



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Análisis de la Fracción Hidrocarbonada de Gasolinas
por Cromatografía en Fase Vapor, Obtenidas por
Ruptura Catalítica de Gasóleos

T E S I S

JOSE VICENTE TELLEZ GARCIA

México, D. F.

1 9 6 7



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Análisis de la Fracción Hidrocarbonada de Gasolinas
por Cromatografía en Fase Vapor, Obtenidas por
Ruptura Catalítica de Gasóleos

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JOSE VICENTE TELLEZ GARCIA

1 9 6 7

RECONOCIMIENTO:

Esta tesis se llevó a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la dirección del Dr. Armando Manjarrez Moreno.

CONTENIDO:

- I.- INTRODUCCION.**
- II.- PARTE TEORICA.**
- III.- PARTE EXPERIMENTAL.**
- IV.- CONCLUSIONES.**
- V.- BIBLIOGRAFIA.**

INTRODUCCION:

Estadísticas recientes revelan que en la actualidad existen más de ciento veinte millones de automóviles y que estos consumen un promedio de novecientos millones de litros diarios de gasolina. Así mismo, existen más de treinta millones de camiones, cien mil aviones y diez y ocho mil barcos que usan combustibles derivados del Petróleo. Si a esto agregamos el volumen de la producción petrolera usada como materia prima en la multitud de procesos de la industria petroquímica, comprenderemos la magnitud y la complejidad de esta industria.

Una refinería moderna es el complejo de muchos procesos de refinación y en nuestros días no es raro que se procese de doscientos mil a trescientos mil barriles de petróleo crudo diariamente. Este petróleo crudo es sometido a destilación obteniéndose multitud de fracciones de diferentes puntos de ebullición, algunas de ellas son productos finales, pero la mayoría son sometidas a otros procesos, como la ruptura catalítica, ruptura térmica, reformación, alquilación, polimerización, hidrogenación, etc. En la destilación, una de las fracciones obtenidas es la gasolina, llamándose a esta "gasolina de primarias". Además se obtienen otras fracciones de peso molecular elevado y el residuo se somete a reacciones de ruptura térmica o catalítica, procesos mediante los cuales se obtienen gasolinas. Uno de los subproductos, fracción hidrocarbonada en C_3 , mediante reacciones de isomerización y alquilación se convierte en gasolinas de alto octanaje.

Como se podrá deducir de lo anterior, estos procesos necesitan de un -- control analítico lo más exacto posible.

Dependiendo del proceso por el cual se obtuvo la gasolina, los componentes serán variables, pero en todas ellas la composición es muy compleja.

Existen varios métodos para el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de estas mezclas tan complejas ^{1,2} que de ninguna manera satisfacen los requerimientos de tiempo y exactitud necesarios en la Industria Petrolera.

Desde el descubrimiento del método de cromatografía en fase vapor --- (c.f.v.) varios autores lo han considerado ideal para el análisis de mezclas complejas como las obtenidas en esta Industria, razón por la cual los químicos petroleros han hecho de este método una de sus armas analíticas más poderosas.

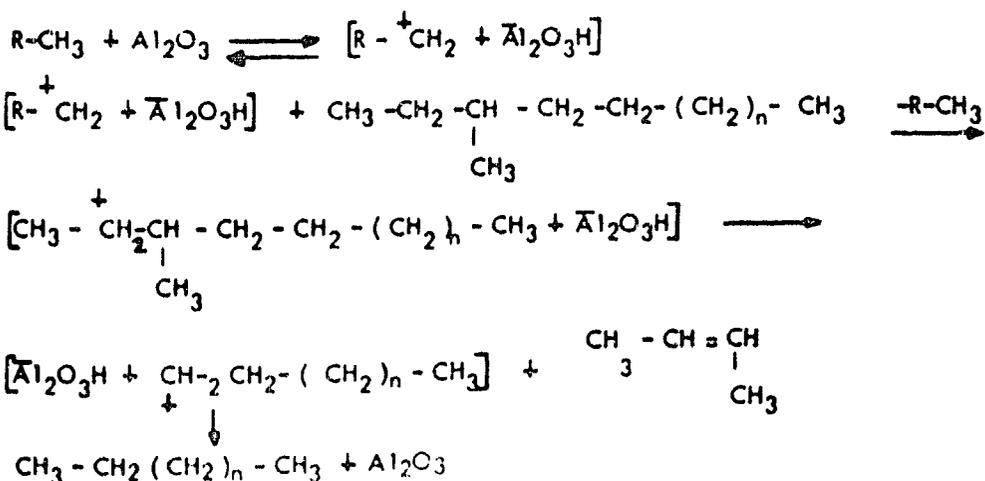
En México, la Industria Petrolera empezó hace tiempo una investigación intensiva de sus recursos y posibilidades, como parte de esos estudios, el presente trabajo trata del análisis por cromatografía en fase vapor de la fracción hidrocarbonada de - gasolinas obtenidas por ruptura catalítica de gasóleos.

PARTE TEORICA.

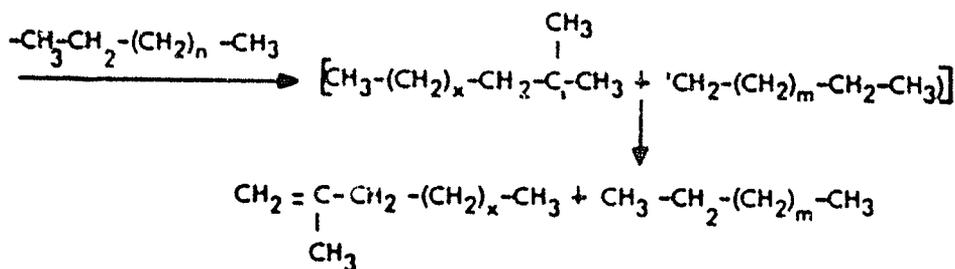
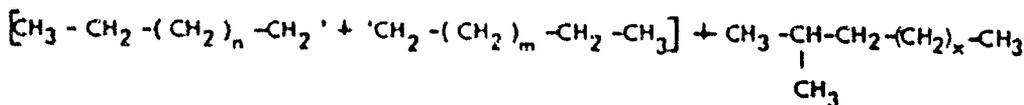
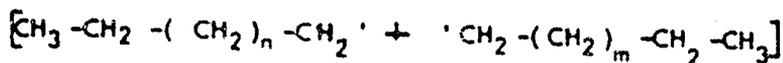
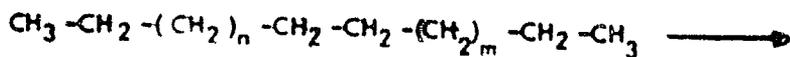
Es conocido que sólo aquellas gasolinas que contienen un alto contenido de hidrocarburos ramificados, especialmente el 2,2,4-trimetil pentano, son los combustibles adecuados para los motores de combustión interna. Esto es a lo que en la tecnología petrolera se designa como "índice de octano". En la actualidad existen varios procesos para obtener gasolinas con gran cantidad de parafinas ramificadas a partir de fracciones pesadas obtenidas en los diversos procesos de la destilación del Petróleo.

Los métodos más usuales son la ruptura térmica de residuos pesados y la ruptura catalítica de gasóleos. Los mecanismos mediante los cuales estas rupturas se llevan a cabo son los siguientes ³:

RUPTURA CATALITICA:



RUPTURA TERMICA.



La cantidad de hidrocarburos ramificados que se obtienen por ruptura catalítica es mayor que la obtenida por ruptura térmica, esto se debe a que las transposiciones para obtener ramificaciones son más rápidas por el primer mecanismo.

En ambos procesos es de vital importancia el control, tanto de la materia prima como de los productos obtenidos.

Cronológicamente los primeros análisis para determinar la composición química de las gasolinas obtenidas por los procesos antes descritos, es el desarrollado por Garner quien determinó el contenido de olefinas y aromáticos empleando el reactivo de Hanus⁴. Los componentes parafínicos y nafténicos fueron determinados con mezcla sulfonítrica.

Glasgow desarrolló un método de destilación de alta eficiencia para separar los componentes de las gasolinas en dos fracciones; la primera de ellas constituida por aromáticos y olefinas y la segunda por parafinas y cicloparafinas; los componentes individuales de cada una de estas fracciones fueron separadas posteriormente por el método de cromatografía sólido-líquido, empleando como adsorbente sílica gel y controlando las numerosas eluatos obtenidos por medio de índices de refracción.⁵

Rauit empleó directamente el método de cromatografía sólido-líquido usando combinaciones de adsorbentes tales como carbón activado, sílica gel, alúmina, ladrillo refractario impregnado de dimetil formamida ó di-octil ftalato⁶.

Rampton modificó este tipo de análisis empleando dos columnas en serie y como adsorbente sílica gel⁷.

Tenney y Sturgis han empleado mezclas de adsorbentes tales como sílica gel, alúmina y magnesia, obteniendo mejores resultados que los encontrados por los autores anteriores⁸.

Para el análisis de parafinas, olefinas y aromáticos otros autores recomiendan el uso de sílica gel mezclada con indicador fluorescente, que siendo sensible a la luz ultravioleta, permitirá la observación directa de las zonas formadas por los diferentes grupos de hidrocarburos durante su desarrollo en la columna¹.

Inmediatamente después de que James y Martin publicaron su descubrimiento del método cromatográfico en fase vapor⁹, Ray¹⁰, Destry¹¹ y Kaulsman¹² en Europa, aplicaron esta nueva técnica al análisis de hidrocarburos y en la actualidad és

Este método prácticamente ha substituido, desde el punto de vista analítico, a todas las otras técnicas anteriormente citadas. Este método cromatográfico en el cual la fase móvil es un gas inerte y la fase estacionaria es un sólido de adsorción ó un líquido de partición, no solamente realiza mejores separaciones de los diversos componentes de una mezcla, sino que además reduce el tiempo de análisis considerablemente. Al mismo tiempo y dependiendo del equipo usado la cuantificación de los componentes de la mezcla es rápidamente efectuada.

En la actualidad se encuentran en el mercado infinidad de aparatos capaces de efectuar, en condiciones muy variadas, análisis por c.f.v., de prácticamente todo tipo de mezclas. En el caso especial de análisis de gasolinas, se pueden citar los componentes básicos que debe reunir el cromatógrafo para efectuar el análisis de este tipo de muestras :

- 1o.- Sistema de gas inerte empleado.
- 2o.- Sistema de inyección de la muestra.
- 3o.- Columna cromatográfica y sistema de calentamiento.
- 4o.- Sistema de detección de los componentes eluidos de la columna.

El primer punto se reduce a un tanque a presión del gas inerte escogido y lo suficientemente puro para efectuar el análisis.

Ya que las gasolinas pueden contener compuestos desde C_3 hasta C_{12} la muestra deberá ser enfriada desde el lugar de su producción hasta su introducción al cromatógrafo; esto se logra por medio de hielo seco y la introducción al cromatógrafo por medio de jeringas hipodérmicas adecuadas y previamente enfriadas.

El tercer punto es el más complicado de todos; en la literatura existen numerosos antecedentes acerca del tipo de adsorbentes ó líquidos de partición que son eficientes para separaciones de este tipo de muestras. Así Patton reporta el uso de adsorbentes tales como silica gel y alúmina¹³, este tipo de columnas es eficiente en la separación de gases fijos e hidrocarburos hasta C₄. Greene ha empleado columnas empacadas con adsorbentes como carbón activado en combinación con alúmina y silica gel, observando que el tiempo de análisis es más corto¹⁴.

Janak ha empleado zeolitas sintéticas, en las cuales ha podido superar el O₂ del N₂; no obstante, el CO₂ no es resuelto¹⁵.

Usando líquidos de partición (adsorbidos en soportes inertes) tales como escualano, escualeno, diversos silicones, etc., Eggersten, Knight y Croennings han separado la mayoría de los hidrocarburos, pero solamente algunos gases fijos pueden ser determinados.¹⁶

Golay en el año de 1961 desarrolló el uso de columnas capilares, las cuales aumentan de una manera notable el poder de separación de los líquidos de partición, con los cuales están recubiertas¹⁷. Así mismo, diferentes autores han reportado la obtención de análisis a temperatura variable; lo que en la actualidad se conoce como temperatura programada. La conjunción de ambas técnicas ha dado por resultado análisis muy superiores, aunque como es lógico suponer, la complejidad y el costo del equipo aumenta considerablemente.

En nuestro País estas técnicas han empezado a ser aplicadas de muy di-

versa manera y dentro del objetivo de este trabajo está el compararla, así como el estudio de otras nuevas para el análisis de nuestras gasolinas obtenidas por ruptura catalítica.

De los resultados obtenidos por los distintos autores antes citados, podemos sacar en conclusión que la cromatografía en fase vapor gas sólido es muy eficiente para la resolución de gases fijos e hidrocarburos ligeros y que la cromatografía en fase vapor gas-líquido es muy eficiente para la separación de hidrocarburos en general. Ya que nuestras gasolinas están formadas principalmente por hidrocarburos de punto de ebullición de 30 a 200°, se ha pensado que la técnica con la que mejores resultados pueden obtenerse, debe ser la que emplee columnas capilares y temperatura programada. Los líquidos de partición escogidos poseen diferentes selectividades con el objeto de comparar los resultados obtenidos. Así se emplearon líquidos de carácter no polar (escualano), de carácter semi-polar (polímeros de propilen glicol) y de carácter polar (derivados aromáticos del benceno y una grasa de alto vacío).

A pesar de que la columna cromatográfica se considera como el "corazón del cromatógrafo", las mejores separaciones pasarían desapercibidas sino fuera por un sistema detector. El creciente desarrollo de la c.f.v., trae consigo el empleo de una gran variedad de detectores que responden a varias propiedades físicas y químicas de los afluentes de la columna. Los principales sistemas detectores actuales son los siguientes:

Celdas de conductividad térmica, detector de ionización de flama de hidrógeno, captura de electrones, sección cruzada, de helio, de fósforo, etc.

Un elemento de conductividad térmica consiste de un alambre generalmente en forma de filamento espiral cuya resistencia varía al variar la temperatura; cuando los componentes emergen de la columna, cambia la temperatura del alambre, esto da como resultado un cambio en la resistencia, la sensibilidad de estos detectores es de 2-5 ug.

Con el desarrollo de columnas de alta eficiencia, de diámetro pequeño y por lo tanto los pequeños volúmenes de muestra tolerados por estas columnas de baja capacidad, se han desarrollado detectores de alta sensibilidad (de 0.002 ug a - - - - 0.0000001ug), de los cuales el detector de ionización de flama es el más usado. El principio en el cual se basa este tipo de detector es la variación de la conductividad eléctrica de una flama mantenida por la combustión de hidrógeno con aire; al efectuarse la combustión de los solutos orgánicos aumentará la conductividad eléctrica y circulará una corriente a través del circuito.

Por lo discutido anteriormente se ha pensado que el detector más eficiente para las gasolinas por analizar deberá ser el de ionización de flama de hidrógeno.

ANALISIS CUALITATIVO .

Una vez que se obtienen las gráficas de la separación cromatográfica en las cuales queda representado en forma de picos los diferentes componentes de las mezclas analizadas en función del tiempo en que fueron eluidos y la concentración de los mismos; quedando el problema de caracterizar a cada uno de estos picos.

Existen varios métodos para tal fin, el primero de ellos, está basado en-

el tiempo de elución (tiempo de retención), el cual depende del flujo del gas inerte empleado, de la temperatura, líquido de participación ó adsorbente empleado, etc., siendo su uso no muy aconsejable⁹.

Otro método caracteriza a los componentes de una mezcla por lo que se conoce como "tiempo de retención relativo", es decir, los tiempos de retención de cada componente se relaciona al tiempo de retención de un componente tipo¹⁸. Estos tiempos de retención relativos son afectados, teóricamente, sólo por el tipo de empaque usado y la temperatura.

Cuando al análisis se lleva a cabo con programación de temperatura, el problema se complica y para obtener la caracterización de los componentes de una manera adecuada, es necesario una reproducibilidad exacta en la programación de temperatura, que no siempre es posible.

Otro método de caracterización está basado en el hecho de que los logaritmos de los tiempos de retención son directamente proporcionales al número de carbonos de los distintos homólogos de una serie¹⁹. De este modo se pueden construir gráficas con algunos componentes de determinada serie homóloga y por interpolación deducir el tiempo de retención de todos los componentes de esa serie. Este método se ha afinado un poco más, elaborando las gráficas a partir de datos obtenidos en dos columnas de propiedades diferentes. En esta forma la identificación de los diferentes componentes de una mezcla es mucho más exacta¹¹.

Existen otros métodos tales como la formación de derivados de los compo

mentos eluidos en reactivos específicos²⁰, prehidrogenación, etc., que no son aplicables en la caracterización de hidrocarburos.

Kovats ha desarrollado una técnica para la identificación de componentes, que ha aumentado la exactitud de la misma considerablemente²¹.

Este método está basado en el mismo hecho de que los logaritmos de los tiempos de retención son función lineal del número de carbonos de los compuestos. Existe una diferencia básica entre esta técnica y las mencionadas anteriormente, en éstas, la retención de una sustancia está dada, ya sea como valor absoluto ó comparada con un tiempo, en contraste con el método desarrollado por Kovats en el cual el comportamiento de retención de la sustancia problema se compara en una escala uniforme, que se determina con una serie de sustancias íntimamente relacionadas. A este respecto bien se podría comparar con una escala común de temperaturas, en donde se asignan números arbitrarios a las temperaturas de dos transiciones específicas y las otras temperaturas se caracterizan con ayuda de una inter ó extra-polación, utilizando una escala arbitraria. Por ejemplo, 100 divisiones entre dos puntos fijos consecutivos. Las parafinas normales de átomos pares de carbono fueron seleccionadas originalmente como los puntos fijos, debido a que se pensaba, erróneamente, que habría una oscilación en las propiedades cromatográficas de la serie sucesiva de todas las parafinas normales; sin embargo, los resultados experimentales demostraron posteriormente que éste no era el caso, por lo que se sugirió la nueva definición del concepto de "índices de Kovats" y el uso de todas las parafinas normales como puntos fijos.

Llegándose a la siguiente expresión:

$$I = 100 \frac{\log V_N (\text{substancia}) - \log V_N (n-C_Z)}{\log V_N (n-C_{Z+1}) - \log V_N (n-C_Z)} + 100Z$$

en donde:

V_N = volumen neto de retención.

$n-C_Z$ = para-fina normal con Z átomos de carbono.

$n-C_{Z+1}$ = parafina normal con $Z + 1$ átomos de carbono.

Z = número par.

De acuerdo con la ecuación anterior el índice de retención de las parafinas normales será 100 veces el número de átomos de carbono; ejemplo: 100, 200, 300, para el metano, etano, propano, etc.

Ya que en la práctica, la mezcla de parafinas normales (utilizadas para fijar los puntos), es parte integrante de la misma, los volúmenes netos de retención (V_N) pueden substituirse por los tiempos de retención. La mayor ventaja de este sistema es que, los valores obtenidos en esta forma son descriptivos. Por ejemplo, si el índice de retención de una substancia en una columna específica es de 930, éste valor indica que aparecerá en un lugar después del nonano normal.

Para el caso en que el análisis se efectúe con programación lineal de temperatura este mismo autor ha desarrollado la siguiente expresión:

$$I = 100 \frac{X (\text{substancia}) - X (n-C_Z)}{X (n-C_{Z+1}) - X (n-C_Z)} + 100Z$$

en donde:

X = tiempo de retención de los componentes dados.

En el presente trabajo se usaron los métodos de tiempos relativos de retención (T.R.R.) e índices de Kovats para la caracterización de los componentes aislados. Además para comprobar dichas identificaciones se usó el método de adición ²².

Para el cálculo de los tiempos relativos de retención e índices de Kovats es necesario conocer el "espacio muerto" de la columna (hold up).

Esta determinación se lleva fácilmente a cabo inyectando la muestra con aire y determinando el tiempo de retención desde el momento de la aparición del pico del aire hasta la aparición del pico del componente en cuestión. Sin embargo, el detector de ionización de flama de hidrógeno no detecta compuestos inorgánicos, como es el aire, haciéndose necesario para este fin el cálculo teórico de este parámetro. En este trabajo se ha empleado el método propuesto por Peterson y Hirsch²³.

ANÁLISIS CUANTITATIVO:

La precisión cuantitativa con la cual las muestras pueden ser analizadas, es uno de los factores responsables del rápido desarrollo de la c.f.v., en el campo del análisis instrumental. En el análisis cuantitativo existen varios factores de importancia como la introducción exacta de la muestra, parámetros de operación constantes, exactitud al medir el área de los picos, factores de sensibilidad de cada componente, linealidad de los detectores y columnas que den picos bien resueltos. Uno de los métodos para efectuar tal tipo de análisis consiste en preparar una mezcla sintética cuyos

componentes tengan una concentración aproximada a la de los componentes por analizar²². Se corre un cromatograma de la muestra sintética y uno de la muestra problema teniendo cuidado de que las cantidades de muestra usadas sean reproducibles y que los parámetros de operación permanezcan constantes; una vez que se tienen los dos cromatogramas relacionando las áreas, se cuantifica la muestra problema. Esta técnica es muy laboriosa con el consecuente aumento en el tiempo de análisis.

Otro método consiste en agregar a la muestra problema una cantidad conocida de un componente, al cual se le llama "testigo interno" el cual debe formar parte de la muestra original²². Una vez preparada la mezcla problema con el testigo interno se corre un cromatograma en donde se calculan todos los componentes a partir del área de dicho tipo. Este método requiere de una previa corrección de áreas debido a los factores de respuesta del detector usado y cuenta entre sus ventajas que se pueden analizar muestras en donde no se resuelven todos los componentes; además la cantidad de muestra introducida no necesita conocerse con exactitud.

Otra técnica más, es aquella que emplea curvas de calibración preparadas con muestras sintéticas. Consiste en trazar gráficas que relacionan el área del pico con sus concentraciones en condiciones dadas de operación perfectamente definidas. Esta técnica tiene la ventaja de la rapidez en el análisis, pero para poder aplicarla es necesario un trabajo experimental previo, muy laborioso²².

Por último, el método de "normalización interna" usado en este trabajo para la cuantificación de los hidrocarburos separados, consiste en suponer que todos los componentes han sido eluidos de la columna, el porcentaje de un componente en su área dividida por la suma de las áreas de todos los componentes.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPO EMPLEADO. El equipo empleado en este trabajo consistió en un cromatógrafo Perkin Elmer modelo 226 con programación lineal de temperatura y detector de ionización de flama, acoplado a un registrador Leeds & Northrup modelo Speedamax G de 0 a 5 mV, con integrador automático Perkin Elmer modelo 194 B. Las muestras (0.5ul) fueron inyectadas en estado líquido por medio de una jeringa Hamilton No. 7001. Se usó helio como gas de arrastre y las muestras empleadas como normas son Phillips grado "investigación".

Las diferentes columnas ensayadas fueron purgadas durante 12 hrs., a la máxima temperatura recomendada por los fabricantes y las condiciones de análisis en cada una de las columnas empleadas se reporta a continuación:

Columna A. - 30m x 0.5mm de acero inoxidable. Ver figura No. 1.

Líquido de partición: escualano.

Temperatura de la columna:

Período Inicial. 2 minutos a 30°

Velocidad de programación. 2.5°/min.

Período final. 10 minutos a 120°.

Flujo. 5.2 ml / min de helio

Temperatura del bloque de inyección: 145°

Flujo de hidrógeno: 18.7 ml/min.

Flujo de aire: 364 ml / min-

Muestra: 0.5ul

Divisor de flujo: 1 : 100

Columna B.- 23m x 0.25 mm de acero inoxidable. Ver figura No. 2

Líquido de partición: polipropilenglicol Ucon oil LB-550 X.

Temperatura de la columna:

Período inicial. 5 minutos a 35°

Velocidad de programación. 5°/min.

Período final. 1 minuto a 150°.

Flujo: 1 ml / min de helio.

Temperatura del bloque de inyección: 145°

Flujo de hidrógeno: 18.7 ml / min.

Flujo de aire: 364 ml / min.

Muestra: 0.5ul

Divisor de flujo: 1: 100

Columna C.- 91m x 0.25 mm de acero inoxidable. Ver figura No. 3.

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

Temperatura de la columna: 35-120° a 5° / min.

Flujo: 3.5 ml / min de helio.

Temperatura del bloque de inyección: 145°.

Flujo de hidrógeno: 18.7 ml/ min.

Flujo de aire : 364 ml / min.

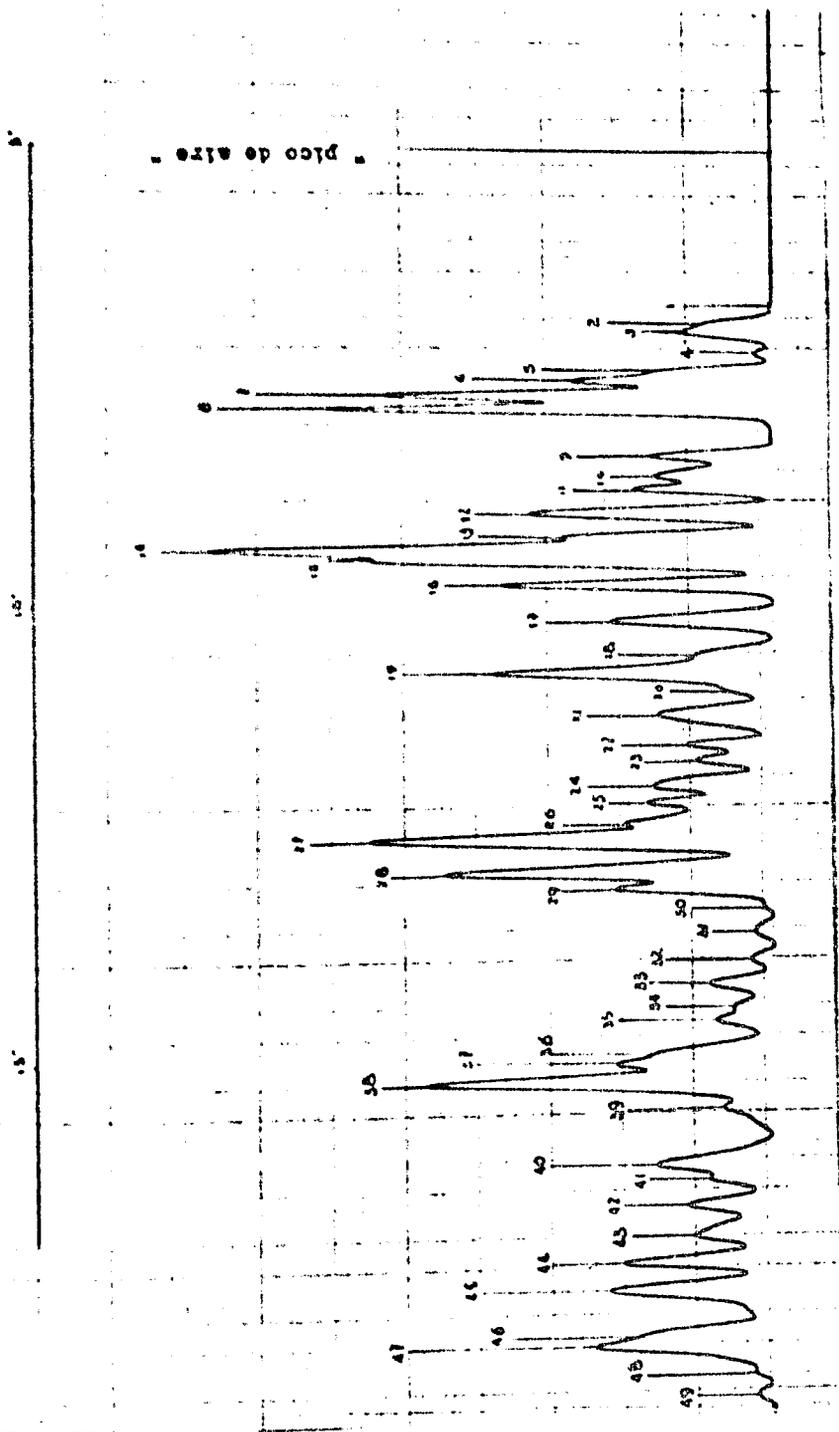
Muestra: 0.5u1

Divisor de flujo: 1 : 100

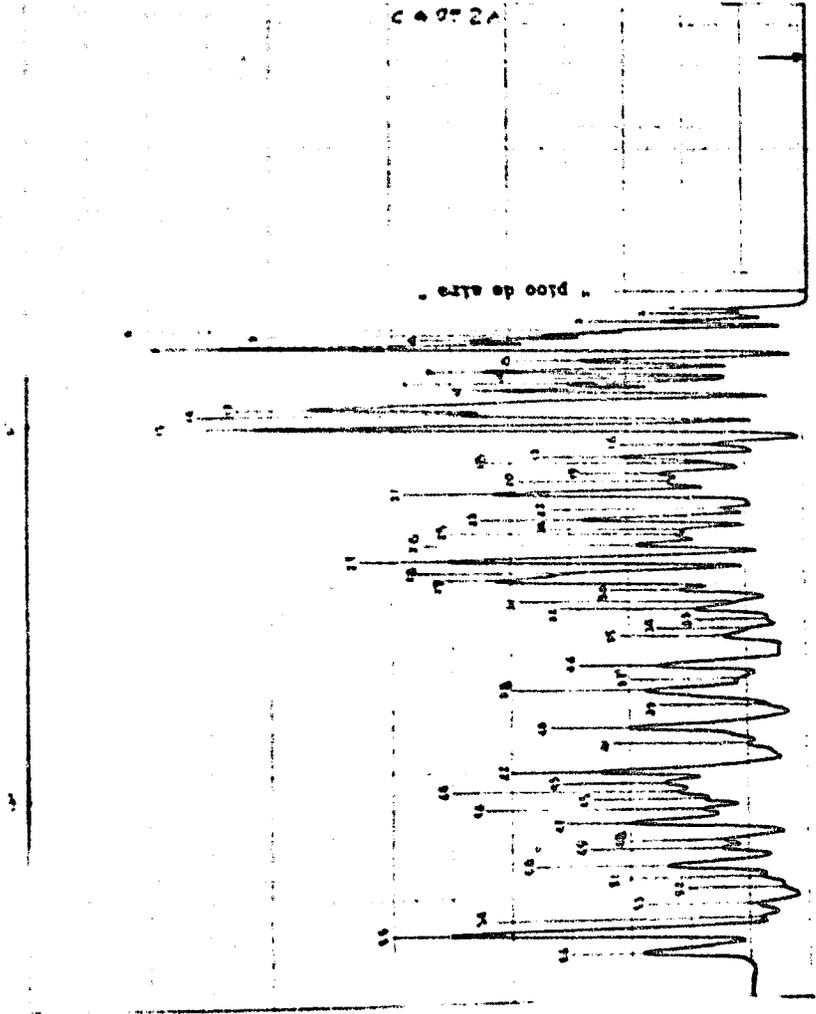
Haciendo uso del método de tiempos relativos de retención e índices K_{ov} van discutidos anteriormente se caracterizaron tentativamente 40 componentes y posteriormente empleando pequeñas cantidades de los compuestos probables, se adicionaron a la mezcla problema y se inyectaron en las condiciones originales de análisis. De tal modo, aquellos picos que aumentaban su concentración en la muestra quedaban plenamente identificados.

Como quedó establecido en el capítulo anterior el análisis cuantitativo se llevó a cabo por el método de normalización interna. Teniendo en cuenta que la respuesta en el detector de ionización de flama es en la práctica directamente proporcional a la concentración de hidrocarburos en la mezcla las áreas obtenidas por medio del integrador automático, descrito anteriormente, todas las picas del cromatograma se sumaron y el total se tomó como el 100%. De ahí se calculó el porcentaje de cada uno de los componentes.

GRAFICA No. 1



GRAFICA No. 2

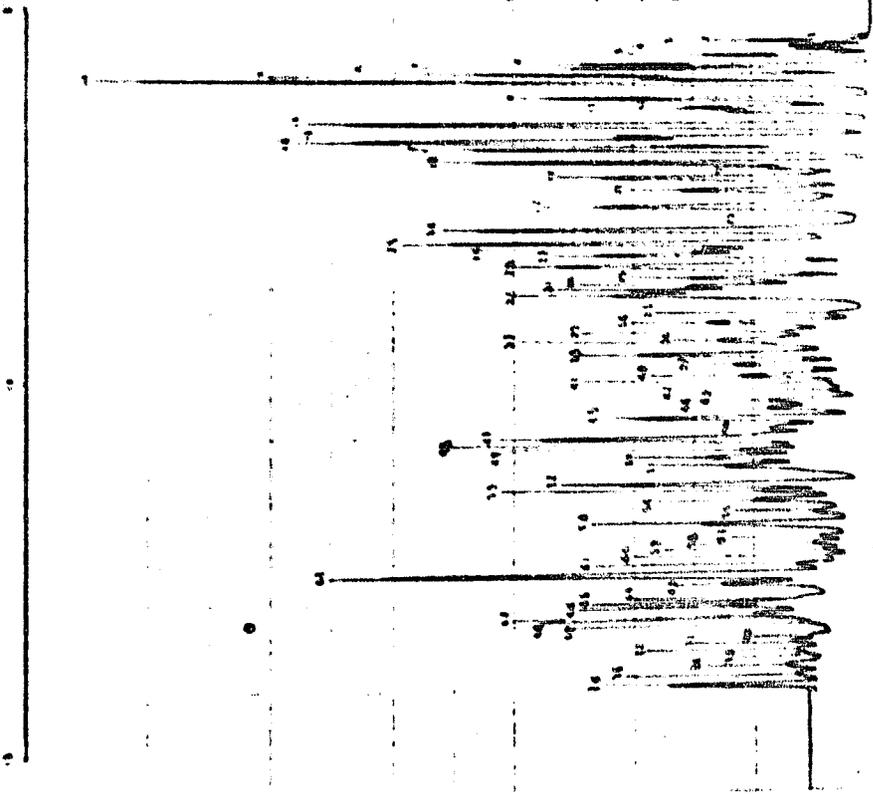


1952

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

plac de alre

GRAFICA No. 3



RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

Los datos obtenidos en las diferentes columnas empleadas para el análisis de hidrocarburos en gasolinas provenientes de ruptura catalítica se informan en las tablas Nos. 1, 2 y 3.

Como se observa en dichas tablas no fué posible identificar la totalidad de los componentes separados. Este hecho se debe muy probablemente a que dichos componentes no son hidrocarburos, lo cual se demuestra al efectuar un análisis de azufre. Por otro lado es muy difícil tener a mano todos aquellos hidrocarburos cuya presencia sea factible en este tipo de gasolinas (compuestas tipo) para verificar por el método de edición su presencia en la mezcla. De todas modos el presente trabajo comprueba lo aseverado por numerosas autores, de que el método de c.f.v., es en la actualidad la forma más eficaz y rápida para analizar esta clase de mezclas. Trabajos de este tipo serán continuados contando con elementos más favorables para ampliarlos y mejorarlos.

TABLA No. 1

COMPONENTES EN LA COLUMNA "A"	T.R.R.
1.- iso-butano	0.697
2.- n-butano	0.782
3.- 2,2-dimetil propano	0.821
4.- iso-pentano	0.975
5.- n-pentano	1.000
6.- 2-metil buteno-1 + 2-metil buteno-2	1.043
7.- penteno-2	1.098
8.- No identif.	1.167
9.- Ciclo pentano + 4-metil penteno-1 + 2,2,-dimetil butano	1.387
10.- Ciclo penteno + 4-metil penteno-2 (cis-trans)	1.483
11.- 2-metil pentano + 2,3-dimetil butano	1.538
12.- 2-metil penteno-1 + 3-metil pentano	1.648
13.- No identif.	1.758
14.- n-hexano	1.813
15.- Hexeno-2	1.854
16.- No identif.	1.978
17.- Metil ciclopentano + 2,4-dimetil pentano	2.142
18.- Benceno	2.293
19.- No identif.	2.362
20.- No identif.	2.458
21.- Ciclo hexano	2.568
22.- No identif.	2.678
23.- Ciclo hexeno + 2,3-dimetil pentano	2.774
24.- No identif.	2.890
25.- No identif.	2.939
26.- No identif.	3.063
27.- 2,2,4-trimetil pentano	3.126
28.- n-heptano	3.262
29.- 2,4,4-trimetil penteno-1	3.359
30.- No identif.	3.447
31.- 2,4,4-trimetil penteno-2	3.457
32.- No identif.	3.681
33.- Metil ciclohexano	3.791
34.- No identif.	3.901
35.- No identif.	3.954
36.- No identif.	4.098
37.- No identif.	4.148

CONT. TABLA No. 1

COMPONENTES EN LA COLUMNA "A"	T.R.R.
38. - Tolueno	4.217
39. - 2,3,4-trimetil pentano	4.346
40. - No identif.	4.601
41. - No identif.	4.684
42. - No identif.	4.788
43. - 2,2,5-trimetil hexano	4.945
44. - Hepteno-3	5.041
45. - Octeno-1	5.167
46. - Octeno-2	5.365
47. - n-octano	5.417
48. - Trans-1,2-dimetil ciclohexano	5.552
49. - Cis-1,2-dimetil ciclohexano	5.695

TABLA No. 2

COMPONENTES EN LA COLUMNA "B"	T.R.R.
1. - n-butano	0.475
2. - 2,2-dimetil propano	0.612
3. - iso-pentano	0.775
4. - n-pentano	1.000
5. - 2-metil butano-1 + 2-metil buteno-2	1.125
6. - Penteno-2 + 2,2 -dimetil butano	1.287
7. - No identif.	1.437
8. - 4-metil penteno-1 + 2,3-dimetil butano + 2-metil pentano	1.775
9. - Ciclo pentano + 3-metil pentano + 4-metil penteno-2 (cis-trans)	2.025
10. - Ciclo pentano	2.225
11. - n-hexano	2.375
12. - 2-metil penteno-1	2.525
13. - 2,4-dimetil pentano	3.000
14. - Hexeno-2	3.150
15. - Metil ciclopentano	3.500
16. - No identif.	3.875
17. - No identif.	4.225
18. - 2,3-dimetil pentano	4.375
19. - Ciclo hexano	4.687
20. - 2,2,4-trimetil pentano	4.850
21. - No identif.	5.125
22. - No identif.	5.587
23. - n-heptano.	5.775
24. - No identif.	6.025
25. - No identif.	6.225
26. - Hepteno-3	6.437
27. - Ciclo hexeno + 2,4,4-trimetil penteno-1	6.825
28. - No identif.	7.187
29. - No identif.	7.362
30. - Metil ciclohexano	7.625
31. - No identif.	7.937
32. - 2,4,4-trimetil penteno-2	8.100
33. - No identif.	8.400
34. - 2,3,4-trimetil pentano	8.612
35. - Benceno	8.812

CONT. TABLA No. 2

COMPONENTES EN LA COLUMNA "B"	T.R.R.
36.- No identif.	9.500
37.- No identif.	9.737
38.- 2,2,5-trimetil hexano	10.125
39.- No identif.	10.575
40.- No identif.	11.112
41.- No identif.	11.512
42.- n-octano	12.187
43.- No identif.	12.500
44.- No identif.	12.750
45.- Octeno-1	12.937
46.- Trans-1,2-dimetil ciclohexano	13.225
47.- No identif.	13.500
48.- No identif.	13.937
49.- No identif.	14.162
50.- Octeno-2	14.575
51.- No identif.	14.900
52.- No identif.	15.187
53.- Cis-1,2-dimetil ciclohexano	15.625
54.- No identif.	15.950
55.- Tolueno	16.250
56.- No identif.	16.762

T.R.R., al n-pentano.

TABLA No. 3

COMPONENTES EN LA COLUMNA "C"	T.R.R.	I 35-1200	%
1.- Propano	0.558	300.00	0.019
2.- iso-butano	0.655	358.33	0.40
3.- n-butano	0.724	400.00	0.23
4.- 2,2-dimetil propano	0.759	412.50	0.21
5.- iso-pentano	0.862	450.00	0.68
6.- n-pentano	1.000	500.00	1.17
7.- 2-metil buteno-1 + 3-metil buteno-2	1.068	508.13	1.19
8.- Penteno-2	1.137	516.26	} 2.32
9.- 2,2-dimetil butano	1.186	521.95	
10.- No identif.	1.241	528.45	3.08
11.- 2,3-dimetil butano + 2-metil pentano + 4-metil pentano-1	1.468	555.28	1.87
12.- Cis-4-metil penteno-2	1.600	570.73	} 1.87
13.- Trans-4 metil penteno-2 + 3-metil pentano	1.655	577.23	
14.- n-hexano + 2-metil penteno-1	1.848	600.00	3.74
15.- No identif.	2.006	609.54	} 5.34
16.- 2,4-dimetil pentano	2.103	615.35	
17.- Hexeno-2	2.193	620.74	2.36
18.- No identif.	2.379	631.95	} 2.80
19.- No identif.	2.448	636.09	
20.- Ciclo pentano + ciclopenteno	2.586	644.39	2.41
21.- No identif.	2.758	654.77	1.56
22.- 2,3-dimetil pentano	2.993	689.87	2.90
23.- 2,2,4-trimetil pentano	3.172	697.66	0.01
24.- No identif.	3.310	697.96	3.21
25.- n-heptano	3.510	700.00	} 5.71
26.- No identif.	3.593	701.34	
27.- No identif.	3.668	702.34	} 3.19
28.- No identif.	3.827	704.69	
29.- 2,4,4-trimetil penteno-1	4.000	707.23	1.40
30.- No identif.	4.103	709.76	} 4.54
31.- No identif.	4.172	709.70	
32.- 2,4,4-trimetil penteno-2	4.227	710.60	
33.- No identif.	4.482	714.37	0.42
34.- No identif.	4.620	716.41	1.40
35.- Benceno	4.744	718.24	0.81

CONT. TABLA No. 3

COMPONENTES EN LA COLUMNA "C"	T.R.R.	[35-120°	%
36.- Metil ciclopentano	4.855	719.87	} 2.02
37.- 2,3,4-trimetil pentano	4.910	720.69	
38.- No identif.	5.068	723.03	
39.- 2,2,5-trimetil hexano	5.193	725.07	1.79
40.- No identif.	5.351	727.21	1.22
41.- No identif.	5.462	728.84	} 1.59
42.- No identif.	5.558	730.27	
43.- No identif.	5.696	732.31	} 1.81
44.- No identif.	5.806	733.94	
45.- No identif.	5.937	735.88	1.73
46.- No identif.	6.068	737.81	} 4.40
47.- No identif.	6.234	740.26	
48.- Octeno-1	6.324	741.59	
49.- No identif.	6.379	742.40	1.48
50.- No identif.	6.489	744.03	1.59
51.- No identif.	6.620	745.97	1.79
52.- No identif.	6.862	749.54	1.95
53.- No identif.	6.966	751.07	0.79
54.- Hepteno-3	7.068	752.59	1.13
55.- Ciclo hexano	7.241	755.14	0.72
56.- Octeno-2	7.420	757.79	1.67
57.- No identif.	7.593	760.34	0.44
58.- No identif.	7.682	761.67	0.50
59.- No identif.	7.758	762.79	0.39
60.- No identif.	7.862	764.32	0.44
61.- No identif.	7.986	766.15	0.81
62.- Tolueno	8.137	768.39	3.68
63.- No identif.	8.241	769.92	1.58
64.- No identif.	8.448	772.98	} 2.38
65.- No identif.	8.496	773.70	
66.- Ciclo hexeno	8.551	774.51	
67.- Metil ciclohexano	9.662	776.14	} 2.30
68.- No identif.	8.724	777.06	
69.- No identif.	8.793	778.08	
70.- No identif.	8.965	780.63	0.54
71.- Trans-1,2-dimetil ciclohexano	9.041	781.75	0.76
72.- No identif.	9.165	783.58	} 1.19
73.- No identif.	9.241	784.70	

CONT. TABLA No. 3

COMPONENTES EN LA COLUMNA "C"	T.R.R.	[35-120°	%
74.- Cis-1,2-dimetil ciclohexano	9.365	786.54	1.26
75.- No identif.	9.517	788.78	1.51
76.- n-octano	9.655	800.00	1.44

T.R.R., al n-pentano

BIBLIOGRAFIA ::

- 1.- D.W. Criddle y R.L. LeTourneau. Anal. Chem. 23, 1620 (1951).
- 2.- Método U.O.P. No. 325 (1959).
- 3.- G.R. Robertson. *Modern Chemistry for the Engineer and Scientist*. pág. 242, Mc Graw Hill Paperbacks. New York (1957).
- 4.- F.H. Gamet. J.I.P.T. 14, 695 (1898).
- 5.- A.R. Glasgow, Jr., Ch. B. Willingham., y F.D. Rossini. Ind. Eng. Chem. 41, 2292 (1949).
- 6.- C. Rouit. *Symposium on Vapor Phase Chromatography*. London 1956.
- 7.- H.C. Rampton. Anal. Chem. 21, 1377 (1949).
- 8.- H.M. Tenney y F.S. Sturgis. Anal. Chem. 26, 946 (1954).
- 9.- A.T. James y A.J.P. Martin. Biochem. J. 50, 679 (1952).
- 10.- N.J. Ray. J. Applied. Chem. 4, 21 (1954).
- 11.- D.H. Destry y B.H.F. Whyman. Anal. Chem. 29, 320 (1957).
- 12.- A.I.M. Keulemans y A. Kwantes. Presentado en el 4o. Congreso Mundial del Petróleo. Roma 1955.
- 13.- H.W. Patton., J.S. Lewis y W.L. Kaye. Anal. Chem. 27, 170 (1955).
- 14.- S.A. Greene., M.L. Mober y E.M. Wilson Anal. Chem. 28, 1369 (1956).
- 15.- J. Janak. *Vapour Phase Chromatography*. pág. 235, Butterwerths. Sci. Publ. New York (1957).
- 16.- F.T. Eggersten., H.S. Knight y S. Groennings. Anal. Chem. 28, 303 (1956)
- 17.- M.J.E. Golay Anal. Chem. 33, 23A (1961).

- 18.- L.S. Ettre. Open Tubular Columns in Gas Chromatography. pág. 96, Plenum Press. New York (1965).
- 19.- E. Bayer. Gas Chromatography. pág. 70, Elsevier Publishing Co. London (1961).
- 20.- J.T. Walsh y C. Merritt, Jr., Anal. Chem. 32, 1378 (1960).
- 21.- E. Kovats. Helv. Chim. Acta: 46, 2705 (1958).
- 22.- A.L.M. Koulemans. Gas Chromatography. Cap. 2, pág. 33, Reinhold Publishing Corp. New York (1957).
- 23.- M.L. Peterson y J. Hirsch. J. Lipid. Res. 1, 132 (1959).