

P- 29.979 30

P. 8445 Sp



317882

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

"METODO Y APARATO PARA ANALIZAR CROMATOGRATICAMEN-
TE UNA MEZCLA FLUIDA".

La presente invención se refiere al análisis de
una corriente de un fluido, para determinar la concentra-
ción de los constituyentes presentes en ella y, en parti-
cular, de los constituyentes presentes en trazas o concen-
5 traciones diminutas. Más específicamente, la presente in-
vención se refiere al análisis de corrientes de hidrocar-
buros líquidos, para determinar la concentración total de
trazas de nitrógeno.

En el análisis de corrientes de fluidos para -
10 determinar las concentraciones de los constituyentes que

317882



constituyen el fluido, un método de análisis que se ha hecho muy importante es el de la cromatografía por elución. En la cromatografía por elución, una muestra del fluido a analizar se introduce en una corriente de vehículo gaseoso, generalmente un gas inerte o hidrógeno, y es barrida por el vehículo gaseoso al interior de una columna que contiene, o que está rellena de un material que retarda selectivamente el paso a través del mismo de los diversos constituyentes del fluido, adsorbiendo selectivamente a los constituyentes. El flujo continuado de vehículo gaseoso tiende a separar o forzar la salida de los diversos constituyentes de la columna, mientras que el material de relleno tiende a retener los diversos constituyentes, como resultado de lo cual los diversos constituyentes se desplazan por la columna a distintas velocidades, según su afinidad para el material de relleno, y así se consigue una separación eficaz de los diversos constituyentes, en zonas. Por tanto, el efluente de la columna consiste en zonas de los constituyentes individuales de la mezcla fluida de la columna, que aparecen a intervalos de tiempo espaciados, y que se pueden detectar utilizando alguna propiedad química o física del constituyente o constituyentes deseados, por ejemplo se puede usar un analizador de conductividad térmica.

Aunque teóricamente los constituyentes abandonan la columna en zonas espaciadas o separadas entre sí en el tiempo, en un análisis cromatográfico práctico se presenta a menudo un solapamiento de las zonas de dos constituyentes. Esto es debido a que, contrariamente a la suposición teórica de que la muestra se introduce instantáneamen

317882

28



te en la columna cromatográfica antes de que empiece la -
separación, la muestra introducida tiene realmente un volum
men finito que exige un periodo de tiempo para entrar comp
pletamente en la columna. Este periodo adicional de tiempo,
5 o lapso de tiempo, ensancha o alarga las zonas correspon-
dientes a cada uno de los constituyentes y, en el caso de
zonas que estén próximas entre si, puede producir un solam
pamiento. Aunque la separación entre zonas o constituyentes
se puede aumentar alargando la columna cromatográfica, tal
10 solución del problema produce una disminución de las altur
ras de los picos detectados, correspondientes a los cons-
tituyentes, con la consiguiente pérdida de sensibilidad,
y por tanto no siempre es un método satisfactorio para res
olver el problema de la separación.

15 Por tanto, el objeto primario de la presente inv
vención es proporcionar un método para análisis cromatográ
fico de un fluido, con el cual se eliminan los problemas -
causados por la introducción no instantánea de la muestra
en la columna cromatográfica.

20 Según la presente invención, la muestra de fluid
do a analizar se inyecta en una corriente de un primer veh
hículo gaseoso, y se barre al interior de una columna o -
zona que contiene un material que retarda selectivamente
el paso a través del mismo de los constituyentes de la -
25 mezcla de fluido y vehículo gaseoso, y que adsorbe total-
mente a la mezcla. Preferiblemente pero no necesariamente,
el primer vehículo gaseoso es adsorbido por dicho material
más fácilmente que el constituyente de la muestra. Antes
de que la columna esté completamente llena de mezcla de -
30 termina el flujo de la corriente del primer vehículo gaseos



so. Después se eluye la mezcla de la columna mediante una corriente de un segundo vehículo gaseoso, que es adsorbido por el material de la columna con menos facilidad que el - constituyente a detectar, y pasa a un analizador cromato-
5 gráfico normal, actuando la parte sin rellenar de la columna o zona de forma que separa selectivamente los constituyentes, como en un analizador usual. Puesto que la muestra de fluido está ya totalmente dentro de la columna antes - de que empiece la separación por el segundo vehículo gaseoso, esto hace el efecto de inyectar instantáneamente la -
10 muestra en la columna cromatográfica.

El método de análisis según la presente inven- ción tiene particular aplicación cuando para el análisis se han de utilizar muestras grandes, por ejemplo cuando - se miden concentraciones diminutas, es decir, de unas po-
15 cas partes por millón, y/o cuando la muestra requiere una preparación previa y, por tanto, no se dispone de ella - del todo simultáneamente.

Una de tales situaciones en la industria del pe- tróleo es la medida de las trazas totales de nitrógeno pre-
20 sente en las corrientes de hidrocarburo líquido, en procedimientos de la industria del petróleo tales como reformación catalítica con platino, e hidrocraqueo. En tales procedimientos, la concentración de compuestos de nitrógeno, que se controla normalmente por mezclado del material de
25 alimentación y por hidrot ratamiento se ha de mantener en un nivel bajo, con el fin de evitar el envenenamiento del catalizador. En el antes mencionado procedimiento del pe- tróleo, se han venido usando para determinar el contenido
30 de nitrógeno en las corrientes de hidrocarburos líquido,

317882

28 SEP



siempre que fuera posible, técnicas de análisis antiguas y bien conocidas, las técnicas de análisis de nitrógeno Kjeldahl o Dumas. Según la técnica Dumas, una muestra de aproximadamente 10 a 100 microlitros de hidrocarburo líquido se oxida en un horno que contiene óxido de cobre (CuO), tras lo cual se calientan los productos de oxidación en un horno de cobre, para reducir a nitrógeno molecular cualquier óxido de nitrógeno presente. El nitrógeno del efluente del horno de cobre se puede detectar después mediante cualquier aparato usual detector de nitrógeno, por ejemplo un analizador cromatográfico o un nitrómetro.

Aunque el método antes mencionado funciona satisfactoriamente para detectar el nitrógeno total en corrientes hidrocarbonadas en las que el contenido de nitrógeno es relativamente alto, por ejemplo de 200 a 300 ppm, cuando se desean detectar niveles de nitrógeno del orden de 0 a 25 o 30 ppm, lo que es necesario a menudo en los actuales procedimientos del petróleo, la técnica de análisis antes mencionada no proporciona resultados satisfactorios. Estos resultados no satisfactorios son debidos a la incapacidad de los métodos conocidos de detección de nitrógeno para responder a las muy bajas concentraciones antes mencionadas, en una muestra extremadamente pequeña, es decir, 25 ppm en una muestra de 10 microlitros, Con el fin de eliminar esta deficiencia se han hecho intentos utilizando muestras más grandes para el análisis. Sin embargo, estos intentos no han producido resultados satisfactorios, debido a los problemas inherentes de la oxidación de una muestra grande de un hidrocarburo líquido, problemas que se eliminan usando para el análisis muestras pequeñas.



Estos problemas son, principalmente, la rápida y gran expansión de volumen del hidrocarburo líquido cuando se oxida, y la dificultad de asegurar la combustión total de esta gran muestra, para convertir en nitrógeno molecular las diminutas cantidades de nitrógeno. Por tanto, en aquellos procedimientos químicos en que se necesita mantener el nivel de nitrógeno en las concentraciones extremadamente bajas antes mencionadas, la práctica ha sido analizar el contenido de nitrógeno en las muestras por largos y tediosos métodos de laboratorio, por ejemplo el método Kjeldahl, que requiere un cierto número de horas para que pueda hacerse la determinación. Puesto que durante este periodo el nivel de nitrógeno puede ser superior a la cantidad deseada, tal método es evidentemente antieconómico e insatisfactorio, ya que durante el tiempo relativamente largo durante el cual se está haciendo el análisis puede tener lugar un envenenamiento del catalizador y, por tanto, una disminución de la producción de los productos hidrocarbonados deseados. Además, el envenenamiento del catalizador exigirá paradas más frecuentes del procedimiento, con el fin de cambiar el catalizador.

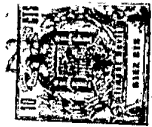
Por tanto, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método nuevo y perfeccionado para el análisis semicontinuo de una corriente de fluido, para detectar las impurezas totales de trazas presentes en la corriente de fluido, y, más en particular, para detectar las trazas totales de nitrógeno en una corriente de hidrocarburos líquidos.

En breve, según una realización preferida de la presente invención, cada muestra de una cantidad prefijada

317882



de pequeñas muestras discretas de volumen constante, por ejemplo 10 microlitros, del fluido a analizar, es decir, de la corriente de hidrocarburos líquidos, se inyecta en secuencia, a intervalos regulares, en una corriente de vehículo gaseoso. La corriente de vehículo gaseoso, preferiblemente CO_2 , incluyendo las muestras discretas de hidrocarburo líquido, se hace pasar después a través del horno de oxidación (horno de CuO) y horno de reducción (Cu), con lo que cualquier compuesto de nitrógeno presente en el hidrocarburo se ha convertido en nitrógeno molecular. Se ha de observar que de esta forma se oxidan y reducen individualmente las pequeñas muestras discretas de hidrocarburo líquido, eliminando así los problemas inherentes a la oxidación de muestras grandes, debidos al rápido aumento de volumen cuando se realiza la combustión de la muestra. El efluente del horno de reducción, que comprende vehículo gaseoso, nitrógeno molecular y los demás productos de combustión, se recoge o almacena en una zona o columna que contiene un material que retarda selectivamente el paso a través del mismo de los diversos componentes gaseosos del efluente, y que adsorbe totalmente el vehículo gaseoso, - por ejemplo una columna cromatográfica rellena con un tamiz molecular. Esta recolección de los productos de combustión de una pluralidad de muestras de un hidrocarburo líquido produce una concentración de los diversos constituyentes o componentes del hidrocarburo en el material sorbente, con el resultado de que cualquier efluente de la columna o zona aparecerá como si sólo se hubiera introducido una muestra grande única. El flujo de vehículo gaseoso a la zona o columna de recolección se detiene después de haber



se recogido todos los productos de combustión, pero antes de que la columna esté totalmente llena. Después de la - terminación del flujo de vehículo gaseoso, se fuerza el - paso de los constituyentes recogidos de la muestra, desde
5 la zona o columna, mediante un segundo vehículo gaseoso, por ejemplo hidrógeno, que tenga menor capacidad de adsorción que los componentes a detectar de la muestra. La parte sin llenar de la columna o zona actúa entonces como una columna cromatográfica usual, y el efluente de la columna
10 se puede someter después a un análisis cromatográfico usual. Como se ha señalado antes, debido a que los diversos constituyentes del hidrocarburo se desplazan por la columna de relleno a diferentes velocidades, según sus afinidades - para el material de relleno, es decir, su capacidad de -
15 adsorción, en este tipo de análisis el efluente de la columna consistirá inicialmente en el segundo vehículo gaseoso sólo, es decir, el hidrógeno, y después los constituyentes individuales de la mezcla fluida, a intervalos de tiempo espaciados posteriores. Como es corriente en el -
20 ramo, los constituyentes individuales se pueden detectar mediante un detector de conductividad térmica, que compara la conductividad térmica del gas efluente de la columna - con la conductividad térmica del vehículo gaseoso usado - para arrastrar de la columna los componentes de la muestra.
25 La concentración del constituyente a detectar en la muestra original, por ejemplo trazas de nitrógeno, se puede determinar entonces fácilmente, aún cuando las concentraciones sean del orden de 0 a 25 o 30 ppm.

Los anteriores objetos y ventajas de la presente
30 invención se entenderán más fácilmente por la siguiente -

317882



descripción detallada de la presente invención, cuando se considere en conjunto con el dibujo adjunto, que es una representación esquemática de una disposición de un aparato para efectuar el método según la presente invención.

5 Haciendo referencia ahora a la figura, se muestra un conducto 1 por el que fluye continuamente la corriente de muestra a analizar, el hidrocarburo líquido. Conectada en el conducto 1 se encuentra una válvula 2 de muestreo, que está también conectada a un conducto 3 por el que circula una corriente estacionaria, por ejemplo de 10 80 cc/min. de un vehículo gaseoso, CO₂, que está sustancialmente exento de los constituyentes de la corriente de muestra que se han de detectar, nitrógeno en el presente caso; el flujo de vehículo gaseoso por el conducto 3 se 15 controla por un regulador de caudal 4, por ejemplo en 80 cc/min. La válvula 2 de muestreo, que puede ser, por ejemplo, cualquier válvula de muestreo usual, del tipo usado en analizadores cromatográficos, actúa insertando en el 20 conducto 3 pequeñas muestras discretas de volumen constante del fluido a analizar. Como se muestra esquemáticamente en la figura, la válvula 2 de muestreo consiste esencialmente en un bloque o miembro 5, montado, de forma que permita su movimiento alternativo, entre un par de placas 25 paralelas 7 y 8. Dentro del bloque 5 se encuentra un par de cámaras 9 y 10 que, como es usual en este tipo de válvulas, tienen un volumen de 10 microlitros, en la posición que se muestra en la figura, las cámaras 9 y 10 permiten el flujo continuo de muestra y vehículo gaseoso, a través de los conductos 1 y 3, respectivamente. El miembro 5 se 30 desplaza alternativamente entre la posición que se muestra



y aquella posición en la que la cámara 9 está alineada -
con las dos partes del conducto 3, mediante un dispositi-
vo de accionamiento que puede ser, por ejemplo, un pistón
neumático alternativo; de esta forma se insertan muestras
discretas de fluido del conducto 1 en la corriente de ve-
hículo del conducto 3. Cada una de las muestras discretas
o perdigones de fluido a analizar es arrastrada por la co-
rriente de vehículo gaseoso al interior de un horno 12 -
que contiene óxido de cobre (CuO), que se mantiene conti-
nuamente a una temperatura, por ejemplo de 700 a 1000°C,
suficiente para producir la oxidación o combustión total
de los perdigones individuales discretos de muestra de -
fluido que pasan a través del horno, y para liberar así
el nitrógeno combinado químicamente. Se debe observar que,
dado que las muestras discretas arrastradas por la corrien-
te de vehículo se hacen pasar por el horno 12 de forma -
desplazada en el tiempo, la oxidación realizada en el -
horno 12 es esencialmente la que se realiza cuando se uti-
liza este método según la técnica anterior, es decir, las
muestras de 10 microlitros se oxidan individualmente, y
por tanto no se presentan los problemas inherentes a la
oxidación de muestras grandes. Todos los productos de oxi-
dación del horno 12, entre los que se incluyen, entre -
otros productos, nitrógeno, óxidos de nitrógeno, dióxido
de carbono, metano, monóxido de carbono y agua, son barri-
dos por la corriente de vehículo gaseoso desde el horno -
12 al interior de un segundo horno 16 que contiene cobre
metal, a través de una válvula 13 de 3 vías que tiene una
tubería 14 de expulsión a la atmósfera, y de una válvula
15 de 3 vías. El horno 16 se mantiene a una temperatura -

317882



por ejemplo de 300 a 600°C, suficiente para reducir los -
óxidos de los productos de oxidación o combustión, hasta
su forma molecular estable más baja, y, en particular, -
los óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular.

5 Conectada a la salida del horno 16, a través de
una válvula 17 de 3 vías que tiene una tubería 18 de ex-
pulsión a la atmósfera, se encuentra una columna o zona 20
para recoger los productos barridos desde el horno 16 por
la corriente de vehículo gaseoso. Con el fin de recoger -
10 y mantener los gases producto de combustión en la columna
20, la columna 20 está rellena con un material que retar-
da selectivamente el paso a través del mismo de los cons-
tituyentes o componentes de los gases introducidos en la
columna, adsorbiendo con preferencia los diversos gases -
15 según sus capacidades de adsorción, y que adsorbe completa-
mente al vehículo gaseoso, es decir, el CO₂. Preferible-
mente, el material sorbente usado es un adsorbente sólido
conocido como tamiz molecular, vendido por Linde Air Pro-
ducts Company como tamiz molecular "Tipo 5A". Sin embargo,
20 se ha de entender que se pueden usar otros diversos tipos
de materiales adsorbentes, tales como alúmina, dependiendo
la elección del material de la naturaleza de la mezcla ga-
seosa a analizar. Puesto que el vehículo gaseoso queda -
completamente adsorbido por el material de la columna, no
25 habrá presión de fluido o corriente de vehículo gaseoso -
que intente forzar el paso de los diversos gases para que
salgan de la columna 20. En consecuencia, los gases que -
forman los productos de combustión de las diversas muestras
discretas o perdigones de hidrocarburo líquido se recogen
30 continuamente dentro de la columna o zona 20, y no hay flu



jo o efluente de salida de la columna 20 hasta el momento
en que la columna 20 estuviera completamente llena de ga-
ses producto de combustión, o bién hasta que se inyecte
en la columna 20 otro vehículo gaseoso que no sea adsor-
5 bido por el material de tamiz molecular. Sin embargo, se-
gún la presente invención, la columna 20 tiene la longitud
suficiente para contener completamente todos los productos
de combustión y corriente de muestra de un ciclo único de
análisis, y todavía quedará una parte apreciable de la co-
10 lumna sin llenar.

La salida de la columna 20 está conectada, por
una válvula 21 de 3 vías que tiene una tubería 22 de ex-
pulsión a la atmósfera, y un conducto 23, a la entrada -
de la celda 24 del detector de muestras de una celda doble
15 24-25 de conductividad térmica. La entrada de la celda de
referencia 25 está conectada a un conducto 26 que tiene -
en el mismo un regulador de flujo 27, y a través del cual
fluye una corriente estacionaria de un gas que tiene muy
poca afinidad para el material sorbente de la columna o -
20 zona 20, y que sirve tanto como gas de referencia para el
detector de conductividad térmica y como vehículo gaseoso
para arrastrar o barrer los diversos componentes gaseosos
de la columna 20, en el momento deseado. Con el fin de -
que el segundo vehículo gaseoso, preferiblemente hidrógeno,
25 se pueda usar para el fin de barrer los constituyentes de
la columna 20, el conducto 26 está conectado, por un con-
ducto 28, a la válvula 15 de 3 vías. El conducto 26 está
conectado también a la entrada de la celda 24 de muestra,
mediante una válvula de aguja 29 que permite que fluya con-
30 tinuamente a través de la celda de muestra una corriente

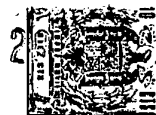
317882



5 muy pequeña, de 5 a 10 cc/min, de hidrógeno. Este flujo -
continuo de hidrógeno a través de la celda 24 de muestra
evita daños a la celda durante el periodo del ciclo de -
funcionamiento del aparato cuando no hay flujo de salida
de la columna 20.

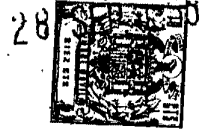
10 El dispositivo de accionamiento 11 y las válvu-
las de control 13, 15, 17 y 21 están accionados por un -
relé de tiempos 32, en una secuencia que se describirá más
adelante, para realizar el análisis deseado. Este relé de
15 tiempos puede adoptar cualquier forma que se desee y, por
ejemplo, puede comprender una pluralidad de interruptores
accionados por levas, que tienden a conmutar las válvulas
de control de 3 vías desde un estado a otro. También están
controlados por el relé de tiempos 31 una válvula 32 de 3
20 vías y un control 33 de calentamiento. La válvula 32 de 3
vías, que tiene una tubería 34 de expulsión a la atmósfera,
está conectada, junto con un regulador de caudal 35, en -
un conducto 36, mediante el cual se puede suministrar oxí-
geno a la corriente del gas del conducto 3, cuando se de-
see. El control 33 de calentamiento se utiliza para sumi-
nistrar energía, en el momento deseado, a un calentador 40
de la columna 20. Tanto el calentador 40 como el oxígeno
del conducto 36 no se utilizan durante el análisis propi-
25 mente dicho de la muestra, sino que se usan para la regene-
ración del aparato de análisis después de una medida, como
se explicará más adelante.

30 Para realizar un análisis del hidrocarburo líqui-
do presente en el conducto 1, y fluyendo dióxido de carbo-
no, hidrógeno y oxígeno por los conductos 3, 26 y 36, res-
pectivamente, el programador del relé de tiempos 31 pone -

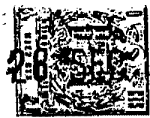


inicialmente en posición a las válvulas de control de 3 -
vias, 13, 15 y 17, para proporcionar una trayectoria directa
entre la salida del horno 12 y la entrada de la columna
20, a través del horno 16; pone en posición a la válvula
5 21 de control de 3 vias, de forma que la salida de la co-
lumna 20 esté conectada con la tubería 22 de expulsión a
la atmósfera; y pone en posición a la válvula 32 de forma
que el oxígeno del conducto 36 salga por la tubería 34 de
expulsión a la atmósfera. El relé 31 suministra después -
10 energía al accionador neumático 11, para que actúe sobre
la válvula 2 de muestreo, para insertar en el conducto 1
un número predeterminado de pequeñas muestras discretas
de pequeño volumen, o perdigones, de hidrocarburo líquido,
por ejemplo 20 porciones de 10 microlitros, o sea aproximada
15 damente 0,2 g, en la corriente de dióxido de carbono que
fluye por el conducto 3, a intervalos regularmente espaciada
dos, por ejemplo a intervalos de 6 seg. Los perdigones de
muestra son arrastrados por la corriente de vehículo ga-
seoso, dióxido de carbono, al interior del horno 12, don-
de las muestras se oxidan en secuencia y los productos de
20 oxidación, que además de otros gases contendrán N_2 , NO_2 ,
 NO , N_2O , CO_2 y H_2O , son barridos por el vehículo gaseoso,
dióxido de carbono, a través de las válvulas 13 y 15, al
interior del horno 16, donde todos los óxidos de nitróge-
no se reducen a nitrógeno molecular. Los productos de com-
25 bustión de cada número prefijado de muestras o perdigones
de líquido insertados en el conducto 3, son barridos en se-
cuencia al interior de la columna o zona 20, donde el ve-
hículo gaseoso, dióxido de carbono, y los demás constitu-
yentes de los productos de reacción son adsorbidos totalmen
30

317882



mente, lo que produce la acumulación o almacenamiento de todos los productos de combustión y del vehículo dióxido de carbono en la columna 20. Como se ha mencionado antes, la columna 20 tiene la suficiente capacidad y longitud -
5 para contener todos los productos de la combustión del - número prefijado de muestras y la cantidad de vehículo - gaseoso, dióxido de carbono, necesaria para transportar los productos de combustión a la columna 20, sin llenarse completamente. Después de haberse barrido a la columna 20
10 todos los productos de combustión, y antes de que la columna se llene completamente con el flujo continuo de vehículo gaseoso, dióxido de carbono, el relé de tiempos - 31 programador pone en posición a la válvula 13 de control de 3 vías, para desconectar la salida del horno 12 de la
15 válvula 15, y conectarla en cambio a la tubería 14 de expulsión a la atmósfera, evitando así cualquier desplazamiento posterior del vehículo gaseoso, dióxido de carbono, a la columna 20. Simultáneamente, el relé 31 pone en posición a la válvula 15 para conectar el conducto 28 a la entrada del horno 16, haciendo así que tenga lugar un flujo
20 de hidrógeno, aproximadamente 100 cc/min, a la columna 20, y pone en posición a la válvula 21 de 3 vías para conectar la salida de la columna 20 al conducto 23. El hidrógeno - que circula por la columna 20, que sólo se adsorbe muy ligeramente, si es que se adsorbe algo, en el material de
25 tamiz molecular que rellena a la columna 20, tiende a forzar la salida de los diversos gases de la columna 20 al conducto 23. Sin embargo, debido a la propiedad que tiene el material de relleno de la columna 20, de adsorber selectivamente los diversos constituyentes de la columna, -
30



el resultado de que el gas vehículo tienda a empujar a -
los constituyentes a través de la columna es que los di-
versos constituyentes quedan retardados selectivamente en
su desplazamiento a través de la columna, dependiendo de
5 sus afinidades para el material de relleno. Por tanto, la
parte de la columna 20 que no está llena actúa como una
columna analizadora cromatográfica normal, a medida que
los gases acumulados y almacenados en la columna 20 son
empujados a través de la misma, con el resultado de que
10 el efluente de la columna al conducto 23 consiste inicial-
mente en hidrógeno gaseoso sólo, apareciendo los constitu-
yentes individuales de los gases de combustión a postero-
res intervalos espaciados de tiempo, dependiendo de su gra-
do de capacidad de adsorción. Respecto a esto, se debe se-
15 ñalar que cuanto más larga sea la parte sin llenar de la
columna 20, antes de someter la columna a separación con
el hidrógeno gaseoso, mayor será la separación entre los
diversos constituyentes, en el efluente de la columna 20.
En consecuencia, la parte sin llenar de la columna 20 debe
20 tener la longitud suficiente para asegurar una separación
positiva entre los constituyentes en cuestión y constituyen-
tes adyacentes, haciendo así que la detección y medida de
los diversos constituyentes sea mucho más sencilla y más
exacta. El flujo de hidrógeno a través de la columna 20
25 continúa hasta que el pico del nitrógeno es detectado por
la celda 24 de conductividad térmica de muestras, y regis-
trado mediante el registrador 41 del analizador. Puesto -
que todo el nitrógeno acumulado de las diversas muestras
barridas al interior de la columna 20 se mide como un pico
30 único, que representa la cantidad total de trazas de nitró-

317882



geno presentes en una muestra bastante grande de hidrocarburo líquido, con la celda detectora usual que se muestra se pueden detectar concentraciones muy pequeñas de nitrógeno. Dado que se conoce el volumen de la muestra, la altura o área del pico se puede correlacionar después con la concentración de nitrógeno en la corriente original de muestra. Si se desea, la señal correspondiente a la concentración del constituyente deseado se puede usar, en vez de ser simplemente registrada, como control del procedimiento en el que se origina la corriente de muestra, con el fin de hacer variar la concentración detectada.

Se ha de observar que aunque el aparato se ha expuesto para la detección de cantidades de trazas de nitrógeno en una corriente de hidrocarburos líquidos, se pueden detectar por el mismo método trazas de otros componentes presentes en el hidrocarburo líquido, simplemente permitiendo que el hidrógeno continúe barriendo de la columna los constituyentes gaseosos hasta que se detecte el pico correspondiente al componente deseado. Por ejemplo, si se desea, conocer la cantidad de trazas de azufre en la corriente de hidrocarburo líquido, se hace pasar continuamente hidrógeno a través de la columna 20, hasta el momento en que se detecte un pico correspondiente al dióxido de azufre. El área o altura de este pico de dióxido de azufre presente en la corriente original de muestra. De forma similar se pueden hallar las concentraciones de trazas de otros elementos.

Después de haberse detectado el pico correspondiente al componente deseado, y antes de iniciar otro ciclo de análisis, es necesario purgar la columna 20 de cualquier

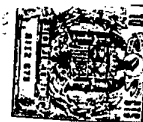


gas que permanezca aún en la misma, y volver a acondicio-
nar los hornos 12 y 16. Con el fin de realizar esta mi-
sión, cierto tiempo después de la detección del pico desea-
do en la celda de muestras, el relé de tiempos 31 pone -
5 en posición la válvula 17 de 3 vías, para conectar la sa-
lida del horno 16 a la tubería 18 de expulsión a la atmós-
fera; pone en posición la válvula 32, para permitir que -
el oxígeno del conducto 36 entre en el conducto 3; y acti-
va el control 33 de calentamiento, para que dé energía al
10 calentador 40. El oxígeno introducido en el conducto 3 es
arrastrado a través del horno 12, junto con el dióxido de
carbono, donde vuelve a oxidar al óxido de cobre usado du-
rante el procedimiento de combustión, y sale después del
sistema por la tubería 14 de expulsión a la atmósfera. El
15 hidrógeno que circula por el horno de cobre 16, a través
del conducto 28 y válvula 15, reduce a cobre cualquier óxi-
do de cobre formado en el horno 16, y luego sale del sis-
tema por la tubería 18 de expulsión a la atmósfera. Los -
diversos gases aún presentes en la columna 20, es decir,
20 el dióxido de carbono, vapor de agua y otros productos -
de combustión, son arrastrados de la columna 20 mediante
calor aplicado a la columna por el calentador 40. Estos -
productos son barridos del sistema por la válvula 21 y tu-
bería 22 de expulsión a la atmósfera. Después de un perío-
do adecuado para que hayan tenido lugar todas estas reac-
25 ciones, el relé de tiempos 31 desactiva al control 33 de
calentamiento y vuelve a llevar a su posición inicial a -
las válvulas 13, 15, 17 y 32, con lo que, después de que
la columna 20 se haya enfriado lo suficiente, el sistema
30 está dispuesto para experimentar otro ciclo de análisis.

317882



Aunque el método antes descrito para analizar una corriente de hidrocarburo líquido se puede usar para detectar concentraciones de constituyentes presentes en cualquier cantidad, es especialmente útil para controlar automáticamente concentraciones de trazas del orden de 0 a 50 ppm. En vista de las extremadamente pequeñas cantidades de los constituyentes presentes en la muestra, se han de evitar las fuentes extrañas de constituyente. Puesto que en la columna 20 hay vehículos gaseosos, dióxido de carbono e hidrógeno, presentes, estos gases han de estar sustancialmente exentos de nitrógeno, con el fin de no producir resultados extraños, y de obtener medidas de buena precisión. Si bien el contenido de nitrógeno en el hidrógeno gaseoso usado no es demasiado crítico, en vista del hecho de que el nitrógeno se introduce tanto en la celda de referencia como en la de la muestra, y por tanto se obtiene una compensación parcial de las impurezas presentes en el hidrógeno gaseoso, no existe tal compensación para el dióxido de carbono. Por tanto, la concentración de nitrógeno en el dióxido de carbono gaseoso usado debe ser, como máximo, del mismo orden que las concentraciones de hidrógeno a detectar en la muestra, por ejemplo de 5 a 10 ppm para detectar concentraciones de nitrógeno del orden de 0 a 50 ppm, con el fin de conseguir la precisión de medida adecuada. Cuando se utilizan el método y aparato antes descritos para la detección de trazas totales de nitrógeno es una corriente de hidrocarburo líquido, y un dióxido de carbono, como vehículo gaseoso, que tenga un contenido de nitrógeno de aproximadamente 5 ppm, se puede conseguir una sensibilidad de 0,5 ppm de nitrógeno en el



intervalo de 0 a 50 ppm, tardando aproximadamente 30 min el ciclo total de operación.

Aunque la presente invención se ha descrito - usando dióxido de carbono e hidrógeno como los dos vehícu
5 los gaseosos, la presente invención no se limita al uso - de estos dos gases, que se pueden reemplazar por otros - gases, si se desea. Por ejemplo, el vapor de agua o cual-
quier otro gas que además de estar sustancialmente exento del componente cuyas trazas se han de detectar, es decir
10 nitrógeno, azufre, etc, quede totalmente adsorbido en el relleno de la columna 20, en lugar del CO₂. Análogamente, en lugar del hidrógeno, se puede usar helio, argón, o - cualquier otro gas que se adsorba menos fácilmente que el
constituyente gaseoso a detectar y, por tanto, no quede -
15 adsorbido o no se retarde su flujo en la misma medida que el constituyente gaseoso a detectar.

Evidentemente, son posibles diversas otras modi-
ficaciones de la presente invención, a la luz de las ense-
ñanzas anteriores, sin salir del espíritu y ámbito de la
20 presente invención. Por ejemplo, los detectores de conduc-
tividad térmica se pueden reemplazar por cualquier tipo -
usual de detector usado en la cromatografía de gases, o la columna 20 puede tomar en realidad la forma de dos colum-
nas separadas, una para almacenar y otra para separar los
25 gases. El material adsorbente de las dos columnas puede -
ser diferente, por ejemplo la primera columna se podría -
llenar con un adsorbente que adsorba completamente el flui-
do (productos de combustión) y el primer vehículo gaseoso,
mientras que la segunda columna se podría llenar con un -
30 adsorbente adecuado para la deseada separación cromatográ

317882



fica, por ejemplo una columna de partición de líquido.

Por tanto, se ha de entender que dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas, la presente invención se puede practicar en formas distintas de las específicamente ilustradas.

5

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Septiembre de 1.964, bajo el número 400.427, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Método para analizar cromatográficamente una mezcla fluida, con el fin de determinar la concentración de al menos un constituyente de dicho fluido, el cual método comprende: introducir un cierto volumen de dicho fluido (preferiblemente un cierto número de muestras discretas de dicho fluido, a intervalos de tiempo espaciados) en una corriente de un primer vehículo gaseoso que está sustancialmente exento del constituyente a detectar; introducir el vehículo gaseoso y el volumen de fluido en una zona para separación cromatográfica, que contiene un material que adsorbe completamente a dicho fluido y a dicho primer

30



vehículo gaseoso; detener el flujo de dicha corriente de dicho primer vehículo gaseoso después de haber entrado en dicha zona dicho volumen de fluido, y antes de que esté completamente lleno dicho material adsorbente de dicha -
5 zona; hacer pasar a través de dicha zona una corriente de un segundo vehículo gaseoso, que sea adsorbido por dicho material con menos facilidad que el constituyente a detectar, y medir el efluente de dicha zona, con un detector -
cromatográfico.

10 2.- Método según el punto 1, para detectar con concentraciones de trazas de impurezas de al menos un constituyente (particularmente nitrógeno y/o azufre) en una -
corriente de hidrocarburos líquidos, el cual método comprende: inyectar un cierto número de muestras de dicho -
15 hidrocarburo, a intervalos espaciados, en la corriente del primer vehículo gaseoso (preferiblemente CO_2); hacer pasar dicha corriente de vehículo a través de un primer horno, para oxidar cada una de las muestras, y después -
a través de un segundo horno, para reducir los productos de oxidación; recoger el efluente del segundo horno en -
20 la zona de separación cromatográfica (preferiblemente una zona que contiene un material de tamiz molecular); detener el flujo de dicha corriente de dicho primer vehículo gaseoso, antes de que dicha zona esté completamente llena
25 de dicho efluente; barrer los gases recogidos a través del resto de la zona, y hacerlos salir después de dicha zona, con el segundo vehículo gaseoso (preferiblemente hidrógeno), y medir una propiedad del efluente de dicha zona que tenga correspondencia con el constituyente que se ha
30 de detectar en el hidrocarburo (particularmente nitrógeno

317882

30 ABR



molecular y/o dióxido de azufre, respectivamente).

3.- Aparato para analizar cromatográficamente una mezcla flúida con el fin de determinar la concentración de al menos un constituyente de dicho flúido, en particular para detectar la concentración total de trazas de nitrógeno en una corriente de hidrocarburo líquido, cuyo aparato es adecuado para su uso con el método de las reivindicaciones 1 ó 2 y comprende una fuente de un primer vehículo gaseoso (preferiblemente CO_2) sustancialmente exento de nitrógeno; medios para inyectar muestras de pequeño volumen de hidrocarburo líquido en una corriente de dicho primer vehículo gaseoso; un horno de óxido de cobre, para oxidar en secuencia cada una de dichas muestras de hidrocarburo, y un horno de cobre para reducir cualquier óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular, estando dichos hornos concentrados en serie con dichos medios de inyección; una zona concentrada al horno de cobre, la cual contiene un material (preferiblemente un tamiz molecular) capaz de retardar selectivamente a los constituyentes del efluente de dicho horno de cobre, y capaz de adsorber totalmente a dicho efluente; una fuente de un segundo vehículo gaseoso (que es menos retardado por dicho material que el nitrógeno; preferiblemente hidrógeno) conectada a la entrada de dicha zona (preferiblemente a través de dicho horno de cobre), por una tubería provista de una válvula y un detector cromatográfico conectado a la salida de dicha zona.

4.- Método y aparato para analizar cromatográficamente una mezcla flúida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los

317882

30 ABR



fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

30 ABR. 1966

P.A.

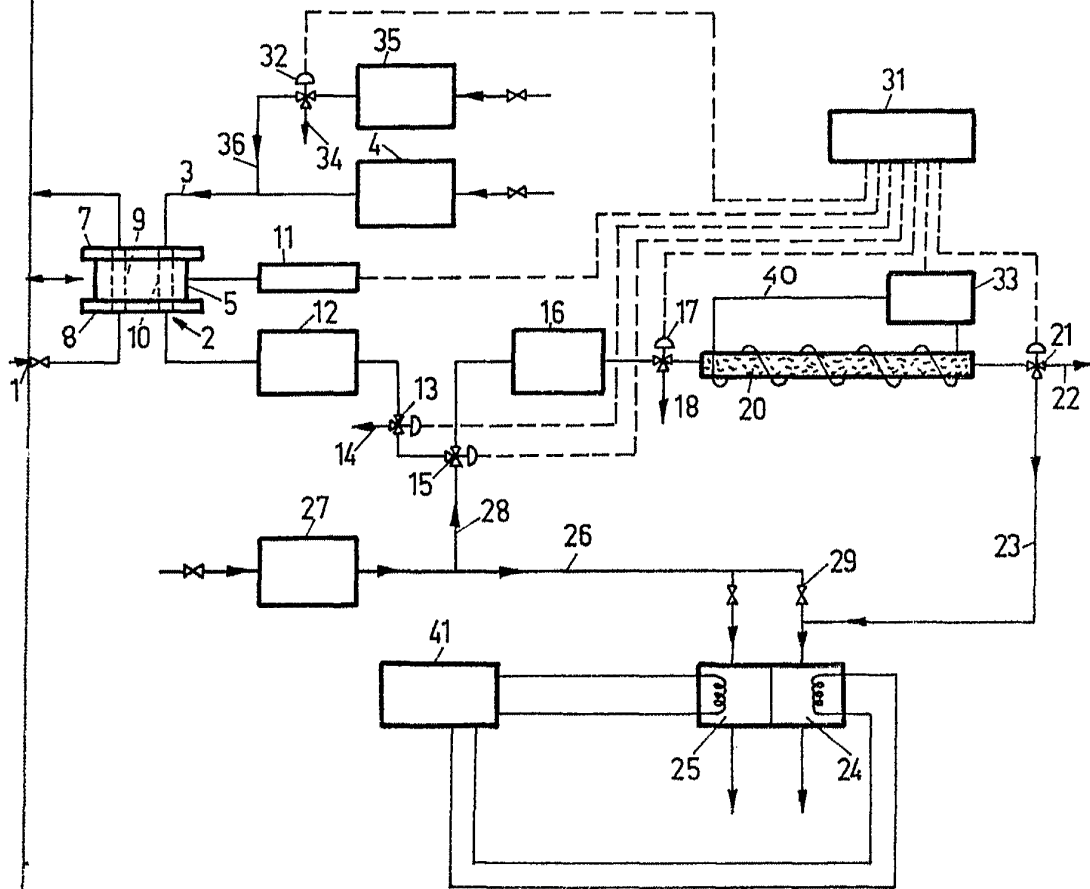
Alberto de Eizola
Por Poder

627978



ESCALA VARIABLE

317882



Alberto de Elzaburu
Por Paris