

---

FACULTAD DE QUIMICA

**Análisis de Mezclas Complejas de Hidrocarburos  
Aromáticos por C. F. V.**

T E S I S

Que para obtener el título de:  
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :  
JESUS ALBERTO LOPEZ MORENO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Pese a no haber nada que pueda compensar el amor, dedicación y entrega que los padres otorgan a sus hijos, dedico con todo respeto, admiración y cariño la presente tesis a mis inolvidables padres:

Sr. Alberto López Nava

Sra. Estela Moreno de López

A mi hermana Tere

R e c o n o c i m i e n t o :

Doy mi más sincero agradecimiento al  
Dr. Fernando Manjarrez Moreno, al Qím:  
José Vicente Téllez García y al Sr. Antonio  
Hernández Pérez por su valiosa ayuda  
para la elaboración del presente trabajo

Hago patente mi agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo (Subdirección de Refinación y Petroquímica) (Subdirección de Capacitación) por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo

C O N T E N I D O :

- I. INTRODUCCION.
- II. ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS PESADOS.
- III. CONSIDERACIONES TEORICAS.
- IV. PARTE EXPERIMENTAL.
- V. RESULTADOS.
- VI. CONCLUSIONES.
- VII. BIBLIOGRAFIA.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

FRESIDENTE Prof. PABLO HOPE Y HOPE.

VOCAL Prof. ARMANDO MANJARREZ MORENO.

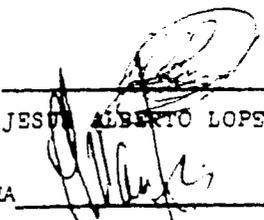
SECRETARIO Prof. JORGE MENCARINI PENICHE.

1er. SUPLENTE Prof. JORGE SPAMER GARCIA CONDE.

2do. SUPLENTE Prof. ROSA MARTHA GONZALEZ MUÑOZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA INSTITUTO MEXICANO DEL --  
PETROLEO. AVENIDA DE LOS 100 METROS # 500. SUBDIRECCION-  
DE REFINACION Y PETROQUIMICA.

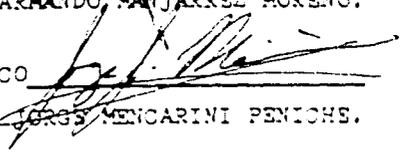
NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE

  
\_\_\_\_\_  
JESUS ALBERTO LOPEZ MORENO.

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA

  
\_\_\_\_\_  
DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO.

NOMBRE Y FIRMA DEL SUPERVISOR TECNICO

  
\_\_\_\_\_  
ING. JORGE MENCARINI PENICHE.

## I. INTRODUCCION.

La manufactura, transformación y aprovechamiento de los numerosos productos químicos recueta, en escala industrial, de la combinación de varios procesos de complejidad variable.

La eficiencia de un proceso puede ser evaluada por el rendimiento de los reagentes que se producen en él; por tanto, el óptimo aprovechamiento de dicha operación se logra cuando más eficiente sea el proceso de análisis de las distintas reacciones del proceso en cuestión.

Como ejemplo de las grandes eficiencias alcanzadas por la industria química puede citarse la manufactura de los compuestos de cadmio, uno de los cuales existen, por ejemplo, -- isómeros -- que difieren en el peso atómico cuya diferencia en -- un número de átomos de hidrógeno es de solo 0.3%; sin embargo, cuando se emplea un reactivo de cadmio es capaz de producir únicamente 0.3% de rendimiento de cadmio por -- tipo de reacción. Si se emplea un tipo de cadmio por tipo de -- tipo de reacción, puede ser con unos costos muy reducidos.

El presente trabajo tiene como finalidad describir el procedimiento de análisis de los compuestos de cadmio, en el laboratorio, -- para determinar el tipo de cadmio que se emplea en las reacciones --

En México la industria petrolera produce, mediante la reformación de naftas, los siguientes hidrocarburos aromáticos: - benceno, tolueno, etilbenceno, orto, meta y para-xileno. Como-subproducto de esta producción se obtiene una fracción de hidrocarburos aromáticos que es llamada "aromáticos pesados" y que - en su gran mayoría es empleada como disolvente (13).

Con el objetivo de aprovechar de una manera más eficiente la fracción mencionada (aromáticos pesados), el Instituto Mexicano del Petróleo ha iniciado diversos estudios para su con--versión en compuestos aromáticos comerciales mediante procesos-de Hidrodealquilación, Dealquilación Térmica y Dealquilación Catalítica. Otro de los proyectos importantes de este Instituto-con respecto a los hidrocarburos aromáticos pesados, es la elab--oración de compuestos mejoradores de octano para gasolina. Estos proyectos, así como otros similares que se llevan a cabo en el extranjero, están basados en el conocimiento de la composi--ción de la fracción mencionada.

El objeto del presente trabajo consistió en el desarro--llo de un método de análisis para esta fracción aromática basa--do en la técnica de cromatografía en fase vapor (C.F.V.).

El conocimiento de dicha corriente, tanto cualitativa como cuantitativamente, dará las bases para la evaluación de los--procesos en estudio antes mencionados.

## II. ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS PESADOS.

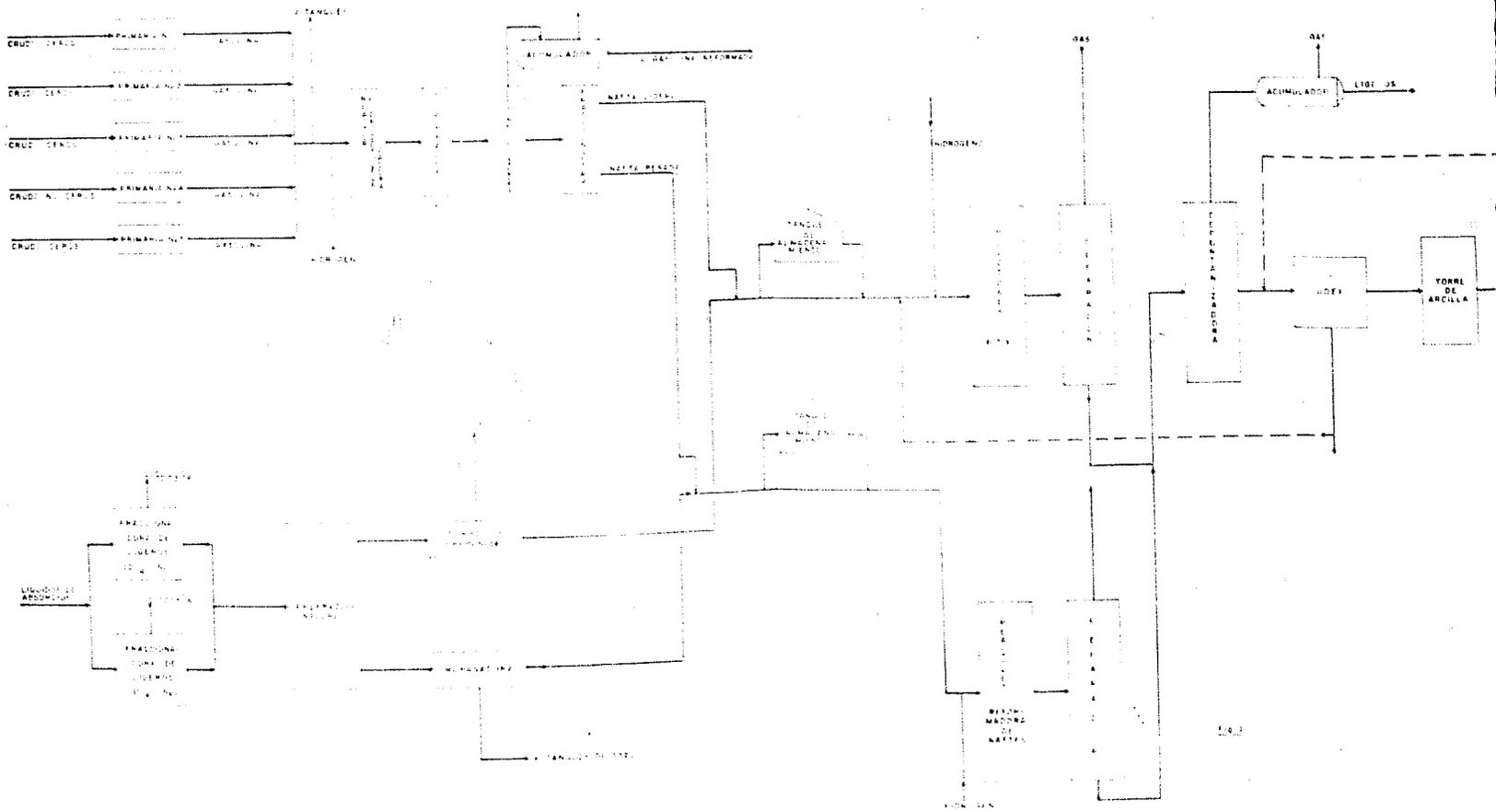
En el presente capítulo se enumeran los diferentes pasos - del proceso de reformación de naftas, en el cual y como subproducto se obtiene la fracción conocida como "aromáticos pesados".

El proceso de reformación de naftas consiste en:

- 1) Reformación catalítica de la nafta.
- 2) Extracción de la fracción de hidrocarburos aromáticos.
- 3) Fraccionamiento del extracto aromático.

De acuerdo al esquema de flujo (Figura 1) (17) los hidro--carburos aromáticos obtenidos por el proceso de reformación de--naftas de la Refinería de Minatitlán, pasan a ser destilados fragcionadamente en una serie de tres torres, en donde por el domo de cada una de ellas se obtiene benceno, tolueno y xilenos respectivamente y por el fondo etilbenceno y una fracción pesada. Esta -fracción es redestilada en una segunda columna, la cual se conoce como torre fraccionadora con disolventes, en donde se recuperan -los xilenos residuales quedando en el fondo la fracción conocida--como AROMATICOS PESADOS.

De acuerdo a la producción de benceno, tolueno, xilenos y etilbenceno, la cantidad de hidrocarburos aromáticos pesados es -del orden de 16.9%. Esta fracción tiene como promedio una densidad de 0.878 a 4°C y un punto de ebullición a 584 mm entre 162.5- y 221.0°C.



REFORMADA

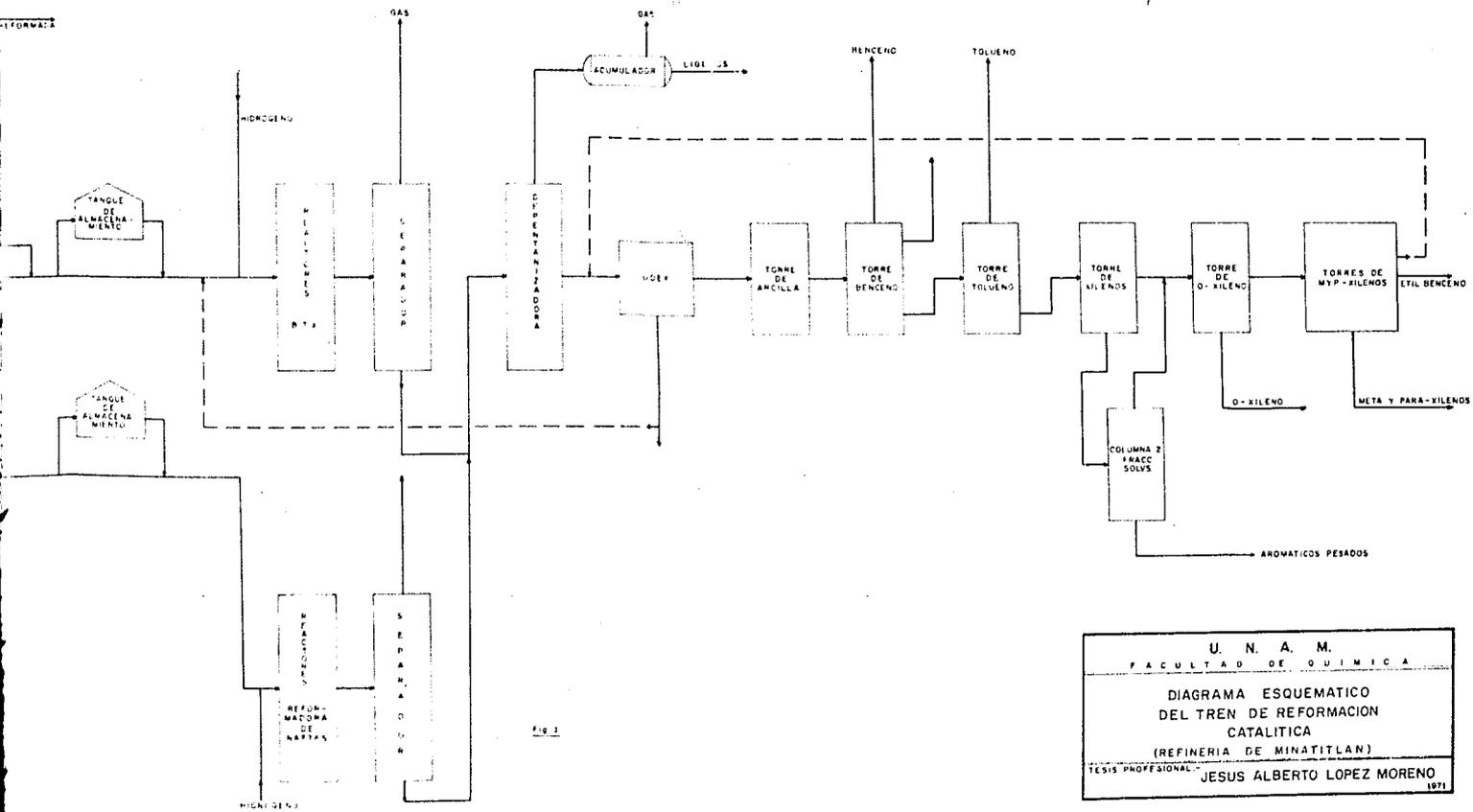


Fig 1

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE QUIMICA  
 DIAGRAMA ESQUEMATICO  
 DEL TREN DE REFORMACION  
 CATALITICA  
 (REFINERIA DE MINATITLAN)  
 TESIS PROFESIONAL JESUS ALBERTO LOPEZ MORENO  
 1971

### III. CONSIDERACIONES TEORICAS.

La cromatografía en general es una de las técnicas analíticas más ampliamente empleadas para separar los componentes presentes en una mezcla. Esta separación es función de las diferencias en los coeficientes de partición ó adsorción de los componentes de la mezcla entre una fase estacionaria y una fase móvil.

La cromatografía en fase vapor (C.F.V.) emplea como fase estacionaria un sólido de adsorción ó un líquido de partición y como fase móvil un gas inerte; ésta técnica no solo reduce el tiempo de la determinación analítica de una manera considerable sino que además permite realizar mejores separaciones de los diversos componentes de una mezcla.

En la actualidad existen numerosos métodos por C.F.V. para analizar mezclas de componentes de tipo aromático (4, 15). Sin embargo, ninguno de ellos ha sido aplicado a la caracterización de una mezcla tan compleja como la fracción de aromáticos pesados, objeto del presente estudio.

De esta manera el programa de trabajo se dividió en las siguientes fases:

- a) Caracterización general del tipo de componentes aromáticos en la mezcla.
- b) Selección de la fase estacionaria más adecuada.

- c) Tipo y longitud de la columna.
- d) Condiciones de operación.
- e) Caracterización y cuantificación de los componentes - que forman la mezcla en estudio.

De acuerdo a diferentes estudios llevados a cabo en este Instituto, basados en el índice de refracción de las fracciones obtenidas en la cromatografía en columna de la fracción en estudio, así como los trabajos por espectrometría de masas, la corriente de aromáticos pesados está constituida por compuestos - aromáticos mononucleares con sustituciones alquílicas no mayores de 6 átomos de carbono.

Como se mencionó anteriormente, existen numerosos métodos para el análisis por C.F.V. de compuestos aromáticos y de acuerdo a ellos se puede concluir que el tipo de compuestos presentes en la fracción en estudio serán bien separados mediante el empleo de diferentes líquidos de partición. El uso de adsorbentes sólidos no es recomendable ya que los tiempos de análisis - serían extremadamente largos y las temperaturas demasiado altas

De acuerdo a la literatura los líquidos de partición más adecuados son los siguientes:

- a) Tetracianoetilpentaeritrol (TCEP).
- b)  $\pi$ -bis ( $m$ -fenoxi-fenoxi) benceno + Apiezon L (MBMA).
- c) Escualano.
- d) Polipropilenglicol Ucon Oil LB-550 X (LB-550 X).

Respecto al tipo de columna óptima, empacada ó capilar, - así como sus características hay que tomar en cuenta las consideraciones que a continuación se sumarizan.

Las columnas capilares son "tubos abiertos", de gran longitud y pequeño diámetro, cuya pared interior está revestida con una delgada película de partición. En razón de su geometría, los tubos abiertos serán siempre columnas más eficientes que las empacadas al azar con gránulos de tamaño y forma desigual; esta diferencia podría ser inexistente debido al futuro desarrollo de columnas porosas de geometría regular.

Una de las diferencias más notables entre las columnas capilares con respecto a las columnas empacadas, es su diámetro interior. Las columnas capilares más comunmente empleadas tienen diámetros interiores de 0.01" (0.254 mm) ó de 0.02" (0.508 mm), en tanto que una columna empacada típica de 1/8" (3.17 mm) de diámetro exterior, tiene un diámetro interior de 0.065" (1.65 mm).

El hecho de que las columnas capilares sean tubos abiertos les confiere una alta permeabilidad, lo cual permite el empleo de columnas de gran longitud; de no ser por este factor las ventajas de las columnas capilares sobre las columnas empacadas serían mínimas ó posiblemente hasta nulas.

La longitud de las columnas capilares varía entre 100' y 300' (aproximadamente 30 y 90 metros), aún cuando se han reportado columnas hasta de 1000' de longitud (300 metros aproximada

mente) (1).

El número de platos por pie de longitud es comparable en ambas columnas, sin embargo, el número total de platos es mayor para las columnas capilares dada su gran longitud.

Habiendo estudiado las diferencias fundamentales entre columnas empacadas y columnas capilares, se llegó a la conclusión, de que las diferencias más características entre ambas se observan en los valores de  $\beta$ , así como en la permeabilidad de la columna (5).

La permeabilidad de la columna controla el tiempo del análisis y fija los límites prácticos en la longitud de la columna.

La permeabilidad es una característica de la columna y es independiente de la fase líquida empleada; en columnas empacadas es proporcional al diámetro efectivo de la partícula, y en columnas capilares al diámetro interno de la columna.

Dado que el tiempo de retención es directamente proporcional a la longitud de la columna, una columna más larga automáticamente significa mayor tiempo en el análisis. Sin embargo, esto no es totalmente cierto en una columna capilar muy larga; el valor menor de  $k$  y la posibilidad de emplear flujos mayores, da por resultado menores tiempos de retención que los correspondientes a columnas empacadas mucho menores.

Para una misma longitud de columna, una columna empacada requiere cerca de 100 a 400 veces mayor presión interna para - mantener una velocidad dada promedio del gas de arrastre, que la correspondiente en una columna capilar.

Por tanto, columnas empacadas muy largas no son prácti-- cas porque las condiciones instrumentales rápidamente limitan-- la posible presión interna máxima. Este problema no se presen-- ta al trabajar con columnas capilares pues no requieren de una excesiva presión interna.

El término  $\beta$ ,  $\beta = V_G / V_L$ , es la relación del volumen to-- tal del gas en la columna,  $V_G$ , al volumen total de la fase es-- tacionaria,  $V_L$ , a la temperatura de la columna, e influye en -- el número de platos teóricos necesarios para una separación da-- da. En columnas empacadas el valor obtenido para esta rela--- ción es relativamente pequeño, los valores descritos (3) para-- columnas prácticas se encuentran en el intervalo comprendido -- entre los valores de 6 a 35; por otro lado los valores para co-- lumnas capilares son mayores (5); dado que en la práctica el -- espesor de película está generalmente en la gama de 0.25 a -- 1.5  $\mu$ , los valores prácticos de  $\beta$  varían entre 50 y 1,500.

A una temperatura dada, el coeficiente de partición,  $K$ , -- es independiente de la columna empleada; por tanto si  $\beta$  adquie-- re un valor mayor (por ejemplo, al utilizar una columna capi-- lar), el valor de la capacidad (relación) de partición,  $k$ , ten-- drá necesariamente que disminuir en orden de cumplir la ecua-- ción:  $K = \beta k$  (5).

$$K = \beta k$$

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} = t'_R / t_M$$

$t_R$  . . . . . tiempo de retención absoluto.

$t_M$  . . . tiempo de retención del componente inerte (aire).

$t'_R$  . . . . . tiempo de retención ajustado.

Por lo discutido anteriormente se puede concluir que pa ra el desarrollo del presente estudio, lo más adecuado será - el empleo de la columna capilar.

Los diversos líquidos de partición seleccionados poseen diferente selectividad respecto a los compuestos aromáticos y de las cuatro columnas estudiadas, las dos que separan el mayor número de componentes de la mezcla tipo, son las de TCEP- y de MBMA.

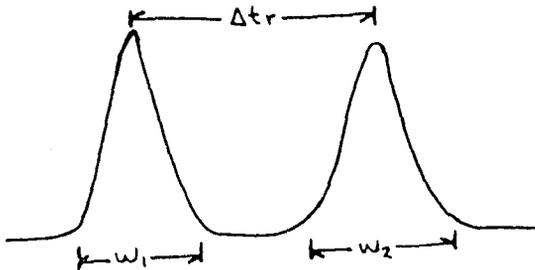
El hecho anterior podría ser suficiente para la selec- ción de la columna óptima (la que diera mayor número de compo nentes); sin embargo, también se tomará en cuenta el criterio de las  $k$ , así como el de la resolución,  $R$ , en los picos críti cos (5).

$$k = \frac{t'_R}{t_M}$$

Cuando una mezcla se introduce al sistema cromatográfico, es transportada a través de la columna por el gas de arrastre. Si un componente inerte se presenta en la mezcla, viajará a través de la columna a la misma velocidad que el gas de arrastre; por otro lado, los demás componentes de la mezcla serán retardados mayor ó menor tiempo de acuerdo al proceso de partición. La capacidad de partición,  $k$ , expresa la relación de equilibrio de las cantidades de componente en las fases estacionaria y gaseosa de la columna. Por tanto, los valores menores de  $k$  son los óptimos.

La resolución,  $R$ , de dos picos cualesquiera depende del ancho de los picos y de la separación entre las crestas de los mismos. La resolución es definida en su forma más simple como la separación entre crestas dividida entre la anchura de los picos. En tanto mayor sea el valor de la resolución, mayor será la eficiencia de la columna para los picos calculados. La resolución se calcula para los picos críticos.

Al diseñar una columna para cualquier separación particular, se tiene el interés básico de obtener cierto grado de separación entre varios componentes de la mezcla.



$$R = \frac{2\Delta tr}{w_1 + w_2}$$

TCEP

$$k_1 = \frac{206.2}{103.0} \qquad k_1 = 2.00$$

$$k_2 = \frac{207.4}{103.0} \qquad k_2 = 2.01$$

$$R_{1,2} = \frac{2.4}{4.2} \qquad \underline{R_{1,2} = 0.57}$$

MBMA

$$k_3 = \frac{155.9}{33.3} \qquad k_3 = 4.68$$

$$k_4 = \frac{157.1}{33.3} \qquad k_4 = 4.72$$

$$R_{3,4} = \frac{2.4}{4.8} \qquad \underline{R_{3,4} = 0.50}$$

- 1 . . . . . 1 metil, 3 etilbenceno.
- 2 . . . . . 1 metil, 4 etilbenceno.
- 3 . . . . . 1 metil, 4 etilbenceno.
- 4 . . . . . 1 metil, 3 etilbenceno.

TCEP

$$k_5 = \frac{150.8}{103.0} \quad k_5 = 1.46$$

$$k_6 = \frac{152.8}{103.0} \quad k_6 = 1.48$$

$$R_{5,6} = \frac{4.0}{4.4} \quad \underline{R_{5,6} = 0.91}$$

MBMA

$$k_7 = \frac{265.7}{33.3} \quad k_7 = 7.98$$

$$k_8 = \frac{268.7}{33.3} \quad k_8 = 8.07$$

$$R_{7,8} = \frac{6.0}{7.8} \quad \underline{R_{7,8} = 0.77}$$

- 5 . . . . . 1,4 dimetilbenzene.
- 6 . . . . . 1,3 dimetilbenzene.
- 7 . . . . . 1,2,3 trimetilbenzene.
- 8 . . . . . 1,3 dimetilbenzene.
- 2 . . . . . Benzol.

Con respecto a las condiciones de operación, estas se ensayaron de muy distintas maneras. Las condiciones óptimas en cuanto a temperaturas, flujos, etc., están sumarizadas en las tablas V, VI, VII y VIII.

En cuanto a las técnicas de caracterización de los picos obtenidos, se optó por aquella conocida como de "adición-interna". Los resultados obtenidos aparecen en las tablas IX, X, XI y XII.

La cuantificación se llevó a cabo por normalización interna. Los resultados obtenidos de los componentes cuantificados aparecen en la tabla IX.

---

T A B L A I.

Comparación entre columnas capilares y empacadas.

	Capilares	Empacadas
Diámetro interno, mm.	0.25 a 0.52	1.65
Longitud, m.	30.48 a 304.8	1.52 a 13.29
Platos por metro.	152 a 244	183
Platos totales.	50,000 a 800,000	3,000 a 35,000
Permeabilidad x $10^{-7}$ , cm <sup>2</sup> .	100 a 1,000	1 a 10
Velocidad lineal, cm/seg.	30	10

---

T A B L A II.

Valores de  $\beta$  para diversos espesores y radios de columna.

Espesor, $\mu$	Radio de la columna, $\mu$			
	125	250	500	775
	Valores de $\beta$			
0.10	625	1,250	2,500	3,875
0.25	250	500	1,000	1,150
0.50	125	250	500	775
0.75	83.3	167	333.3	516.7
1.00	62.5	125	250.0	387.5
1.25	50.0	100	200.0	310.0
1.50	41.7	83.3	166.7	258.3
1.75	35.7	71.4	142.9	221.4
2.00	31.3	62.5	125.0	193.8
2.25	27.8	55.6	111.1	172.2
2.50	25.0	50.0	100.0	155.0
2.75	22.7	45.5	91.0	140.9
3.0	20.8	41.7	83.3	129.2

---

T A B L A II.

Valores de  $\beta$  para diversos espesores y radios de columna.

Espesor, $\mu$	Radio de la columna, $\mu$			
	125	250	500	775
	Valores de $\beta$			
0.10	625	1,250	2,500	3,875
0.25	250	500	1,000	1,150
0.50	125	250	500	775
0.75	83.3	167	333.3	516.7
1.00	62.5	125	250.0	387.5
1.25	50.0	100	200.0	310.0
1.50	41.7	83.3	166.7	258.3
1.75	35.7	71.4	142.9	221.4
2.00	31.3	62.5	125.0	193.8
2.25	27.8	55.6	111.1	172.2
2.50	25.0	50.0	100.0	155.0
2.75	22.7	45.5	91.0	140.9
3.0	20.8	41.7	83.3	129.2

---

T A B L A III.

Valores de k y R para la Columna de TCEP.

Componente	$t'_{R_2}$ (min)	$t'_M$ (min)	k	R
1. 1 metil, 3 etilbenceno.	206.2	103.0	2.00	
2. 1 metil, 4 etilbenceno.	207.4	103.0	2.01	0.57
3. 1,4 dimetilbenceno.	150.8	103.0	1.46	
4. 1,3 dimetilbenceno.	152.8	103.0	1.48	0.91

T A B L A IV.

Valores de k y R para la Columna de MEMA.

Componente	$t'_{R_2}$ (min)	$t'_M$ (min)	k	R
1. 1 metil, 4 etilbenceno.	155.9	33.3	4.68	
2. 1 metil, 3 etilbenceno.	157.7	33.3	4.72	0.56
3. 1,2,3 trimetilbenceno.	253.7	33.3	7.62	
4. 1,3 dimetilbenceno.	252.7	33.3	7.59	0.77

#### IV. PARTE EXPERIMENTAL.

Este capítulo comprende la descripción del equipo empleado, así como las condiciones de trabajo de las diversas columnas utilizadas.

**EQUIPO EMPLEADO:** Para el desarrollo del presente trabajo se utilizó un cromatógrafo Perkin Elmer, modelo 226, con programación lineal de temperatura y con detector de ionización de flama. El registrador acoplado al sistema consistió en un registrador Westronics, modelo LD 11 B, el cual estaba equipado con un integrador de disco, modelo 233 B, de la Disc Instruments. Las muestras se inyectaron al sistema mediante jeringas Hamilton Nº 701, con capacidad de 1.0 a 10.0 ul, y Nº 7001, con capacidad de 0.1 a 1.0 ul. La muestra patrón empleada como norma fué preparada con 30 muestras Phillips y Aldrich grado "investigación".

**CONDICIONES DE TRABAJO:** Las diversas columnas empleadas para el desarrollo del presente trabajo fueron purgadas con helio como gas de arrastre durante tres horas, esto con el fin de eliminar posibles contaminantes existentes. La temperatura de purga fué la máxima recomendada por los fabricantes.

Las condiciones de trabajo de cada una de las diversas columnas empleadas están sumariadas a continuación.

---

F A B L A V.

COLUMNA 1.

Dimensiones: . . . . . 300' X 0.01" (acero inoxidable).

Líquido de partición: . . . . . Tetracianoetilpentaeritrol.

Temperaturas:

- a) T. de inyección: . . . . . 160 - 170°C.
- b) T. del detector: . . . . . 210 - 240°C.
- c) Periodo inicial: . . . . . 0 min. a 60°C.
- d) Velocidad de programación: . . . . . 5°C / min.
- e) Periodo final: . . . . . 60 min. a 110°C.

Presiones:

- a) Helio: . . . . . 2.10 kg / cm<sup>2</sup>.
- b) Aire: . . . . . 2.53 kg / cm<sup>2</sup>.
- c) Hidrógeno: . . . . . 0.91 kg / cm<sup>2</sup>.

Registrador:

- a) mV. salida: . . . . . 1 mV.
- b) Vel. de la carta: . . . . . 12.7 mm / min.

Muestra: . . . . . 1.5 µl.

Divisor de flujo: . . . . . 1 : 100.

---

---

T A B L A VI.

COLUMNA 2.

Dimensiones: . . . . . 150' X 0.01" (acero inoxidable).

Líquido de partición: . . . . m-bis (m-fenoxi-fenoxi) benceno  
+ Apiezon L.

Temperaturas:

- a) T. de inyección: . . . . . 160 - 175°C.
- b) T. del detector: . . . . . 210 - 240°C.
- c) Periodo inicial: . . . . . 20 min. a 80°C.
- d) Velocidad de programación: . . . . 5°C / min.
- e) Periodo final: . . . . . 10 min. a 135°C.

Presiones:

- a) Helio: . . . . . 1.40 kg / cm<sup>2</sup>.
- b) Aire: . . . . . 2.53 kg / cm<sup>2</sup>.
- c) Hidrógeno: . . . . . 0.91 kg / cm<sup>2</sup>.

Registrador:

- a) mV. salida: . . . . . 1 mV.
- b) Velocidad de la carta: . . . . 12.7 mm / min.

Muestra: . . . . . 1.5 µl.

Divisor de flujo: . . . . . 1 : 100.

---

---

T A B L A VII.

COLUMNA 3.

Dimensiones: . . . . . 100' X 0.02" (acero inoxidable).

Líquido de partición: . . . . . Escualano.

Temperaturas:

- a) T. de inyección: . . . . . 160 - 175°C.
- b) T. del detector: . . . . . 210 - 240°C.
- c) Periodo inicial: . . . . . 5 min. a 35°C.
- d) Velocidad de programación: . . . . . 2.5°C / min.
- e) Periodo final: . . . . . 20 min. a 100°C.

Presiones:

- a) Helio: . . . . . 0.35 kg / cm<sup>2</sup>.
- b) Aire: . . . . . 2.25 kg / cm<sup>2</sup>.
- c) Hidrógeno: . . . . . 0.91 kg / cm<sup>2</sup>.

Registrador:

- a) mV. salida: . . . . . 1 mV.
- b) Velocidad de la carta: . . . . . 12.7 mm / min.

Muestra: . . . . . 0.5 µl.

Divisor de flujo: . . . . . 1 : 100.

---

---

T A B L A VIII.

COLUMNA 4.

Dimensiones: . . . . . 150' X 0.01" (acero inoxidable).

Líquido de partición: . Polipropilenglicol Ucon Oil LB-550 X.

Temperaturas:

- a) T. de inyección: . . . . . 160 - 170°C.
- b) T. del detector: . . . . . 210 - 240°C.
- c) Periodo inicial: . . . . . 0 min. a 60°C.
- d) Velocidad de programación: . . . . . 5°C / min.
- e) Periodo final: . . . . . 20 min. a 130°C.

Presiones:

- a) Helio: . . . . . 1.05 kg / cm<sup>2</sup>.
- b) Aire: . . . . . 2.46 kg / cm<sup>2</sup>.
- c) Hidrógeno: . . . . . 0.98 kg / cm<sup>2</sup>.

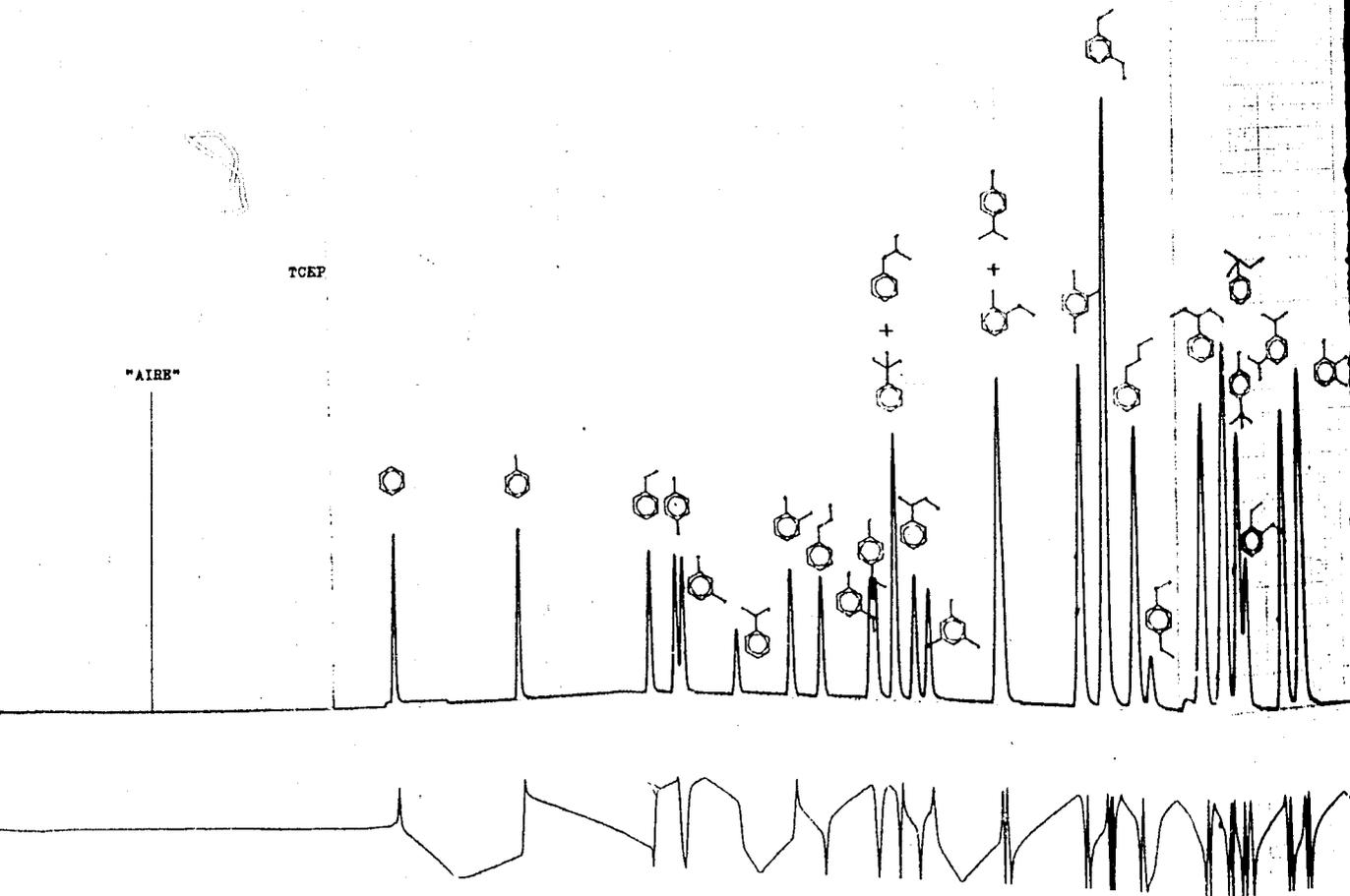
Registrador:

- a) mV. salida: . . . . . 1 mV.
- b) Velocidad de la carta: . . . . . 12.7 mm / min.

Muestra: . . . . . 1.0 µl.

Divisor de flujo: . . . . . 1 : 100.

---

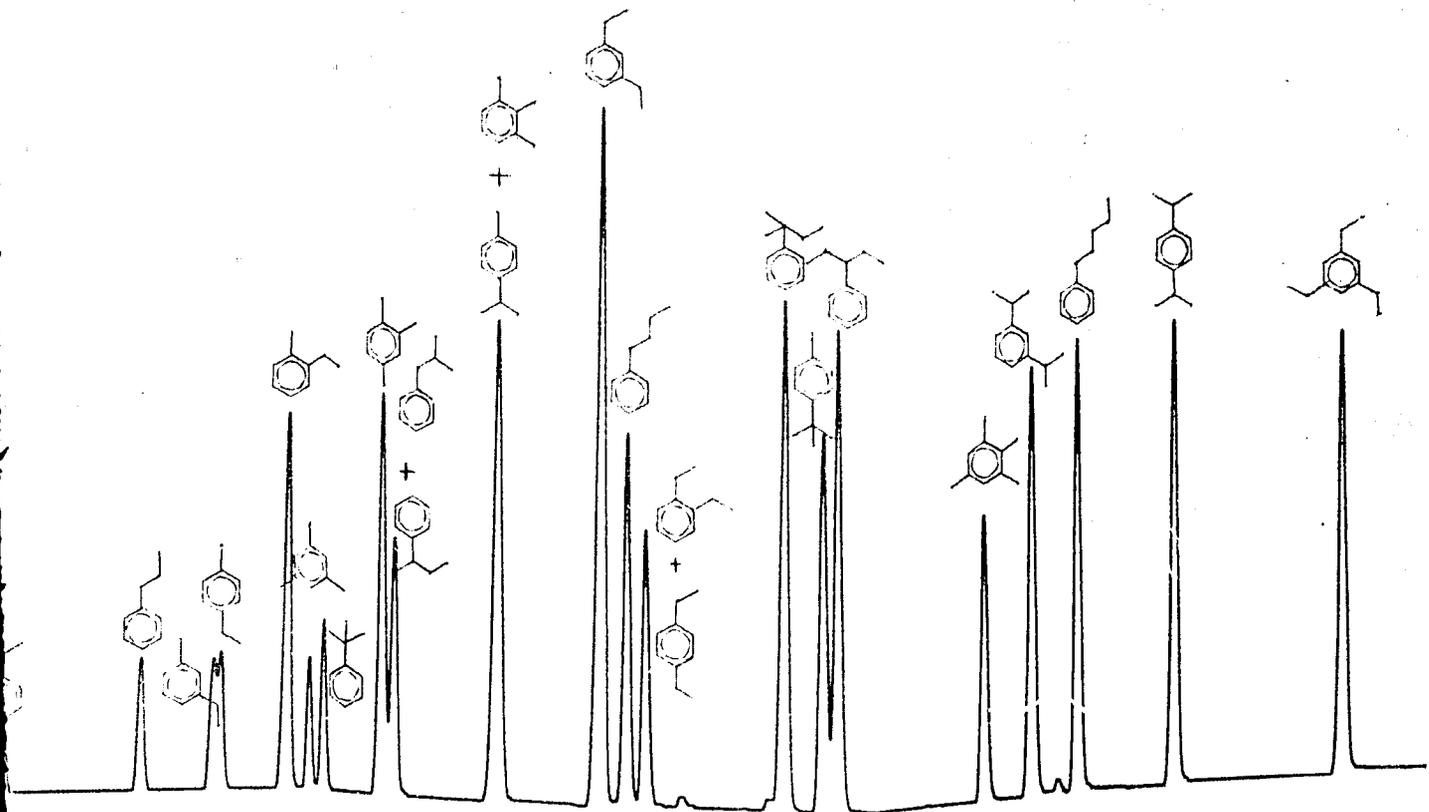












## V. RESULTADOS.

Los resultados obtenidos con las diferentes columnas empleadas en el análisis cualitativo y cuantitativo de hidrocarburos aromáticos pesados, se informan en las tablas IX, X, XI y XII del presente capítulo. Las abreviaturas empleadas en dichas tablas son las siguientes:

P eb . . . . . punto de ebullición.  
 tr abs . . . . . retención absoluto.  
 $t_M$  . . . . . tiempo del aire.  
 $t'r$  . . . . . tiempo de retención corregido.

$$t'r = tr\ abs - t_M$$

$t'r\ r$  . . . tiempo de retención del componente relativo.

$$t'r\ R = \frac{t'r}{t'r\ r}$$

$t'r\ R$  . . . tiempo de retención relativo.

wh . . . . . ancho del pico a la mitad de la altura.

n . . . . . número de platos.

$$n = 5.54 \left( \frac{t'r}{wh} \right)^2$$

HETP . . . . . altura equivalente del plato teórico.

L . . . . . longitud de la columna.

$$HEPT = \frac{L}{n}$$

## T A B L A IX.

## Resultados de la Columna 1

Componente	tr abs (mm)	t'r R	n	HEPT (mm)	% (peso)
1. Benceno.	169.6	0.240	22,409	4.079	0.38
2. Metilbenceno.	205.4	0.387	58,091	1.573	0.00
3. Etilbenceno.	245.9	0.540	113,129	0.808	0.63
4. 1,4 dimetilben- ceno.	253.8	0.570	125,983	0.725	0.62
5. 1,3 dimetilben- ceno.	255.8	0.577	129,347	0.706	1.60
6. Isopropilbence- no.	271.0	0.635	129,229	0.707	1.39
7. 1,2 dimetilben- ceno.	286.6	0.694	129,686	0.705	4.21
8. n-propilbenceno	295.2	0.726	142,125	0.643	5.31
9. 1 metil, 3 etil benceno.	309.2	0.779	163,572	0.559	
10. 1 metil, 4 etil benceno.	310.4	0.784	141,009	0.648	20.62
11. Terbutilbenceno	315.9	0.804	148,586	0.615	0.98
11. Isobutilbenceno				0.585	1.08
12. Secbutilbenceno	321.3	0.825	156,212		

Componente	tr abs (mm)	t'r R	n	HEPT (mm)	% (peso)
13. 1, 3, 5 trime-- tilbenceno.	325.3	0.840	161,995	0.564	6.44
14. X <sub>1</sub> .	339.7	0.894	158,361	0.577	0.88
15. 1 metil, 2 etil benceno.	345.0	0.914	89,876	1.017	6.12
15. 1 metil, 4 iso- propilbenceno.					
16. 1,2,4 trimetil- benceno.	367.7	1.000	119,812	0.763	25.10
17. 1,3 dietilbence no.	375.0	1.028	126,502	0.723	3.06
18. n-butilbenceno.	383.0	1.058	169,663	0.539	0.00
19. X <sub>2</sub> .	385.2	1.066	152,660	0.599	0.99
20. 1,4 dietilbence no.	386.7	1.072	198,167	0.461	1.17
21. X <sub>3</sub> .	388.9	1.080	156,667	0.584	0.46
22. X <sub>4</sub> .	396.5	1.109	165,120	0.554	0.23
23. X <sub>5</sub> .	400.4	1.124	169,546	0.539	1.80
24. Secamilbenceno.	401.3	1.127	192,570	0.475	0.23
25. X <sub>6</sub> .	405.5	1.143	140,428	0.651	0.11
26. Teramilbenceno.	407.4	1.150	177,626	0.515	0.08
27. 1 metil, 4 terbu tilbenceno.	411.7	1.166	182,681	0.500	0.00
28. 1,2 dietilbence- no.	414.9	1.178	149,295	0.612	0.22
29. X <sub>7</sub> .	416.4	1.184	136,035	0.672	0.05
30. X <sub>8</sub> .	419.5	1.196	171,275	0.534	1.37

Componente	tr abs (mm)	t'r R	n	HETP (mm)	% (peso)
31. 1,3 diisopropil benceno.	427.3	1.225	179,815	0.508	0.06
32. 1,2,3 trimetil- benceno.	432.9	1.246	167,016	0.547	5.30
33. X <sub>9</sub> .	436.8	1.261	154,322	0.593	0.14
34. X <sub>10</sub> .	445.9	1.295	180,432	0.507	1.66
35. X <sub>11</sub> .	455.1	1.330	171,707	0.533	1.14
36. X <sub>12</sub> .	465.4	1.369	181,895	0.503	1.64
37. X <sub>13</sub> .	469.2	1.383	185,734	0.492	1.84
38. 1,4 diisopropil benceno.	482.8	1.435	221,356	0.413	0.24
39. X <sub>14</sub> .	501.0	1.504	120,368	0.760	0.77
40. N-amilbenceno.	505.6	1.521	203,610	0.449	0.00
41. X <sub>15</sub> .	533.0	1.624	232,276	0.394	0.78
42. X <sub>16</sub> .	566.7	1.752	225,172	0.406	0.74
43. 1,2,3,5 tetrame tilbenceno.	581.2	1.807	287,259	0.318	0.56
44. 1,3,5 trietil- benceno.	584.2	1.818	265,049	0.345	<u>0.00</u>
					100.00 %

t<sub>M</sub> . . . . . 103.0 mm.

L . . . . . 300 ft. = 91,440 mm.

t'r R . . . . . Tiempo de retención relativo ajusta  
do, relativo al 1,2,4 trimetilbenceno.

T A B L A X.

Resultados de la Columna 2

Componente	P eb (°C)	tr abs (mm)	t'r R	n	HEPT (mm)
1. Benceno.	80.09	59.1	0.123	14,751	3.099
2. Metilbenceno.	110.60	78.9	0.218	18,000	2.540
3. Etilbenceno.	136.15	113.9	0.385	44,426	1.029
4. 1,4 dimetilben ceno.	138.35	118.0	0.405	32,847	1.392
5. 1,3 dimetilben ceno.	139.10	121.2	0.420	42,802	1.068
6. 1,2 dimetilben ceno.	144.41	140.5	0.513	44,209	1.034
7. Isopropilbence no.	152.30	150.2	0.559	44,796	1.021
8. N-propilbence- no.	159.22	176.9	0.687	58,286	0.784
9. 1 metil, 4 etil benceno.	160.00	189.2	0.746	68,702	0.665
10. 1 metil, 3 etil benceno.	161.30	190.4	0.751	69,754	0.655
11. 1,3,5 trimetil- benceno.	164.72	210.1	0.846	59,921	0.763

Componente	P eb (°C)	tr abs (mm)	t'r R	n	HEPT (mm)
12. <u>Terbutilbence</u> no.	168.00	216.2	0.875	57,198	0.799
13. 1 metil, 2 etil benceno.	165.00	220.2	0.894	66,353	0.689
14. Isobutilbence-- no.	173.00	225.9	0.921	71,116	0.643
15. Secobutilbence-- no.	173.31	235.3	0.966	69,767	0.655
16. 1,2,4 trimetil- benceno.	169.31	242.4	1.000	67,095	0.631
17. 1 metil, 4 iso- propilbenceno.	177.00	259.8	1.083	78,729	0.581
18. 1,2,3 trimetil- benceno.	176.10	299.0	1.271	97,776	0.468
19. 1,3 dietilbence no.	181-2	302.0	1.285	90,696	0.504
20. N-butilbenceno.	183.27	309.1	1.320	164,620	0.278
21. 1,4 dietilbence no.	182-3	311.8	1.332	190,962	0.239
22. 1,2 dietilbence no.	183.50	324.8	1.394	240,157	0.190
23. 1 metil, 4 ter- butilbenceno.	193.00	344.0	1.486	237,682	0.192
24. Teramilbenceno.	190-1	348.7	1.508	244,943	0.187
25. Secamilbenceno.	189.30	352.1	1.525	333,163	0.137

Componente	P eb (°C)	tr abs (mm)	t'r R	n	HEPT (mm)
26. 1,3 diisopropil benceno.	203.00	384.2	1.678	403,627	0.113
27. 1,2,3,5 tetrame tilbenceno.	198.00	399.2	1.750	515,088	0.089
28. N-amilbenceno.	202.10	405.6	1.781	533,253	0.086
29. 1,4 diisopropil benceno.	210.00	416.3	1.832	564,357	0.081
30. 1,3,5 trietilben ceno.	216.00	453.2	2.008	498,367	0.092

t<sub>M</sub> ..... 33.3 mm.

L ..... 150 ft. = 45,720 mm.

t'r R ..... Tiempo de retención relativo ajusta  
do, relativo al 1,2,4 trimetilbenceno.

T A B L A X I.

Resultados de la Columna 3

Componente	t'r (mm)	t'r R	n	HETP (mm)
1. Benceno.	16.7	0.085	6,180	4.932
2. Metilbenceno.	35.5	0.180	6,982	4.365
3. Etilbenceno.	75.5	0.384	21,932	1.390
4. 1,4 dimetilbenceno.	86.4	0.439	28,719	1.061
5. 1,3 dimetilbenceno.	88.2	0.448	25,504	1.195
6. 1,2 dimetilbenceno.	102.2	0.519	34,243	0.890
7. Isopropilbenceno.	123.0	0.625	37,251	0.818
8. N-propilbenceno.	149.0	0.757	48,050	0.634
9. 1 metil, 3 etilben- ceno.	162.5	0.826	57,142	0.533
10. 1 metil, 4 etilben- ceno.	164.0	0.833	58,205	0.524
11. 1 metil, 2 etilben- ceno.	176.3	0.896	67,266	0.453
12. 1,3,5 trimetilbenc <u>e</u> no.	181.0	0.920	62,801	0.485
13. Terbutilbenceno.	184.0	0.935	57,887	0.526
14. 1,2,4 trimetilbenc <u>e</u> no.	196.8	1.000	66,220	0.460
15. Secutilbenceno.	199.3	1.013	60,951	0.500

Componente	t'r (mm)	t'r R	n	HETP (mm)
15. Isobutilbenceno.	199.3	1.013	60,951	0.500
16. 1 metil, 4 isopropilbenceno.	220.3	1.119	60,962	0.499
16. 1,2,3 trimetilbenceno.	240.5	1.222	72,656	0.420
17. 1,2 dietilbenceno.	245.4	1.247	115,437	0.264
18. N-butilbenceno.	248.9	1.265	105,932	0.288
19. 1,4 dietilbenceno.	275.2	1.398	116,222	0.262
20. Teramilbenceno.	282.4	1.435	122,283	0.249
21. 1 metil, 4 terbutilbenceno.	285.2	1.449	124,833	0.244
22. Secamilbenceno.	315.1	1.601	152,366	0.200
23. 1,2,3,5 tetrametilbenceno.	325.1	1.652	180,715	0.169
24. 1,3 diisopropilbenceno.	334.9	1.702	172,114	0.177
25. N-amilbenceno.	354.9	1.803	193,293	0.158
26. 1,4 diisopropilbenceno.	388.9	1.976	232,092	0.131
27. 1,2,4 trietilbenceno.				

L . . . . . 100 ft. = 30,480 mm.

t'r R . . . . . Tiempo de retención relativo ajustado, relativo al 1,2,4 trimetilbenceno.

T A B L A XII.

## Resultados de la Columna 4

Componente	t'r (mm)	t'r R	n	HETP (mm)
1. Benceno.	63.2	0.371	22,128	2.066
2. Metilbenceno.	85.8	0.504	33,705	1.356
3. Etilbenceno.	114.0	0.670	59,506	0.768
4. 1,4 dimetilbenceno.	118.0	0.693	63,748	0.717
5. 1,3 dimetilbenceno.	119.5	0.702	65,387	0.699
6. 1,2 dimetilbenceno.	130.0	0.764	77,374	0.591
7. Isopropilbenceno.	135.0	0.793	83,447	0.548
8. N-propilbenceno.	148.0	0.870	100,295	0.456
9. 1 metil, 3 etilben- ceno.	153.0	0.899	90,060	0.508
9. 1 metil, 4 etilben- ceno.				
10. 1,3,5 trimetilbenc <u>e</u> no.	160.2	0.941	98,735	0.463
11. Terbutilbenceno.	161.8	0.951	73,995	0.618
11. 1 metil, 2 etilben- ceno.				
12. Isobutilbenceno.	167.2	0.982	79,020	0.578
13. Secbutilbenceno.	168.5	0.990	93,079	0.491

Componente	t'r (mm)	t'r R	n	HETP (mm)
14. 1,2,4 trimetilbenceno.	170.2	1.000	132,635	0.345
15. 1 metil, 4 isopropil-- benceno.	175.5	1.031	118,495	0.386
16. 1,3 dietilbenceno.				
16. 1,2,3 trimetilbenceno.	187.0	1.099	114,638	0.399
17. N-butilbenceno.	191.8	1.127	120,595	0.379
17. 1,4 dietilbenceno.				
18. 1,2 dietilbenceno.	195.0	1.146	124,650	0.367
19. Teramilbenceno.				
19. 1 metil, 4 terbutilben- ceno.	207.1	1.217	59,403	0.770
20. Secamilbenceno.	210.2	1.235	169,992	0.269
21. 1,3 diisopropilbenceno	227.7	1.338	146,543	0.312
22. 1,2,3,5 tetrametilben- ceno.	240.5	1.413	142,410	0.321
23. N-amilbenceno.	246.8	1.450	172,173	0.265
24. 1,4 diisopropilbenceno	249.5	1.466	175,944	0.260
25. 1,3,5 trietilbenceno.	282.0	1.657	122,038	0.375

L . . . . . 150 ft. = 45,720 mm.

t'r R . . . . . Tiempo de retención relativo ajusta-  
do, relativo al 1,2,4 trimetilbenceno.

## VI. CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que la mejor, en cuanto a resolución se refiere, de las columnas desarrolladas es la Columna de TCEP.

Mediante el empleo de dicha columna y bajo las condiciones descritas en el Capítulo IV fué posible la resolución de 44 componentes.

El análisis cualitativo de los diferentes componentes - resueltos se llevó a efecto por medio de técnicas de adición. Desafortunadamente y debido a carencias de componentes tipo - solo se identificó al 63% de los componentes de la mezcla analizada, sin embargo, el resultado es bastante satisfactorio - pues dichos componentes representan, cuantitativamente, el - - 85% de dicha corriente.

## VII. BIBLIOGRAFIA.

1. Baumar, F. Capillary Columns. Varian Aerograph. Walnut Creek, California. USA. (1966).
2. Beckman. Gas Chromatography Applications. Manual Bulletin.
3. Dal Nogare, S. and Chiu, J. A Study of the Performance of Packed Gas Chromatography Columns. Analytical Chemistry. 34 (7); 890-895. (1962).
4. Ettre, L.S.; Cieplinski, E.W. and Kabot, F.J. Analysis of Aromatics on Capillary Columns with Poly(Phenyl Ether) Type Liquid Phases. Journal Gas Chromatography. 1 (11); 33-40. (1963).
5. Ettre, L.S. Open Tubular Columns in Gas Chromatography.- Plenum Press. New York. USA. (1965).
6. Instituto Mexicano del Petróleo. Análisis de Corrientes de Proceso; Tren de Hidrocarburos Aromáticos de Minatitlán. México. (1969).
7. Instituto Mexicano del Petróleo. Manual para Operadores de Plantas. México. (1969).

Grob, K. and Grob, G. Separation Efficiency Versus Column Length. An Experimental Study with Capillary Columns. - - Journal of Chromatographic Science. 7 (8); 515-516. - - - (1969).

Knox, J.H. Cromatografía de Gases. UTREA. México. - - - (1965).

Mc Nair, H.M. y Bonelli, E.J. Curso Básico de Cromatografía en Fase de Gas. Varian Aerograph. Walnut Creek, California. USA.

Perkin Elmer. Manual Práctico de Cromatografía de Gases.- México. (1970).

Petróleos Mexicanos. Manual de Pruebas Analíticas de la - Refinería de Minatitlán. México. (1968).

Petróleos Mexicanos. Manual de Informes de Operación. Refinería de Minatitlán. México. (1970).

Snyder, L.R. Column Efficiencies in Liquid Adsorption - - Chromatography: Past, Present and Future. Journal of Chromatographic Science. 7 (6); 352-360. (1969).

Stuckey, Ch.L. The Analysis of C<sub>5</sub> to C<sub>10</sub> Aromatic Hydrocarbons in the Presence of C<sub>1</sub> to C<sub>11</sub> Saturated Hydrocarbons by Open Tubular Column Gas Chromatography. Journal -

of Chromatographic Science. 7 (3); 177-181. (1969).

16. The Oil and Gas Journal. Plant Operations Training Manual. Petroleum Publishing Company. USA.
17. Universal Oil Products Company. UDEX Process Unit Operating Instructions. Des Plaines, Illinois. USA. (1958).