-Para el CO₂ .

1.95 % ----- 362960 unidades (patrón)

CO₂ % ----- 294030 unidades.

luego la cantidad de CO₂ = $(1.95 \times 118900) / 294030 = 1.58 \%$



RUN # 4 01/23/96 09:21:00

AREA#	RT	AREA	TYPE	AR/HI	ARL%
	3.53	157370	FB	0.158	24.166
	5.18	9203	FB	0.243	1.998
	9.89	294030	FB	0.359	43.836

TOTAL AREA= 460599
MULTI FACTOR= 1.0000E+00

Cromatograma " B "

ANEXO 3

EJEMPLOS DE ANALISIS REALIZADOS

A) DETERMINACION DE CO y CO₂ (Ejemplo 1):

Del **Cromatograma "A"** tenemos,

-Para el CO .

2.02 % ----- 313590 unidades (patrón)

CO % ----- 2638 unidades.

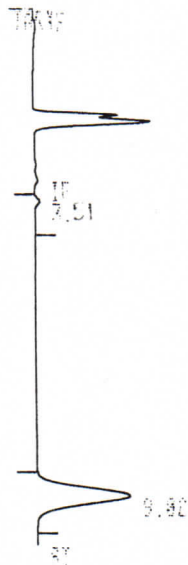
luego la cantidad de CO = $(2.02 \times 2638) / 313590 = 0.02 \%$

-Para el CO₂ .

1.95 % ----- 362960 unidades (patrón)

CO₂ % ----- 118900 unidades.

luego la cantidad de CO₂ = $(1.95 \times 118900) / 362960 = 0.64 \%$



3

MAY/23/96 13:26:00

AREA#	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	3.51	2638	PE	0.153	2.171
	9.82	118900	BB	0.358	97.829

Cromatograma "A"

TOTAL AREA= 121038
MUL FACTOR= 1.0000E+00

B) DETERMINACION DE CO y CO₂ (Ejemplo 2):

Del Cromatograma "B" tenemos,

-Para el CO .

2.02 % ----- 313590 unidades (patrón)

CO % ----- 157370 unidades.

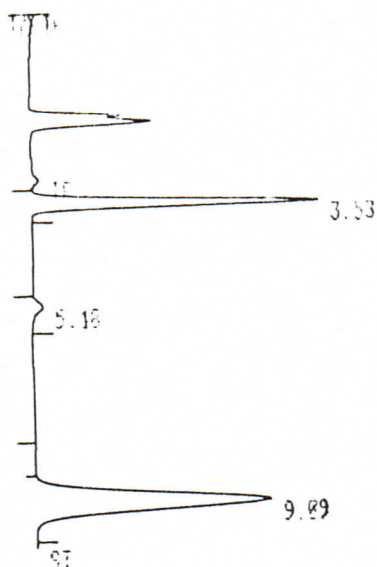
luego la cantidad de CO = (2.02 x 157370) / 313590 = 1.01 %

-Para el CO₂ .

1.95 % ----- 362960 unidades (patrón)

CO₂ % ----- 294030 unidades.

luego la cantidad de CO₂ = (1.95 x 118900) / 294030 = 1.58 %



```

RUN #      4          OCT/23/96   24-21-00
AREA%
  RT      AREA TYPE  RT/HI   AREA%
  3.53    157370    PE     0.158   24.166
  5.18     9203     PE     0.243    1.998
  9.89    294030    PE     0.359   43.836

TOTAL AREA= 400600
MIN. FACTOR= 1.0000E-00
  
```

Cromatograma " B "

ANEXO 4

FOTOS DE CROMATOGRAFO DE GASES E INTEGRADOR

FOTO N°1 VISTA PRINCIPAL DE LA COLUMNA DEL CROMATOGRAFO DE GASES

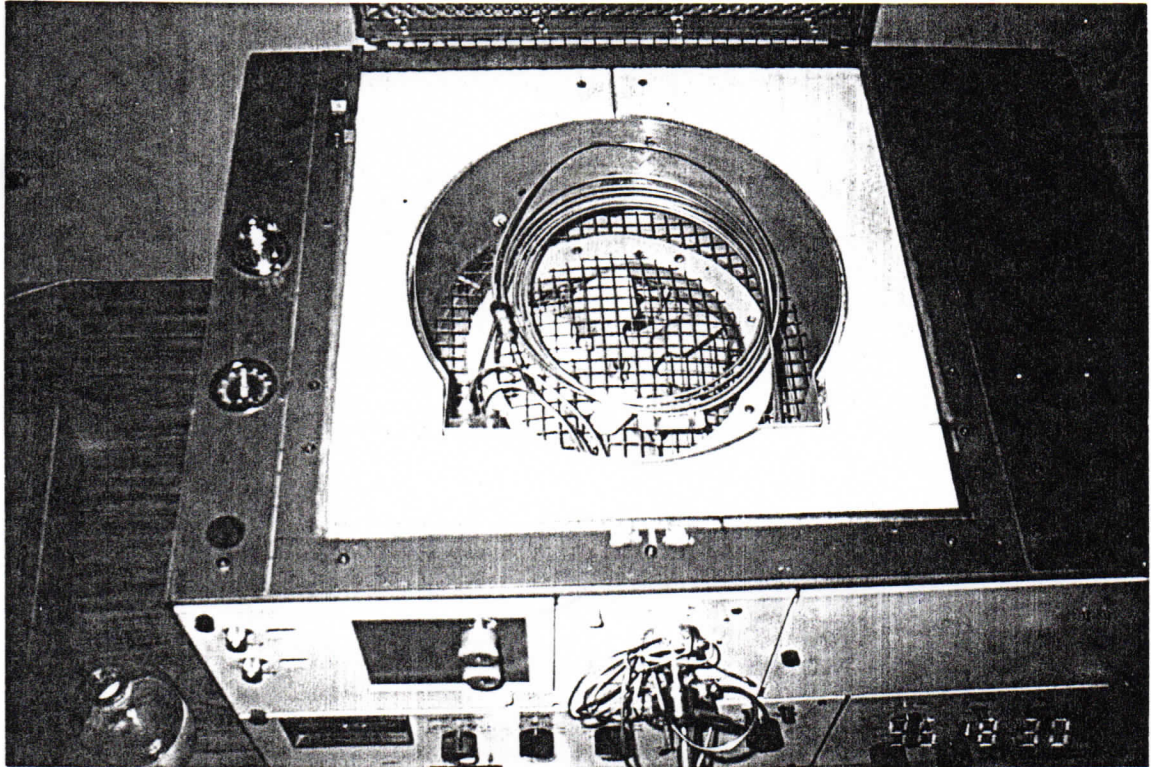


FOTO N°2 INTEGRADOR HEWLECK PAKARD MODELO 3390A



FOTO N° 3 CROMATOGRAFO DE GASES PERKIN ELMER MODELO 3920

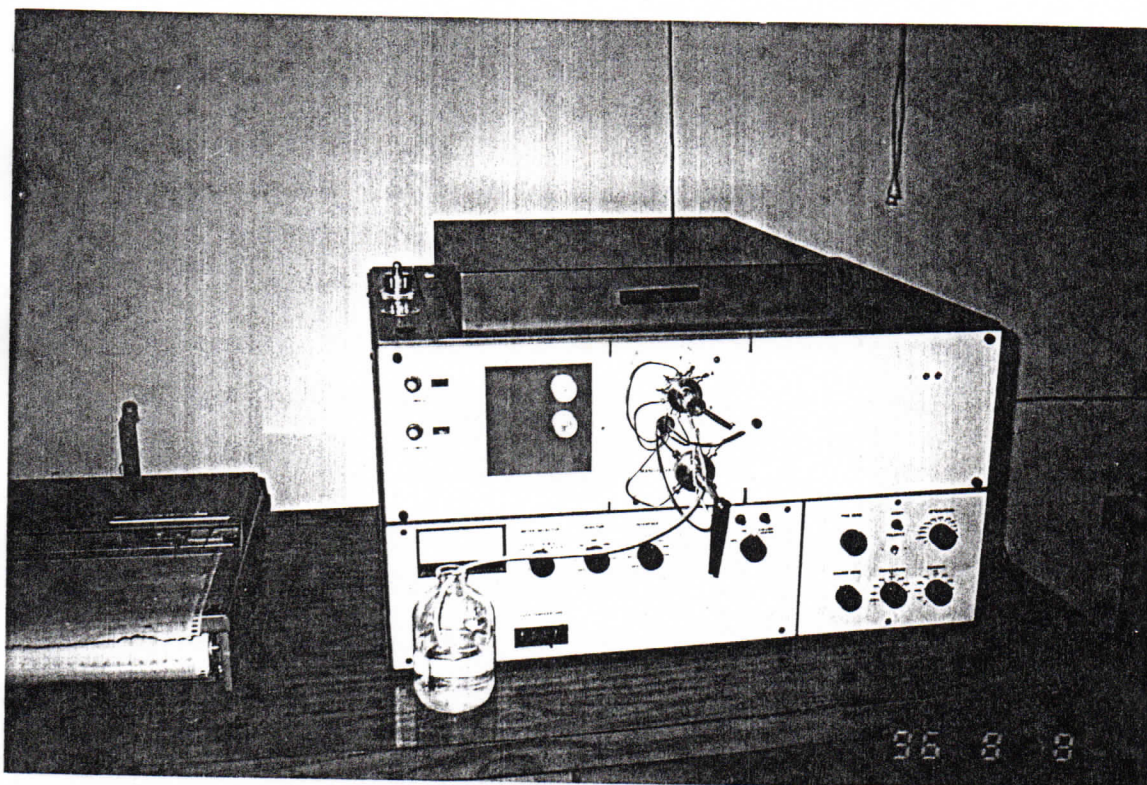


FOTO N° 4 PRECISO MOMENTO DONDE SE PROCEDE A INYECTAR UNA MUESTRA AL CROMATOGRAFO DE GASES



ANEXO 5

PRESENTACION DEL REPORTE DIARIO DE PLANTA DE GAS

C.F.P. - PTA FAL
DPTO. DE CONTROL DE CALIDAD

FECHA : 03-11-96

REF. DETERMINACION DE CO Y CO₂ EN EL HIDROGENO DE PLANTA DE GAS

PRESION DEL TK. DE STOCK (Kg / cm ²).....	14.5
ALIMENTACION P/B (m ³ /hr).....	45
ALIMENTACION DE VAPOR AL HORNO (Kg/hr).....	800
FLUJO DE GAS DE REGENERACION (m ³ /hr).....	280
TEMPERATURA PROMEDIO DE TUBOS (°C).....	823
HORA DE MUESTREO (hr).....	11:30
TIEMPO DE MUESTREO (min.).....	4

	PURIFICADOR A	PURIFICADOR B	STOCK 4
TIEMPO DE CICLO (min)	13	14	
TEMP. SALIDA PURIF. (°C)	22	23	
CO.....	0.02 %	1.01 %	1.1 %
CO ₂	1.01 %	1.58 %	1.96%

REALIZADO POR