



## V. MÉTODOS Y MATERIALES

### 5.1 PROCESO DE ENDULZAMIENTO PARA ESTE PROYECTO

El proceso de endulzamiento que se llevó a cabo en este proyecto de tesis se basó en el proceso Girbotol. Consta de dos etapas, una de absorción y otra de desorción, las cuales se llevan a cabo en la planta piloto de absorción – desorción ubicada en el laboratorio de transferencia de masa; en donde se tienen instaladas dos columnas empacadas rellenas con empaque estructurado Mellapak Plus 752Y de Sulzer para llevar a cabo el contacto del gas amargo a contracorriente con el solvente. Cabe mencionar que este tipo de empaques estructurados son muy eficientes ya que cuentan con una mayor superficie de contacto. Por cuestiones de seguridad se trabajó con una mezcla de CO<sub>2</sub>-aire para simular el gas amargo, utilizando una mezcla acuosa de MDEA - DEA como absorbente.

A continuación se da una breve explicación del proceso que se siguió en este proyecto de tesis y se muestra el diagrama de flujo del mismo en la figura 5.1.

La mezcla acuosa de MDEA – DEA se tiene en el tanque T1, la cual entra a la torre de absorción (ABS) por la parte superior de la misma, mientras que a contracorriente se alimenta CO<sub>2</sub>-aire, que simula al gas amargo. En esta etapa del proceso se lleva a cabo la transferencia de masa a través del empaque estructurado, y es en donde la mezcla de aminas absorbe el CO<sub>2</sub> para salir por el fondo de la columna de absorción y por el domo el aire libre de CO<sub>2</sub>.

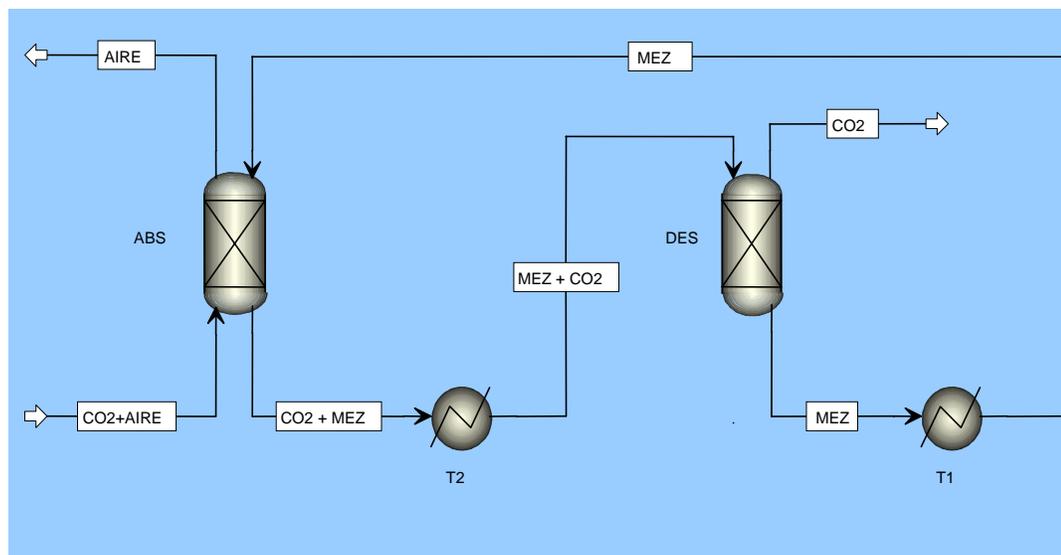


Figura 5.1 Diagrama de flujo del proceso de este proyecto

A continuación, la mezcla rica en  $\text{CO}_2$  pasa al tanque T2 para su calentamiento y después entra a la torre de desorción (DES) por la parte superior, obteniendo en la parte inferior de la columna la mezcla de aminas regenerada, la cual es recirculada al proceso (entrando al tanque T1), y por el domo el  $\text{CO}_2$ , mismo que se libera a la atmósfera.

En el apéndice A se muestra un diagrama en AutoCad de la planta piloto de endulzamiento.

## 5.2 EQUIPO DE PROCESO

La parte experimental de este proyecto de tesis se llevó a cabo en la planta piloto de absorción – desorción, que se encuentra ubicada en el laboratorio de transferencia de masa de la universidad. Su diseño y construcción estuvieron a cargo del estudiante de maestría Aranda, Francisco, 2000.



La planta piloto consta de dos torres de vidrio templado rellenas con empaque estructurado Mellapak Plus 752Y de Sulzer. La torre que se utiliza para la absorción de los gases ácidos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) mide 4 pulgadas de diámetro y 1.52 metros de altura; la otra torre se utiliza para la desorción de los mismos gases y para la recuperación del solvente (MDEA – DEA –  $\text{H}_2\text{O}$ ), sus dimensiones son 6 pulgadas de diámetro y 1.825 metros de altura.

El empaque de las torres está construido de acero inoxidable, con un diámetro de 10.6 cm en la torre de absorción y 15.24 cm en la torre de desorción, mientras que la longitud del empaque es la misma en ambas columnas, de 1.19 metros de altura.

La tubería es de 0.5 pulgadas de acero inoxidable 316 y 304 de cedula 10. La planta cuenta con 2 bombas centrífugas con capacidad de 0.5 hp (bomba 1: a la salida de la torre de absorción, bomba 2: a la salida de la torre de desorción) y dos tanques, uno para el almacenamiento – enfriamiento (tanque 1) y otro para el calentamiento (tanque 2) de la mezcla.

Para la medición de los flujos, se cuenta con 4 rotámetros en total; a la entrada de la columna de absorción están colocados 2 para que se lleve a cabo la mezcla de los gases, un rotámetro controla la entrada de aire, con escala de 0 a 100 scfh, y el otro controla la entrada de  $\text{CO}_2$ , con una escala de 0 a 5 scfh, y un tercero, controla el flujo del solvente, en este caso de la mezcla acuosa de MDEA – DEA; mientras que a la entrada de la torre de desorción, sólo se cuenta con un rotámetro que controla el flujo del solvente. Cabe señalar que los rotámetros de los gases son de acrílico y los del solvente de plástico, es de suma importancia



que ninguno de estos dos materiales presente daño químico al estar en contacto directo ya sea con el CO<sub>2</sub> o con la mezcla de aminas.

El equipo cuenta con 6 puntos de muestreo, como se observa en la figura 5.2, de los cuales 4 son para líquidos, tanto a la entrada de las torres como a la salida de las mismas, mientras que los otros 2 restantes son para el muestreo de los gases, uno se encuentra ubicado a la salida de la torre de absorción y el otro a la salida de la torre de desorción.

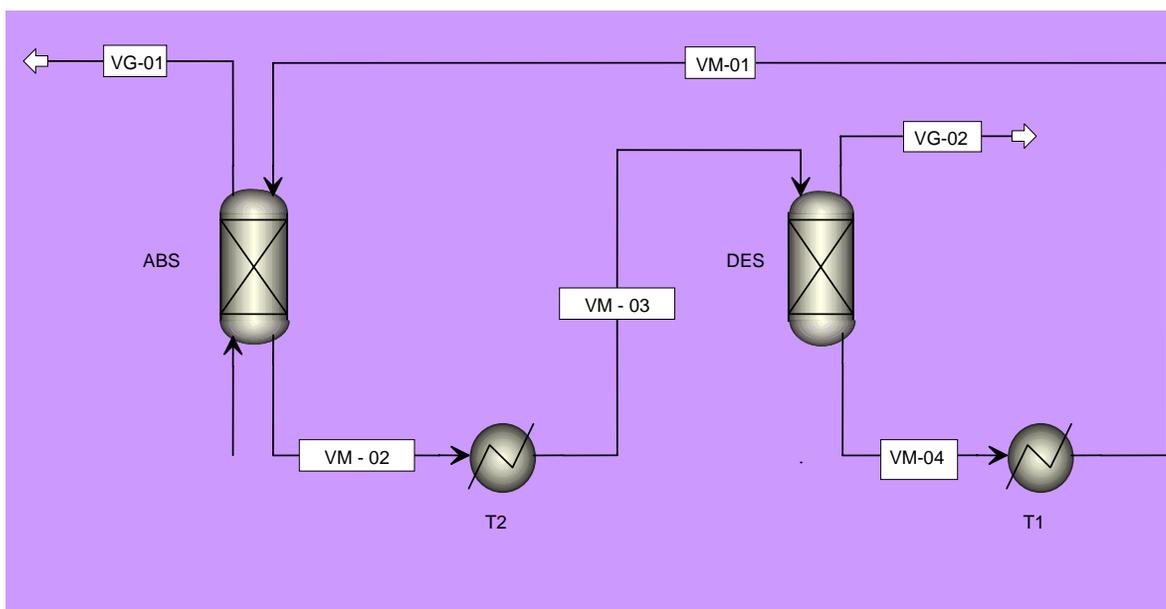


Figura 5.2 Puntos de muestreo de la planta piloto

De los puntos de muestreo antes mencionados, los de toma de muestras líquidas son: VM-01, VM-02, VM-03 y VM-04, mientras que para los gases son: VG-01 y VG-02.

En ambos procesos, las temperaturas son sumamente importantes para la obtención de buenos resultados y para el funcionamiento adecuado de ambas



torres. Por tal motivo, la planta piloto cuenta con 8 puntos de registro de temperatura distribuidos a lo largo de toda la planta.

La planta piloto de endulzamiento tiene termopozos, cada uno con su respectivo termopar, en los siguientes puntos:

<b>No. de Termopozo</b>	<b>Ubicación</b>
1	Salida del tanque 1, entrada del solvente a la torre de absorción.
2	Salida del solvente de la torre de absorción.
3	Entrada del gas a la torre de absorción.
4	Entrada del gas a la torre de desorción.
5	Salida del solvente de la torre de desorción.
6	Salida del tanque 2, entrada a la torre de desorción.
7	Salida del gas de la torre de desorción.
8	Salida del gas de la torre de absorción

Cuadro 5.1 Termopares de la planta piloto

En el apéndice C se explica el procedimiento necesario para la operación y estabilización de la planta piloto, en el apéndice B se encuentran fotos que ilustran claramente el equipo de proceso de la misma.



## 5.3 MODIFICACIONES REALIZADAS EN EL DISEÑO DE LA PLANTA

### 5.3.1 Distribuidores

- Instalación de distribuidores de nylamid

Se cambiaron las boquillas atomizadoras que tenían anteriormente ambas torres debido a que no lograban una buena distribución del líquido a través del empaque, sobretodo en la torre de desorción.

Antes de llevar a cabo este cambio, se tuvieron que tomar en cuenta varios factores. Primero se hizo una prueba con unos distribuidores cromados que se tenían en el laboratorio de pruebas anteriores, de ante mano se sabía que éstos no resistirían el ataque químico de las aminas, pero lo que se buscaba era observar la distribución del líquido en el empaque y que no se presentara el fenómeno de la canalización. Cabe mencionar que la boquilla atomizadora de la torre de desorción era la que causaba más problemas, por el contrario, la boquilla de la torre de absorción si alcanzaba a mojar uniformemente el empaque.

Después de esta prueba, se llegó a la conclusión que el distribuidor tipo regadera era el dispositivo que daba la mejor distribución de líquido a través del empaque, pero no se sabía que material sería resistente al ataque químico de la mezcla de aminas (MDEA – DEA). De inicio, se buscaron regaderas de acero inoxidable, ya que este material resiste eficazmente el ataque químico, pero lamentablemente no existen regaderas de ningún tamaño en este material.

Por tal motivo, se tuvo que buscar un nuevo material que fuera resistente al ataque químico, llevándose a cabo pruebas de resistencia a la corrosión con



diferentes materiales; se llegó a la conclusión que el nylamid cumplía con estas características, además de ser lo suficientemente maleable para hacer las regaderas y a la vez resistente para estar en operación dentro de la torre.

Por lo tanto, los distribuidores se mandaron a hacer de nylamid; para la torre de absorción de 3.5 pulgadas de diámetro y para la de desorción de 5.5 pulgadas. El diseño de éstos fue exactamente el mismo al de los cromados utilizados durante la primera prueba que corresponde al de una regadera de baño común y corriente.

Este cambio de distribuidores realizado, tanto a la torre de absorción como a la de desorción de la planta piloto y se muestra en el apéndice D.

### **5.3.2 Cambio de rotámetros**

Cuando se empezó a trabajar con la planta piloto y se llevaron a cabo las primeras pruebas, se observó que la capacidad de los rotámetros no era la mejor para la operación de la planta, debido a esto y para cumplir con el objetivo principal de la tesis (“la operación en continuo”), se llegó a la conclusión de que era necesario cambiar los rotámetros por unos de mayor capacidad.

Por consiguiente, se calcularon los límites de operación en ambas torres para comprar los rotámetros adecuados y de esta forma lograr que la planta opere de forma continua.

Se determinaron los límites de operación tanto de la torre de absorción como de la de desorción, esto se llevó a cabo con el siguiente método: se marcaron ambas torres por debajo del soporte del empaque y se tomó el tiempo



en que tardaba en llenarse un volumen establecido en cada una de ellas, para poder así determinar el flujo de líquido que puede manejar cada torre y, por consiguiente, el del gas.

Esta medición se basa en la observación de la persona que lleva a cabo la lectura del volumen y se puede llegar a tener un margen de error mayor del esperado, sin embargo, éste se trató de minimizar lo más posible, al tomar 11 mediciones y sacar un promedio de ellas así como haciendo que la misma persona tomara todas las lecturas del volumen, para que en caso de que existiera error, éste último se hiciera constante.

Para la determinación de los límites de operación de las torres, se utilizó la relación de  $L/G = 1.2$  y se obtuvo para la torre de absorción una  $L = 3.770$  gpm y una  $G = 3.1416$  gpm y para la torre de desorción una  $L = 3.537$  gpm y una  $G = 2.9479$  gpm.

Los cálculos para la determinación de los límites de operación ( $L/G$ ) se encuentran en la hoja de cálculo con el nombre de “Límites de Operación”.

Tomando en cuenta que los límites de operación de las torres son sumamente parecidos, se decidió comprar los rotámetros de la misma capacidad. Con esta información se buscaron rotámetros de plástico que resistieran el ataque químico de las aminas y que tuvieran esta capacidad de operación, desafortunadamente no se encontraron rotámetros de 5 gpm que hubiera sido lo ideal. Así es que lo más próximo a esta capacidad fueron unos rotámetros de 10 gpm, que son los que actualmente se encuentran instalados en la planta piloto. Los 10 gpm representan una mayor capacidad de la necesaria, lo que resulta



normal ya que los rotámetros deben contar con un 75% de sobrediseño, lo cual no afecta en la operación de la planta.

Este cambio de rotámetros realizado, tanto a la torre de absorción como a la de desorción de la planta piloto, se muestra en el apéndice E.

### **5.3.3 Cambio de termopozos y termopares**

Durante las primeras pruebas que se llevaron a cabo en la planta piloto se puso en operación el tanque de calentamiento para verificar no sólo el buen funcionamiento de los termopares, sino también que el break de temperatura que tiene el tanque realmente se accionara al llegar a la temperatura de 70 °C.

De esta prueba se obtuvo como resultado que los termopares no estaban registrando temperaturas coherentes, por tal razón no se podía saber si el break estaba funcionando adecuadamente o no. Se decidió sacar los termopares para verificar su estado y calibrarlos.

Al tratar de sacar los termopares, se percató de que era imposible extraerlos sin los termopozos, por esta razón se tuvo que vaciar toda la planta, es decir, sacar toda la amina para poder extraer los termopozos y, a su vez, los termopares.

Una vez extraídos los termopozos se calibraron mediante el siguiente método: en un vaso de precipitados se puso a calentar agua con glicerina, se le agregó ésta última con la finalidad de aumentar el punto de ebullición del agua y poder así llegar a los 100°C a los que se necesita calibrar los termopares. Por otro lado, en otro vaso de precipitados se puso agua con hielos y sal, ésta con el



propósito de disminuir el punto de fusión y mantener el agua a 0°C, temperatura que también se necesita para llevar a cabo la calibración. A continuación, se introdujeron los termopares en el vaso con agua a 100°C y se tomaron las lecturas de las temperatura de cada uno de ellos, posteriormente se ajustaron las temperaturas con el medidor de temperaturas. Una vez realizado esto, se introdujeron los termopares en el vaso con agua a 0°C y se tomaron las lecturas de las temperaturas de cada uno de ellos y se ajustaron las temperaturas pero ahora a 0°C. Se tomaron mediciones de temperatura, tanto a 100 °C como a 0 °C, cada 5 minutos para corroborar la calibración. Al día siguiente se volvieron a hacer mediciones con los mismos termopares y se observó que no respetaban la calibración.

Debido a que los termopares con todo y termopozo no se calibraron, éstos se retiraron de los termopozos, observando que algunos de ellos ya no tenían punta y era la razón por la cual no estaban dando las lecturas correctas. Se procedió a calibrarlos nuevamente sin obtener buenos resultados, llegando a la conclusión de que esos termopares ya no servían y que era necesario reemplazarlos.

Al querer comprar los nuevos termopares, se llegó a la disyuntiva de que tipo de termopares comprar. Con los que contaba la torre originalmente eran tipo J, con un intervalo de temperaturas muy extenso que va de -210 °C a 1200 °C; por esta razón, se optó por comprar unos termopares tipo T, ya que estos son mucho más sensibles que los anteriores porque su intervalo de temperatura es mucho más reducido que va de - 270°C a 400 °C.

En base a la experiencia de tener que vaciar toda la planta para poder extraer los termopares, se puso mucho cuidado en hacerle una modificación al



termopozo que le permitiera trabajar como tal, es decir, que no se tuviera que sacar toda la pieza sino sólo el termopar en caso de que se desee hacer algún cambio o calibración del mismo.

Se tuvieron que calibrar los nuevos termopares para verificar su buen estado y sobre todo su sensibilidad a las ligeras variaciones de temperatura. Esta calibración se hizo con el método antes mencionado. Los resultados obtenidos de la calibración fueron muy buenos, la sensibilidad de los termopares es satisfactoria.

Para llevar a cabo todas las mediciones de temperatura se utilizó el mismo medidor de temperaturas: “Scanning Thermocouple Thermometer”, marca Cole Parmer, modelo 92800 – 00 y con número de serie 07911351.

El estudio acerca del funcionamiento del break a 70 °C se realizó en un experimento pensado no sólo para despejar esta incógnita, sino también para obtener el perfil de temperaturas al irse incrementando poco a poco la temperatura y aprovechar para medir el tiempo que tarda en alcanzar dicha temperatura. Esto se explicará con mayor detalle en el experimento 4 del capítulo VI.

Las mediciones realizadas durante las calibraciones tanto de los termopares tipo J como tipo T se encuentran en la hoja de cálculo con el nombre de “Calibración Termopares”.

En el apéndice F se ilustra el cambio de termopares que se le hizo a la planta piloto.



#### **5.3.4 Acondicionamiento del tanque de enfriamiento (tanque 1)**

El factor que primordialmente afecta tanto a la absorción como a la desorción es la temperatura. La absorción requiere temperaturas “bajas”, es decir temperaturas no mayores de los 22 – 23 °C, para que se lleve a cabo. Por el contrario, la desorción requiere temperaturas cercanas a los 70 °C para que se pueda realizar satisfactoriamente.

En este proyecto de tesis, el principal problema que se tiene es el control de las temperaturas. Se observó que al tanque de calentamiento (tanque 2) no se le podía hacer nada para mejorar su función. Pero, al tanque de almacenamiento – enfriamiento (tanque 1), sí se le podía realizar un pequeño acondicionamiento para tratar de mejorar un poco su eficiencia y lograr mantener temperaturas más bajas por un periodo de tiempo más largo.

El acondicionamiento que se realizó en el tanque de almacenamiento – enfriamiento fue añadir una bomba sumergible de 2.5 hp al sistema de enfriamiento del tanque 1. Antes de dicho acondicionamiento, este sistema funcionaba de la siguiente manera: se tenían dos mangueras, una era la de entrada que estaba conectada directamente con la toma del agua, y la otra, la de salida del tanque, iba directamente al drenaje, destacando que la cantidad de agua que se desperdiciaba era demasiada.

Una vez que se adaptó la bomba al sistema de enfriamiento del tanque 1, se terminó con el desperdicio de agua, ya que se utilizaba el lavabo como cisternita y la temperatura del agua se trataba de mantener constante suministrándole hielos de manera continua.



Cabe destacar que esta adaptación no fue suficiente para mantener la temperatura necesaria para llevar a cabo la absorción de manera eficiente pero si mejoró en algo esta condición.

En el apéndice G se muestran fotos de cómo se adaptó esta bomba al sistema de enfriamiento del tanque 1.

### **5.4 EQUIPO DE ANÁLISIS**

Para la elaboración de este proyecto de tesis se utilizaron diferentes métodos analíticos para poder lograr el análisis de las muestras líquidas y gaseosas. Para analizar las muestras líquidas se utilizaron los siguientes métodos: la Espectroscopía UV – Visible, la Cromatografía de Líquidos (HPLC) y la Cromatografía de Gases – Masas; para el análisis de las muestras gaseosas se utilizó la Conductimetría.

Se prepararon soluciones estándar a 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 21 % peso/peso de las aminas puras (MDEA y DEA), también se prepararon otras soluciones estándar a las mismas concentraciones pero con un factor de dilución de 3000, y por lo último, se prepararon soluciones estándar de mezclas de MDEA – DEA a concentraciones conocidas: 1.375, 2.75, 5.5, 11 y 22 % peso/peso, todo esto para obtener las curvas de calibración necesarias. Estos cálculos se muestran con mayor detalle en la hoja de cálculo que lleva por nombre “Soluciones Estándar”.



#### **5.4.1 Espectroscopía UV – Visible**

Se utilizó un espectrofotómetro UV – Visible Hach DR/4000. Se trabajó en la región ultravioleta (190 a 380 nm), el aparato utiliza en esta zona la lámpara de deuterio con que cuenta. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm. Este aparato se encuentra en el laboratorio de ambiental de esta universidad.

Este aparato se utilizó con el objetivo de desarrollar un nuevo método rápido y eficaz de análisis de las muestras líquidas. Por lo tanto, primero se sacaron los espectros de cada una de las aminos puras, a diferentes concentraciones conocidas (6%, 12% y 18%) en el un intervalo de longitud de onda de 190 a 300 nm, con la finalidad de determinar la longitud de onda a la cual absorbían ambas aminos. Para poder obtener estos datos se seleccionó el modo Scan  $\lambda$ , que se encuentra en el menú principal del aparato.

Los espectros se encuentran en el apéndice H, los datos con los que se hicieron dichos espectros (estándares con y sin dilución) se encuentran en las hojas de cálculo con los nombres “DEA, longitud de onda” y “MDEA, longitud de onda”.

Después de llevar a cabo este análisis se observó que las absorbancias no tenían un aumento proporcional al incremento en la concentración del estándar, por lo tanto, no se cumplía la ley de Beer, la cual establece una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de la especie absorbente. Debido a esto, se realizaron diluciones de las soluciones estándar originales con un factor de dilución de 3000. Se obtuvieron los espectros de las soluciones diluidas para poder determinar la nueva longitud de onda. Se realizaron curvas de calibración para la DEA a una longitud de onda de 190 nm y para la MDEA de 200 nm y 205



nm. Estas longitudes de onda utilizadas no son las más recomendables ya que se encuentran muy cerca del límite de operación del aparato, lo cual aumenta el margen de error.

Con los resultados obtenidos se llegó a la conclusión de que este método de análisis es más cualitativo que cuantitativo, ya que se puede identificar la sustancia de interés pero no en las cantidades en las que se encuentra presente.

En la hoja de cálculo “Curva de Calibración, Espectrofotómetro UV” se encuentran los valores con los que se calcularon las curvas de calibración de este método.

Este método resultó ser no lo suficientemente sensible como para analizar la mezcla de las aminas, ya que al ser compuestos similares, su longitud de onda de máxima absorbancia es casi la misma. En el caso de que se deseara analizar una mezclas de aminas, lo que ocurriría es que los picos se encimarían y lo único que estaría aumentando sería la absorbancia, pero no se podría determinar la cantidad presente de cada una de las aminas, por tal motivo, este método no es el recomendado para el análisis de las mezclas líquidas de este proyecto de tesis, sin embargo, la información obtenida por este método es valiosa y puede servir para futuras investigaciones.

En el apéndice H se muestra una foto del equipo así como las curvas de calibración obtenidas de DEA y MDEA.



#### 5.4.2 Cromatografía de líquidos (HPLC)

Debido a que el método de la Espectrofotometría UV – Visible, no arrojó los resultados esperados, se regresó al método utilizado en tesis anteriores, que es el de la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).

Se utilizó primero un cromatógrafo Varian 9050, ubicado en el laboratorio 9-202 de esta universidad, con las siguientes condiciones de operación:

- Fase móvil: agua 70% y acetonitrilo 30%
- Fase estacionaria:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
- Tipo de columna: C – 18 Reversa
- Detector: Absorción UV
- $\lambda$  Detector: 254 nm
- Flujo: 0.8 ml/min

El tipo de columna utilizada fue una Supelcosil LC-18-DB 58348, Col. 12360-004, 15 cm X 4.6 mm – 5mm (proveedor: Supelco).

Se trató de replicar el método analítico cromatográfico desarrollado en la tesis de licenciatura en Ingeniería Química realizada por Luna, Myra, 2002 tomando en cuenta que no era la misma columna con la que se trabajó durante esa tesis.

Con los resultados obtenidos durante este análisis, nos percatamos de que al no tratarse de la misma columna todas las condiciones de operación se ven afectadas, por lo que fue necesario establecerlas nuevamente. Asimismo se



percató que columna quizás no era la adecuada para el análisis de las aminas, además de que no se encontraba en buen estado (posible saturación de la misma).

Por esta razón, se buscó una nueva columna que fuera capaz de separar dicha mezcla, y ya a que se necesitaban fijar nuevamente las condiciones de operación del cromatógrafo se cambio de equipo debido a la disponibilidad del mismo.

La nueva columna fue una Symmetry® C18, 3.5  $\mu\text{m}$ , No. Part. WAT066224, 4.6 X 75mm (Proveedor:Waters).

Se trabajó en un cromatógrafo Waters 996 – 600 con arreglo de diodos, ubicado en el laboratorio de resonancia magnética nuclear de esta universidad. Lo primero que se necesitaba, era establecer nuevamente las condiciones de operación del cromatógrafo, para después poder empezar a sacar las curvas de calibración y por último llevar a cabo el análisis de las mezclas líquidas.

Como punto de partida para fijar las nuevas condiciones se empezó a trabajar con las que ya se tenían de la tesis del 2002 mencionadas con anterioridad. Las nuevas condiciones de operación del cromatógrafo se encontrarían cuando el espectro de la mezcla mostrara 2 picos perfectamente bien definidos.

En el primer intento se mantuvieron fijas todas las condiciones y se empezó a modificar el flujo de 0.8 ml/min que se tenía originalmente. Los flujos que se probaron fueron de 0.6, 1 y 1.2 ml/min, sin obtener el resultado esperado, pero observando una mejoría al utilizar un flujo de 1 ml/min.



En el segundo intento se modificó el flujo de 0.8 ml/min por el de 1 ml/min, y se empezaron a variar los porcentajes de la fase móvil. Después de varias combinaciones, al igual que en el primer intento, se notó una mejoría con una fase móvil de 75% agua y 25% de acetonitrilo. Por esta razón, se decidió llevar a cabo una prueba tratando de sacar las curvas de calibración con los estándares (a 1.375%, 2.75%, 5.5%, 11% y 22%). Los resultados no fueron satisfactorios ya que el cromatograma que se obtenía sólo mostraba un pico, lo que significaba que ambas aminas tenían casi el mismo tiempo de retención y se estaban encimando, por lo que a pesar de conocer las concentraciones de cada una de las aminas no podríamos obtener curvas de calibración de las mismas ya que no sabemos el área de cada una de ellas, dificultando así futuros análisis cuando no se sabe la cantidad de amina presente en una muestra.

Por tal razón se intentó una tercera y última prueba, dejando fijo el flujo en 1ml/min y la fase móvil en 75% agua y 25% acetonitrilo se empezaron a mover las longitudes de onda buscando que cada una de las aminas tuviera un tiempo de retención diferente y con eso se definieran los dos picos. Pero esto no fue posible, nuevamente se trataron de sacar las curvas de calibración y se obtuvo el mismo resultado que la vez anterior, se definía sólo un pico, que comprendía el área de ambas aminas, haciendo imposible la determinación cuantitativa de la concentración de cada una de ellas.

Se llegó a la conclusión de que esta columna tampoco era la adecuada para llevar a cabo la separación de esta mezcla de aminas, ya que son sumamente parecidas y sus tiempos de retención son casi iguales. Si se deseará llevar a cabo dicho análisis por este método, se necesitaría una columna sumamente sensible capaz de separar estos compuestos. Como podrían ser:



- Discovery C18
- RP – Amide C16
- Supelcosil ABZ + Plus

Éstas últimas se buscaron en el “Catalogo de Productos de Cromatografía para Análisis y Purificación 2003 – 2004” de SUPELCO de México, y son las recomendadas para electrolitos de compuestos de aminas.

Foto del aparato y de la columna utilizada se encuentran en el apéndice I.

### **5.4.3 Cromatografía de Gases con detector de Espectro de Masas**

Ya que ni el método de la Espectrofotometría UV – Visible, ni la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) arrojaron los resultados esperados, se decidió probar con la Cromatografía de Gases con detector de Espectro Masas para lograr analizar las muestras líquidas de la planta.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Varian Star 3400 C<sub>x</sub> y el modelo del de Masas fue un Varian Saturn 2000.

Para la determinación de alcanolaminas, las condiciones de operación del cromatógrafo de gases con detector de espectro de masas son las siguientes:

- Temperatura inicial = 90 °C
- Velocidad de rampa = 10 °C/min
- Tiempo = 2 minutos



- Temperatura final = 240 °C
- Temperatura del inyector = 250 °C
- Temperatura del detector = 0 °C
- Gas acarreador = helio
- Tiempo de corrida = 19 minutos
- Relación de split = 102.69

Se utilizó una columna capilar AT-35, la cual es capaz de determinar las siguientes alcanolaminas:

- |                     |      |                  |
|---------------------|------|------------------|
| • Monoetanolamina   | MEA  | amina primaria   |
| • Dietanolamina     | DEA  | amina secundaria |
| • Monodietanolamina | MDEA | amina terciaria  |
| • Trietanolamina    | TEA  | amina terciaria  |

Características de la columna capilar AT-35:

- Longitud = 30 m
- Diámetro = 0.25 mm
- Film = 0.5  $\mu$ m
- Composición: 35% fenil – 65% metilpolisiloxano
- Fases Similares: 007-11, DB-35, DB-35ms, HP-35, RSL-300, Rtx-35, SPB-35, SPB-608, OV-11, PE-35, Sup-Herb
- De alta resolución y mayor selección de fases
- Polaridad intermedia
- Temperaturas límites: -20/320 °C



Una vez que se aprendió a utilizar el aparato, se hizo una prueba para comprobar que el aparato y la columna fueran lo suficientemente sensibles para separar la mezcla de aminas (MDEA – DEA). El resultado de esta prueba fue satisfactorio, por lo que se empezaron a analizar las soluciones estándar con las que se contaba. Primero se analizaron los estándares de las aminas puras para determinar cual de ellas era la que se separaba primero, siendo la MDEA. Posteriormente se analizaron los estándares de las mezclas de las aminas. Se construyeron curvas de calibración tanto para la MDEA como para la DEA por separado.

Una vez que se tenían las curvas de calibración, fue posible determinar la concentración de la mezcla de aminas que se encontraba dentro de la planta piloto de endulzamiento. El resultado de este análisis es el siguiente: MDEA 16.24 % peso/peso y la DEA 23.28 % peso/peso.

Es importante mencionar que los picos característicos en el espectro de la MDEA son 29 44 88 119 y para la DEA son 18 30 42 56 74 86 106, con esto se reconoce a que especie pertenece cada pico del cromatograma.

Posteriormente, se analizaron las muestras líquidas que se obtuvieron durante cada uno de los experimentos de las válvulas de muestreo (VM-01, VM-02, VM-03 y VM-04), para observar el comportamiento en lo referente a las concentraciones de las aminas.

Las curvas de calibración y algunos cromatogramas se encuentran en el apéndice J y en caso de que esta información se quiera revisar detalladamente se puede consultar la hoja de cálculo con el nombre “Curvas de Calibración,



Cromatografía Gases-Masas”. En este apéndice también se muestran fotos del equipo, así como de la columna con la que se trabajó.

### **5.4.4 Conductimetría**

La conductimetría se utilizó para el análisis de las muestras gaseosas, es decir, a la salida de la torre de absorción, donde se espera que salga sólo aire, y a la salida de la torre de desorción, donde se espera que sólo salga CO<sub>2</sub>.

Primero se utilizó un conductímetro tipo: Conductivity Meter ES-12 marca HORIBA con doble activo fijo, el primero con número 00077348 y el segundo con número 63391.

Antes de utilizarlo, se verificó que estuviera perfectamente calibrado con el siguiente método: en una solución de KCl 0.01 N se sumergió el electrodo del conductímetro y se corroboró que el valor de conductividad de la solución reportado en el manual del aparato, fuera igual a la lectura que daba el conductímetro.

Una vez que se tuvo el conductímetro calibrado, se intentaron replicar las curvas de calibración de aire-CO<sub>2</sub>, a diferentes flujos de aire y concentraciones de CO<sub>2</sub>, obtenidas en una tesis para la licenciatura en Ingeniería Química, UPAEP, realizada por Esparragoza, Isabel, 2003.

El experimento se realizó de la siguiente manera: se fijó un flujo de aire, este dependía de la curva de calibración que se deseaba obtener, ya fuera a 20, 40, 60, o 80 scfh; y a cada flujo de aire se le hizo burbujear diferentes flujos de CO<sub>2</sub>



(1, 2, 3, 4, 5 scfh) en 650 ml de agua destilada durante minuto y medio, midiéndose la conductividad.

Es de suma importancia que el agua destilada empleada para este método tenga el menor contacto posible con el medio ambiente, para evitar que absorba  $\text{CO}_2$  de éste.

Se obtuvieron las curvas de calibración a 20, 40, 60 y 80 scfh de aire, y cuyos cálculos se encuentra de forma detallada en la hoja de cálculo, con nombre “Curvas de Calibración, Aire- $\text{CO}_2$ ”.

Los resultados obtenidos para la construcción de estas curvas de calibración, fueron muy parecidos a los de la tesis anterior, además de que el comportamiento de las curvas fue el mismo.

Para efectos de los experimentos, se percató que estas curvas de calibración a pesar de estar bien no eran las adecuadas para el análisis de las muestras gaseosas de los experimentos que se iban a realizar, por lo que se tuvieron que sacar unas nuevas curvas de calibración.

Para llevar a cabo esto, se utilizó otro conductímetro marca OAKTON. Este aparato cuenta con un certificado de calibración que garantiza que los datos obtenidos son muy precisos y con un margen de error mínimo. La calibración corrió a cargo de Servicios Certificados Integrales y en la parte izquierda inferior tiene una etiqueta que tiene la siguiente información:

- No. ID: S/10: SERIE: 110395
- Informe: 14920



- Calibró: Arnulfo. P.G
- Fecha: 2004 – 03 – 24
- Prox. Calib.: 2004 – Sep

Con este aparato se obtuvieron las nuevas curvas de calibración. En la primera curva, se burbujearon diferentes flujos de CO<sub>2</sub> (1, 2, 3, 4, 5 scfh) en 650 ml de agua destilada durante 1 minuto, y se midió su conductividad. Para la segunda y última curva, se fijo un flujo de aire de 100 scfh, al cual se le hicieron burbujear diferentes flujos de CO<sub>2</sub> (1, 2, 3, 4, 5 scfh) en 650 ml de agua destilada durante minuto y medio, y se midió nuevamente su conductividad.

Cuando se realizaron los experimentos se respetó el mismo método de medición de conductividad, es decir, en la misma cantidad de agua destilada se dejó burbujear 1 minuto el flujo que salía de la torre de absorción y de desorción, según fuera el caso.

Los cálculos de estas 2 curvas de calibración se encuentran en la hoja de cálculo con el nombre “Curvas de Calibración, Conductimetría” y todas las gráficas de las curvas se encuentran en el apéndice K. En este mismo apéndice se muestran fotos de ambos equipos utilizados, del método desarrollado y de algunos de los resultados obtenidos.