

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**Implementación de una técnica para
el análisis de Iso-parafinas
en N-parafinas.**

T E S I S

MARIA DE LA LUZ NAVARRO ANGULO

Q U I M I C O

1 9 8 3



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.

"IMPLEMENTACION DE UNA TECNICA PARA EL ANALISIS DE
ISO-PARAFINAS EN N-PARAFINAS"

Presentación.

Introducción y objetivo.

Desarrollo experimental.

Resultados y discusión.

Conclusiones.

Bibliografía.

PRESENTACION

Las n-parafinas constituyen una materia prima de considerable importancia para la Industria Química.

Muchas de las reacciones empleadas en su transformación involucran radicales libres, que se forman en condiciones drásticas y dan lugar a una mezcla de productos. En estas reacciones, se observa que debido al tipo de ión carbonio - formado, los carbonos terciarios son más reactivos que los secundarios y éstos, a su vez, que los primarios.

Por esta razón es importante determinar con exactitud el porcentaje de isoparafinas que contiene una n-parafina. El objetivo de esta tesis fué el de implementar una técnica sencilla y rápida que permita efectuar esta determinación.

Cuando las isoparafinas se encuentran en n-parafinas en proporción menor al 2 %, no es posible cuantificarlas directamente por cromatografía de gases con buena exactitud. Esto se debe a que aún en las mejores condiciones las isoparafinas se eluyen intercaladas y muy cerca de los picos correspondientes a las n-parafinas, que son los componentes principales de la muestra, y así la medición de las áreas de las isoparafinas es poco precisa. Tampoco puede hacerse por diferencia a 100 % con una cuantificación calibrada de las n-parafinas, ya que un error del 1 % en esta determinación se reflejará como un error de casi el 100 % en la cuantificación de las

isoparafinas.

El problema puede resolverse separando a las isoparafinas de las n-parafinas antes de someterlas a cromatografía de gases. Con este fin pueden emplearse varios métodos, los cuales se enumeran más adelante.

De preferencia el proceso de separación debe estar asociado al sistema cromatográfico, esto puede lograrse mediante el empleo de sustractores selectivos de iso o de n-parafinas. La sustracción selectiva de n-parafinas puede lograrse satisfactoriamente con el uso de mallas moleculares, especialmente la conocida como 5 A.

A fin de entender el proceso, por medio del cual la malla molecular 5 A retiene específicamente a un cierto tipo de sustancias, más adelante se incluye una pequeña descripción de dicha malla.

Igualmente se presenta una introducción sobre las propiedades, usos y recursos de las n-parafinas para entender la necesidad de determinar con exactitud su pureza.

INTRODUCCION Y OBJETIVO

- 1.1 Generalidades e importancia de las n-parafinas.
- 1.2 Generalidades sobre las mallas moleculares.
- 1.3 Absorción de los hidrocarburos en las mallas moleculares.
- 1.4 Otros métodos para la purificación de n-hidrocarburos.
- 1.5 Objetivo del presente trabajo.
- 1.6 Generalidades sobre cromatografía de gases.

1.1. Generalidades e importancia de las n-parafinas (1-4).

Ciertos compuestos orgánicos contienen sólo dos elementos, hidrógeno y carbono; por esta razón se les conoce como hidrocarburos.

Los hidrocarburos, dependiendo de su estructura, se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos, además, se subdividen en varias familias: alcanos, alquenos, alquinos y sus análogos cíclicos.

Los alcanos o parafinas son hidrocarburos saturados, cuya fórmula condensada es: C_nH_{2n+2} . El término parafina se deriva del latín "parum affinis" (muy poco afín) y se refiere a la poca reactividad de este tipo de compuestos con la mayoría de los reactivos convencionales.

Cuando las parafinas son de cadena lineal, es decir que sólo poseen carbonos primarios y secundarios, se les llama parafinas normales o n-parafinas. Cuando además poseen -

carbonos terciarios se dice que su cadena se encuentra ramificada. Si la ramificación consiste únicamente en un grupo metilo en el segundo átomo de carbono de la cadena, reciben el nombre de isoparafinas.

Ocurrencia. Las principales fuentes de las parafinas son el petróleo y el gas natural. Además varias parafinas normales han sido extraídas de productos vegetales. Otro tipo de fuentes lo podrían constituir la hulla, mediante hidrogenación a altas presiones y la pirólisis del aceite de esquistos.

Propiedades físicas. Una molécula de alcano se encuentra unida enteramente por enlaces covalentes. Estos enlaces cuando unen átomos de la misma clase son no polares, y cuando se trata de átomos con electronegatividades semejantes son poco polares; además estos enlaces están dirigidos de una manera muy simétrica, así que las pequeñas diferencias en polaridad tienden a cancelarse. Como resultado una molécula de alcano es no polar o muy poco polar. Las fuerzas que actúan entre las moléculas de este tipo son de muy corto alcance, actúan sólo en las porciones de las diferentes moléculas que se encuentran en contacto, es decir, en la superficie de las mismas. Por esto, es de esperarse en una familia que mientras más grande sea la molécula y por lo tanto su superficie, mayores sean las fuerzas intermoleculares.

Exceptuando el caso de los alcanos muy pequeños, por cada átomo de carbono que se añada a la cadena de un alcano - el punto de ebullición aumenta entre 20 y 30°C. El aumento en el punto de fusión no es tan regular ya que las fuerzas intermoleculares en un cristal dependen, no sólo del tamaño de la molécula, sino también de su arreglo en la red cristalina.

En general se puede decir que las parafinas con cuatro o menos átomos de carbono son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Aquellas que contienen entre cinco y diez y siete átomos de carbono son líquidas y las que contienen diez y ocho o más son sólidas.

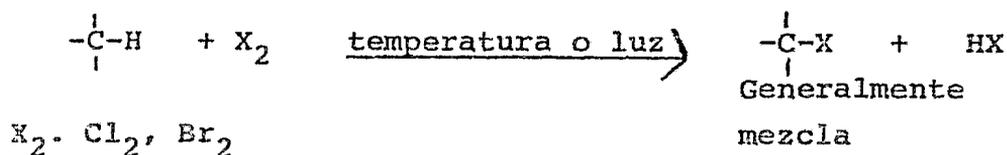
Las parafinas tienen índices de refracción y densidades menores a las que presentan otros tipos de hidrocarburos con igual número de átomos de carbono.

Propiedades químicas. Aunque los alcanos no reaccionan con los oxidantes convencionales, como permanganato de potasio o dicromato de sodio, pueden ser oxidados por halógenos o por oxígeno en caliente.

Muchas de las reacciones que sufren las parafinas involucran radicales libres, los que se forman en condiciones drásticas y en general dan una mezcla de productos.

Las principales reacciones son:

Halogenación



De los cuales el Cl_2 es más reactivo que el Br_2 . En cuanto al carbono reaccionante se encuentra que los más reactivos son los terciarios, seguidos por los secundarios y en último lugar por los primarios. Este comportamiento se explica porque la reacción se lleva a cabo mediante radicales libres, el ión carbonio de un carbono terciario es más estable que el de uno secundario y éste a su vez más que el de uno primario.

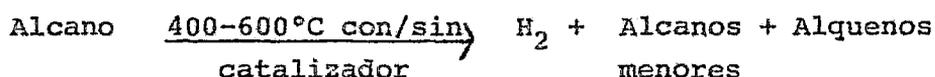
Es importante hacer notar que debido a estas diferencias de reactividad las condiciones en las que se lleva a cabo una reacción son diferentes para una n-parafina que para una parafina ramificada. Por este motivo resulta importante conocer la pureza de la parafina empleada ya que si se pretende halogenar a una n-parafina, y ésta contiene como impurezas parafinas ramificadas, la reacción no puede controlarse adecuadamente.

Combustión



Esta reacción, además de formar CO_2 y H_2O , produce una cantidad enorme de calor. Es debido a esta propiedad que los hidrocarburos del petróleo son aún el recurso energético principal a nivel mundial.

Pirólisis o cracking.



Pirólisis se conoce como la descomposición de un compuesto por acción del calor únicamente. La pirólisis sin catalizador se conoce como pirólisis térmica y produce fundamentalmente alcanos pequeños y etileno.

La pirólisis con catalizador o catalítica produce fundamentalmente hidrocarburos ramificados que mejoran la calidad de la gasolina.

Usos. Como ya se mencionó los hidrocarburos son la principal fuente de energía. Otros usos incluyen el de lubricantes y son una materia prima de considerable importancia para la Industria Química.

Las n-parafinas con 10 o más átomos de carbono se usan principalmente en la síntesis de detergentes como alquilbencenos y alcoholes lineales primarios. También han sido emplea-

das en la producción de proteínas sintéticas.

1.2. Generalidades sobre las mallas moleculares.

Dada la importancia de la pureza de las n-parafinas para el control adecuado en las reacciones de halogenación y para su empleo como patrones primarios, en la literatura se encuentran algunos métodos para su aislamiento y análisis. Uno de estos métodos consiste en absorber las n-parafinas en malla molecular 5 A. Con el fin de entender el proceso por el cual dicha sustancia absorbe compuestos de cadena lineal, a continuación se describe su estructura.

La malla molecular pertenece a un grupo de sustancias químicas denominadas zeolitas. Las zeolitas fueron descubiertas en 1756 por un mineralogista sueco, el Barón Cronstedt, - quién les dió el nombre de zeolitas. Actualmente se definen como "aluminosilicatos con una estructura que encierra cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua, ambos con libertad de movimiento considerable" (5).

En 1810, Damour observó que las zeolitas cristalinas podían deshidratarse reversiblemente sin cambio alguno en su transparencia o en su cristal externo. Más tarde Grandjean - encontró que los cristales de zeolita deshidratada absorbían reversiblemente vapores inorgánicos tales como yodo, mercurio

y amoníaco. En 1925, Weigel y Steinhoff informaron que la zeolita chabazita absorbía vapor de agua, metanol y etanol, pero no absorbía acetona ni benceno (5). De estas observaciones McBain dedujo que el diámetro del poro de la zeolita debería ser menor de 5 Å, y propuso el término "malla molecular" para describir este fenómeno de absorción selectiva.

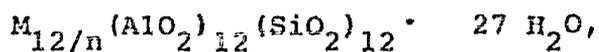
Aunque en composición química las zeolitas cristalinas, de las cuales la zeolita A forma parte, sean muy semejantes a las zeolitas amorfas, estructuralmente son muy diferentes. Su estructura está constituida por un arreglo tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , en los que cada oxígeno de un tetraedro se enlaza con el tetraedro vecino, de tal suerte que el cociente $\text{O}/(\text{Al} + \text{Si})$ es 2. La electroneutralidad se lleva a cabo incorporando iones alcalinos o alcalinotérreos en los huecos intersticiales, en los que también se encuentran moléculas de agua (6).

En la zeolita A, los tetraedros de AlO_4 y SiO_4 se encuentran acomodados en las esquinas de un octaedro truncado, el cual contiene ocho caras hexagonales, seis caras cuadradas, veinticuatro vértices y treinta y seis bordes. Los octaedros se encuentran enlazados en un arreglo cúbico mediante la unión de sus caras cuadradas por medio de pequeños cubos, como se muestra en la figura 1.

De esta manera se forma un cubo con un octaedro central truncado, con una cavidad interna de 11 Å de diámetro. Cada cavidad central, llamada α , tiene entradas a través de seis aperturas circulares formadas por anillos casi regulares de ocho átomos de oxígeno con un diámetro libre de 4.2 Å. - Las cavidades se encuentran arregladas en un patrón tridimensional formado por canales "ondulados" con un diámetro máximo de 11 Å y uno mínimo de 4.2 Å. Los octaedros truncados encierran un conjunto de cavidades más pequeñas, con un diámetro máximo de 6 Å. Estas cavidades, llamadas β , se encuentran conectadas a la cavidad mayor por medio de un anillo distorsionado de seis átomos de oxígeno con un diámetro libre de 2.2 Å.

Cada celda unitaria de zeolita contiene 24 tetraedros, 12 de AlO_4 y 12 de SiO_4 y, por lo tanto, 12 cationes monovalentes. Ocho de éstos se encuentran en el centro de los seis anillos, en las caras hexagonales y se dice que son de tipo I. Los cuatro cationes restantes ocupan posiciones adyacentes a los anillos de ocho oxígenos y se dice que son de tipo II (5).

La fórmula estructural de la zeolita A es:



donde M representa un catión con carga + n. Cuando este catión es el sodio, la zeolita absorbe fácilmente moléculas con diámetro

tro crítico hasta de 4 A; la dimensión crítica molecular se define como el diámetro del cilindro más pequeño en el que se acomodaría un modelo de la molécula construido empleando radios de Van der Waals y ángulos y longitudes de enlace. Cuando un tercio de los iones Na^+ son reemplazados por iones Ca^{2+} , la zeolita A es capaz de absorber moléculas con un diámetro crítico hasta de aproximadamente 5 A (7). Un mayor reemplazamiento de iones Na^+ por iones Ca^{2+} aumenta ligeramente el volumen del poro de la zeolita pero no su tamaño (6). Lo anterior se explica considerando que los primeros iones Na^+ que se intercambian son del tipo II y, al reemplazar cuatro de ellos por dos iones Ca^{2+} , el poro de ocho átomos de oxígeno queda más libre. Dada la colocación de los iones Na^+ restantes, al reemplazarlos el tamaño del poro no aumenta su tamaño, sino solamente su volumen.

La zeolita en su forma Ca^{2+} se conoce como "zeolita 5 A" o "malla molecular 5 A".

Para explicar el hecho de que ésta zeolita sea capaz de absorber moléculas con un diámetro crítico hasta de aproximadamente 5 A, pese a que el diámetro del poro aceptado con base en estudios de rayos X es de 4.2 A (6), se ha planteado por una parte, el que al aumentar la temperatura aumente la vibración de los átomos de oxígeno y ésto haga que se abra el poro. Por otro lado Kington y Lainq (8) sugieren que el uso del diámetro cinético da una mejor aproximación en cuanto a la

predicción de las moléculas que determinada zeolita es capaz de absorber. El diámetro cinético o de colisión se calcula en base a constantes características de la molécula. Estas constantes están determinadas por los segundos coeficientes viriales.

1.3. Absorción de los hidrocarburos en las mallas moleculares.

En cuanto al empleo de las mallas moleculares, en especial la 5 A para la purificación y/o análisis de las n-parafinas, en la literatura se encuentran las siguientes citas:

En 1956, D.W. Breck et al (7) informaron el haber sintetizado la zeolita A, una zeolita no natural que en su forma CaA es capaz de absorber a los hidrocarburos lineales pero no a los ramificados, ya que su diámetro de poro es de aproximadamente 5 A.

W. P. Ballard (15), en 1957, obtuvo una patente para la desorción de las n-parafinas de la malla molecular 5 A mediante el flujo de un hidrocarburo de bajo Peso Molecular a través de la malla.

Este mismo año, R. D. Shwartz y D. J. Brasseux (16) informaron haber determinado el contenido de n-parafinas en destilados de petróleo libres de oleofinas, absorbiendo a las pri

meras en malla molecular 5 A y midiendo el índice de refracción del destilado antes y después de la absorción.

Kurt H. Nelson (17) usó la malla molecular 5 A para la determinación de n-parafinas y n-oleofinas en destilados de petróleo; el contenido de estas especies se calculó mediante la diferencia en peso que presentaba la malla molecular antes y después de la absorción.

En 1958, Nathaniel Breener (18) mostró que al hacer pasar por una columna de cromatografía de gases, (a la cual se le colocó una precolumna de malla molecular 5 A), una mezcla de hidrocarburos aromáticos, parafinas ramificadas y lineales, estas últimas fueron absorbidas selectivamente.

Este mismo año, B.T. Whitman (19) empleó un cromatógrafo de gases, en el cual se colocó antes de la columna principal una precolumna empacada con malla molecular 5 A para el análisis de las n-parafinas de 7 a 15 átomos de carbono, que estuvieran presentes en una querosina. La determinación se efectuó comparando los cromatogramas obtenidos con y sin precolumna.

En 1959, Robert M. Milton (20) obtuvo la patente para la síntesis de la zeolita 5 A. Esta se prepara calentando, a 100°C una mezcla acuosa de Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 o NaOH , Na_2SiO_3 y

NaAlO_2 por espacio de 15 minutos a 90 horas. El producto cristalino obtenido de esta forma se filtra y se activa a 350°C .

Este mismo año, Matthew S. Norris y John G. O'connor (21) describieron la separación de la porción parafínica de una nafta en parafinas normales, ramificadas y cíclicas. Ellos colocaron la nafta en una columna empacada con malla molecular; las parafinas ramificadas y las cicloparafinas se eluyeron con isopentano y más tarde fueron separadas mediante el empleo de una columna empacada con sílica gel. Las parafinas normales se eluyeron, hasta un 85% aproximadamente, con n-pentano, el cual fue evaporado posteriormente.

N. Brenner, en 1960 (22), mostró que, a 100°C , en una columna empacada con malla molecular 5 A pasaron prácticamente sin retenerse las siguientes clases de compuestos: isoparafinas, hidrocarburos aromáticos, cicloparafinas, isocoleofinas, esterés hidrocarburos halogenados y éteres, así como CO , O_2 , N_2 , gases nobles, CH_4 , nitrometano, CS_2 , sulfuro de dimetilo y tiofeno. En estas mismas condiciones se absorbieron cuantitativamente las n-parafinas (excepto el metano), las n-oleofinas, los n-alcoholes los aldehídos y ácidos lineales.

Este mismo año, I.S. Etre y N. Brenner (23) publicaron que al hacer pasar una mezcla de acetona y propionaldehído por una columna de malla molecular 5 A, aunque lo esperado -

era que se retuviera el propionaldehído y que la acetona no se absorbiera en ninguna proporción, observaron que una parte de la acetona si era retenida. Ellos atribuyeron este hecho a que la malla molecular cataliza la condensación de la acetona con el propionaldehído y da lugar a la formación de un compuesto capaz de absorberse. Por esta razón recomiendan tener precaución al trabajar con compuestos que contengan al grupo carbonilo.

John G. O'Connor y Matthew S. Norris (24) describieron un método para la determinación de hidrocarburos normales en destilados de petróleo con intervalos de ebullición entre 100 y 650°F con una exactitud de 0.8%. La técnica consiste en hacer pasar la muestra previamente pesada por una columna empacada con malla molecular 5 A, eluir las sustancias no absorbidas con isopentano y remover el exceso de éste por evaporación; por el aumento en el peso de la malla molecular puede calcularse el contenido de n-parafinas. Los autores describieron también el procedimiento para desorber las n-parafinas absorbidas con n-pentano.

Robert Roman Jr., 1961 (25), describió un método para la identificación del grupo al que pertenecen los diversos hidrocarburos que consiste en colocar, dentro del mismo cromatógrafo de gases, diversas precolumnas en las que se quedan absorbidos o reaccionan ciertos tipos de hidrocarburos; en esta

forma es posible clasificarlos como n-oleofinas, iso-oleofinas, n-parafinas, isoparafinas, naftenos o aromáticos.

Este mismo año, F. T. Eggersten y Sigurd Groennings - (26) informaron haber determinado pequeñas cantidades de n-pa rafinas en destilados ligeros de petróleo, empleando la absorción de éstas en mallas moleculares y la cromatografía de gases. La muestra se inyecta en el cromatógrafo y se hace pasar previamente por una precolumna y posteriormente por la columna principal; de esta manera se determinan las iso y cicloparafinas. Después se invierte el flujo de gas acarreador y aumentando la temperatura se logra la desorción de las n-parafinas, lo que permite su determinación.

V. S. Vinogradova et al (27), en 1962, estudiaron la absorción de algunas series de hidrocarburos en condiciones estáticas y dinámicas para la evaluación de la actividad de zeolitas preparadas en el laboratorio y recomendaron el empleo de una mezcla de isoalcanos con n-alcanos de 4 o 5 átomos de carbono para la evaluación de la actividad de las zeolitas CaA.

Esso Research and Engineering (28) informó el haber empleado la malla molecular 5 A para la purificación de propileno. Al hacer pasar éste por un lecho que contenía a la malla molecular quedaron absorbidas las n-parafinas con 6 o 7 átomos de carbono.

En 1963, Roger T.S. Mowll (29) obtuvo una patente para la separación de n-hidrocarburos a partir de fracciones de petróleo. Los n-hidrocarburos obtenidos, al trabajar con una columna de malla molecular, a 300°C y 150 lb/in², contenían entre 6 y 12 átomos de carbono.

V.S. Aliev et al (30) publicaron haber empleado la malla molecular para mejorar las propiedades de las gasolinas y aumentar el número de octano.

Farbenfabriken Bayer A. (31) obtuvo una patente para el empleo de la malla molecular 5 A en la obtención de n-parafinas puras a partir de aceites minerales con puntos de ebullición elevados.

Ya V. Mirskii (32) desarrolló un método para la extracción selectiva de n-parafinas de una mezcla de hidrocarburos. Mencionó que las mallas moleculares con una relación 1.9 ± 0.1 SiO₂·Al₂O₃ son poderosos absorbentes de n-parafinas, aún a temperaturas por encima de su punto de ebullición.

Este mismo año Roger T. L. Mowll (33) obtuvo una patente para separación de n-parafinas con 10 a 20 átomos de carbono. En este trabajo empleó columnas empacadas con malla molecular 5 A, a una temperatura de 320°C y a una presión de 50 lb/in².

En 1962, P.A. Shenck y E. Eisma (34) describieron un método para la determinación de n-alcanos con 10 a 20 átomos de carbono empleando dos detectores de conductividad térmica, uno anterior y otro posterior a una columna que contenía malla molecular 5 A; de esta forma con una sola inyección pudieron determinar la cantidad de n-alcanos en la muestra problema. - Encontraron que una pequeña cantidad ($\ll 1$ mg) de isoalcanos también se retenía en la malla molecular.

Este mismo año, D. Kendall Albert (35) describió un método para la determinación de n-parafinas con 5 a 11 átomos de carbono de las clases de hidrocarburos aromáticos presentes en una gasolina; (oleofinas, isoparafinas y n-parafinas) para esto emplea malla molecular 5 A y una fase líquida llamada N, N-bis (2-cianoetil) formamida.

L.N. Kvitkovskii (36), 1964, publicó un estudio de las isobaras de absorción de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_4H_{10} en malla molecular 5 A; encontró una marcada histéresis en las isobaras de absorción y desorción de los tres últimos, mientras que para el primero ambas isobaras fueron idénticas. Kvitkovskii atribuyó este hecho a las dimensiones de las moléculas en cuestión.

G.G. Azhumov (39) describió una técnica para la separación de n-alcanos de fracciones de petróleo empleando zeolitas con tamaños de poro de 5 a 11.4 A.

Clive L. Hicks y Roger T.L. Mowll (40) mencionaron que la eficiencia de la separación de las n-parafinas aumenta al - aumentar el tiempo de contacto de éstas con la malla molecular.

Wayne J. Faust et al (41) obtuvieron una patente para - la aplicación de la vibración ultrasónica en la absorción y desorción de las n-parafinas en malla molecular 5A. Ellos observaron que al aplicar una vibración de este tipo a la columna, la velocidad de sorción de n-hexano, en una mezcla de éste con 2,3-dimetil butano, aumentó en un 15%.

Alan A. Yeo y Clive L. Hicks (42) propusieron el empleo de una precolumna para prevenir la pérdida de eficiencia, de la columna principal, (ambas empacadas con malla molecular 5 A) debida al acumulamiento de n-parafinas de alto Peso Molecular.

Esso Reseash and EGINEERING Co. (43) obtuvo una patente para la separación de n-parafinas de una mezcla de hidrocarburos. La técnica consiste en absorber a las n-parafinas, a - temperaturas bajas y presiones entre 2 y 10 kg/cm² en malla molecular, y desorbelas a temperaturas elevadas y presiones muy reducidas.

Brithish Petroleum Co. (44) obtuvo una patente para la separación de n-parafinas de 9 a 20 átomos de carbono, en una mezcla de éstas con iso y cicloparafinas, empleando malla molele

cular como absorbente a una presión de 9.1 kg/cm^2 y desorbiendo las n-parafinas por reducción de la presión.

En 1965, R. C. Tunescu et al (45), publicaron que mediante la absorción de las n-parafinas de una gasolina, con malla molecular 5 A, lograron aumentar al contenido aromático de 54.1 a 65.7% y la clasificación de octano en 5 o 6 unidades.

Este mismo año, William W. Sanders (46) obtuvo una patente por el empleo de un hidrocarburo lineal de bajo peso molecular (butano, por ejemplo) como alimentador y fluido de desorción en un lecho de malla molecular.

British Petroleum Co. (47) obtuvo una patente para la obtención de n-parafinas (97 % de pureza) a partir de una kerosina hidrofinada que originalmente contenía 22 % de n-alcanos. Emplearon malla molecular 5 A a 380°C y 1.75 atm para su desorción.

En 1966, J. V. Brunnock (48), describió un método para determinar la distribución de las n-parafinas en destilados pesados de petróleo crudo. El método consiste en desgrasar los destilados y hacerlos refluja en benceno con malla molecular 5 A; las n-parafinas quedan absorbidas en ésta y se recuperan al destruirla con ácido fluorhídrico; posteriormente las n-parafinas se analizan por cromatografía de gases.

Marian Jaworski (49) publicó un método para la determinación de isoparafinas en n-parafinas, absorbiendo estas últimas en malla molecular y determinando las primeras crioscópicamente.

La Union Carbide Corp. (50) obtuvo una patente para el proceso cíclico de absorción y desorción de n-alcanos de una kerosina; en el proceso de absorción se empleó malla molecular 5 A y la desorción se llevó a cabo utilizando hexano. Se menciona que el uso de hexano como fluido de desorción evita la necesidad de aumentar la temperatura o reducir la presión, con el consecuente aumento de la vida activa de la malla molecular.

William F. Avery (51) describió una técnica para la separación de las n-parafinas de una mezcla de hidrocarburos, haciéndolos pasar por un lecho de malla molecular a una presión elevada. Las n-parafinas se desorben depresionando el lecho.

A. V. Kisely (52) dió ejemplo de la separación de n-parafinas de elevado peso molecular de parafinas ramificadas y aromáticas mediante el uso de malla molecular CaA, pues estos dos últimos no pueden absorberse dentro de los poros de la malla y sólo se adsorben en su superficie externa; para estas sustancias la malla se comporta como un adsorbente específico no poroso.

G.g. Blytas y D.L. Peterson, 1967 (53), publicaron un

método para la determinación de las n-parafinas en fracciones de kerosina. Para ello emplearon un cromatógrafo de gases acondicionado para que una vez absorbidas las n-parafinas en una columna de malla molecular, las parafinas ramificadas pudieran detectarse como CO_2 , al invertir el flujo de gas acarreador y aumentar la temperatura de la columna de malla molecular se desorben las n-parafinas, que pasan a través de una columna cromatográfica mantenida en un baño de hielo y después por un detector de conductividad térmica; en esta forma pudieron identificar y cuantificar individualmente a las n-parafinas.

Este mismo año, H. S. Knight (54) describió un método para el análisis de n-parafinas en kerosina. El método consistía en absorber éstas en malla molecular 5 A, lavarla y destruirla con ácido fluorhídrico; las n-parafinas libres se analizaron por cromatografía de gases.

Gunter Epper, 1968 (55), describió el empleo de una columna de cromatografía de gases empacada con malla molecular - 10 X, a una temperatura tal que en vez de absorber a las n-parafinas solamente las retardaba y los otros tipos de parafinas salían con el frente del gas acarreador.

N.V. Chen y S.J. Lucki (56), 1970, describieron dos métodos para la absorción y cuantificación de las n-parafinas en gases de petróleo con puntos de ebullición hasta de 900°F . En

ambos métodos se emplea malla molecular 5 A como absorbente y varios disolventes para la recuperación del gas de petróleo de parafinado. Los disolventes se evaporan y la cantidad de n-parafinas se calcula por la variación en peso del gas de petróleo.

I. S. Balinski et al (57) estudiaron la dinámica de absorción de las n-parafinas de una gasolina en zeolitas sintéticas CaA por medio de curvas de rendimiento.

G. I. Fedorov (58) saturó con n-heptano el gas acarreador que hacia pasar a través de una columna de cromatografía de gases y calculó la capacidad de saturación de ésta midiendo el tiempo que tardaba el n-heptano en dar señal en el detector.

N.G. McTaggart et al (59) desarrollaron métodos de cromatografía gas-sólido, para el análisis de mezclas de hidrocarburos, basados en el empleo de mallas moleculares 13 X y 5 A.

R. N. Nigam y Rijhwani Moolchandra, 1971 (60), describieron un método rápido para el análisis de n-heptano ASTM. El método se basa en colocar en un cromatógrafo de gases, una precolumna de malla molecular 5 A de tal forma que se pueda inyectar la muestra para que pase o no a través de la precolumna; al comparar los cromatogramas obtenidos con y sin precolumna es

posible identificar y cuantificar parafinas aromáticas, ciclo parafinas, isoparafinas así como n-parafinas diferentes al n-heptano.

V. I. Nazarov et al (61) propusieron un método para el cálculo de la cinética de absorción de n-alcanos por zeolitas granuladas; el método toma en consideración el volumen interno de los poros y el de los cristales de zeolita.

Djardja Deur-Sifter et al, 1972 (62), describieron un método para la separación, por cromatografía de gases, de hidrocarburos lineales con puntos de ebullición entre 100 y 200°C. Emplearon una precolumna de malla molecular 5 A, la cual absorbió tanto a las n-parafinas como a las n-oleofinas y dejó pasar a los hidrocarburos aromáticos.

D. F. Folmer (63) publicó el haber empleado la cromatografía de gases diferencial para la determinación de n-parafinas en una kerosina. Las n-parafinas se remueven con malla molecular Linde y el cromatógrafo de gases se encuentra arreglado de tal forma que sólo se detectan las n-parafinas.

A.I. Afanas'ev et al, 1974 (64), describieron un método basado en cromatografía de gas-absorción de alta temperatura para la determinación del contenido total de n-parafinas en diesel. Emplearon una columna de malla molecular 5 A a -

temperaturas entre 400 y 500°C; en estas condiciones sólo las n-parafinas fueron retenidas.

Nand Sachchida et al (65) desarrollaron una técnica para el análisis de mezclas de O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 e hidrocarburos ligeros empleando dos columnas, una de Porapak Q y otra de malla molecular.

V.S. Fadeev (66) determinó la cantidad total de impurezas en parafinas líquidas mediante cromatografía de gases en malla molecular 5 A y con una sensibilidad absoluta de 0,1%.

A.M. Kuliev et al (67) describieron un método para el aislamiento y la separación de n-parafinas con 5 a 8 átomos de carbono empleando zeolita 5 A como absorbente. Obtuvieron n-parafinas con una pureza de 93 a 97 %.

Hans Heinrich Reif et al, 1975 (68), obtuvieron una patente para la regeneración de zeolitas; éstas se tratan con soluciones salinas acuosas de $MgCl_2$ y $MgSO_4$, NH_3 acuoso, Me_2NH o H_2 húmedos o NH_3 gaseoso, y posteriormente se calientan a 500°C aproximadamente.

Amal H. Hanna et al (69) separaron las n-parafinas de un destilado de cera y determinaron su distribución mediante su absorción en una zeolita y su posterior análisis por cromatografía de gases.

Krytyna Niedzielska (70) describió una técnica para la microdeterminación de hidrocarburos normales en hidrocarburos ramificados. Los hidrocarburos normales fueron absorbidos en mallas moleculares 5 A, y fueron desorbidos aplicando nitrógeno como gas acarreador. El análisis se realizó por cromatografía de gases.

M. Long et al, 1976 (71), publicaron métodos basados - en la absorción selectiva de hidrocarburos de cadena lineal con 9 a 20 átomos de carbono en malla molecular 5 A para las determinaciones cuantitativas de pequeñas cantidades de compuestos no lineales en extractos de n-parafinas, n-parafinas en kerosina y gas de petróleo y n-alcoholes en oxo-alcoholes primarios.

M. I. Azimova et al (72) determinaron los calores de absorción de n-alcanos con 5 a 11 átomos de carbono en zeolita CaA.

Friedrich Wolf et al (73) estudiaron los parámetros de retención de oleofinas y parafinas en cromatografía gas-líquido empleando zeolitas A y X recubiertas de ftalato de dioctilo, β, β' -oxidipropionitrilo y aceite de parafina como fases estacionarias. Encontraron que los parámetros de retención dependen de la estructura superficial de la zeolita.

M.I. Azimova et al (74) emplearon zeolita CaA para ab sorber selectivamente n-alcanos con 6 a 11 átomos de carbono - de mezclas multicomponentes; los n-alcanos se analizaron croma tografía de gases después de su desorción.

Paul Rolniak et al (75), mediante la determinación de la absorción diferencial y absoluta de CH_4 en zeolita 5 A a va rias presiones y temperaturas, mostraron que la fase absorbida se comporta como un gas áltamente comprimido.

En 1977, J. Kaerger, (76) estudió el efecto del tamaño del cristal absorbente en la absorción de n-alcanos en zeolitas NaCaA. Por las diferencias encontradas en los coeficientes de difusión calculados y reales, Kaerger dedujo la presen cia de una barrera de difusión en la superficie del cristal.

T. G. Andrnikashvili et al, 1979 (77), estudiaron mediante cromatografía de gases, las propiedades de absorción - de hidrocarburos de zeolitas NaX y CaA depositadas en soportes sólidos.

Wilhelm Ecking et al (78) determinaron isoalcanos (co mo grupo) en alcanos con 10 a 20 átomos de carbono por croma tografía en columna, para esto se empacaba la columna con ma lla molecular 5 A y se empleaba CO_2 supercrítico como eluyen te.

G. Eppert et al (79) informaron de la determinación de n-alcanos con 20 o menos átomos de carbono en concentraciones de 0.1 a 99.9 % (en mol) por cromatografía de gases en malla molecular 5 A. Informaron haber observado algo de craking en las condiciones empleadas y no detectaron isoparafinas.

Mousa J. Ijam et al (80) aislaron e identificaron las n-parafinas de una kerosina pesada de Kuwait empleando malla molecular 5 A.

Hans Jochim Polster et al (81) separaron n-alcanos con 9 a 20 átomos de carbono por cromatografía de gases en una columna de malla molecular 5 A. Usaron, como fase móvil, CO_2 su percrítico a una presión de 10 MPa y a una temperatura de 140°C . Observaron una relación lineal entre el largo de la cadena del n-alcano y el primer momento de la curva de elución.

R. Faraci et al, 1981 (82), describieron un método para la determinación, por cromatografía de gases, de hidrocarburos saturados no lineales en un refinado de n-parafinas con puntos de ebullición comprendidos entre 230 y 350°C . Para lograrlo, emplearon una columna empacada con malla molecular 5 A, que previamente había sido sometida a silanización, al ser tratada con una solución al 2 % de dimetildiclorosilano en CCl_4 . La concentración de parafinas no lineales la calcularon a partir de una curva de calibración construida con estándares

de parafinas no lineales.

1.4. Otros métodos para la purificación de n-hidrocarburos.

Otro de los métodos empleados para la separación de las n-parafinas consiste en formar "aductos" de éstas con urea.

En 1939, Bengen (9) descubrió que la urea era capaz de formar complejos cristalinos con compuestos orgánicos de cadena lineal que tuvieran 6 o más átomos de carbono.

A 25°C el n-alcano más pequeño que forma complejos con urea es el n-hexano. Existen datos de complejos formados con n-alcanos de hasta 50 átomos de carbono; los más estables y de más fácil formación son los de cadena más larga.

En general la estabilidad del complejo varía en forma inversa con la presión de vapor del compuesto incluido.

Otros compuestos capaces de formar complejos con la urea son, además de las n-parafinas, las cetonas, los ácidos orgánicos, los esterés, las oleofinas y los haluros de alquilo - entre otros.

Aunque todos los aductos tienen el punto de fusión de

la urea (137°C), se puede definir una temperatura de disociación que es reproducible para cada aducto. Esta corresponde a la temperatura inicial de descomposición del complejo y se nota a la vista porque los cristales, antes transparentes, se vuelven lechosos (10).

Contrariamente a lo que se pensaba en un principio, algunos compuestos de cadena ramificada y aún aquellos con estructura cíclica pueden formar complejos con urea si poseen una cadena lineal suficientemente larga y si la ramificación o ciclo no son muy grandes. Además se ha observado que aún compuestos como el 3-metil heptano son capaces de formar aductos cuando están en presencia de compuestos lineales (10).

W.J. Zimerschied et al (11) consideran a los aductos de urea como combinaciones químicas salinas en las que se involucran las propiedades débilmente básicas de la urea y las propiedades débilmente ácidas de los compuestos lineales.

Por estudios de rayos X se ha visto que los cristales de los aductos de urea son hexagonales mientras que los cristales de urea sola son tetragonales. Al formar el aducto, las moléculas de urea se acomodan en una celda unitaria de manera helicoidal para formar un canal deformado, dentro del cual permanece la cadena lineal de la molécula orgánica, unida a las moléculas de urea por fuerzas de Van der Waals, fuerzas de dis-

persión London o atracciones electrostáticas inducidas.

El canal formado por las moléculas de urea es de aproximadamente 6 Å en su parte ancha y de 5 Å en su parte más angosta; es por esto que los hidrocarburos lineales con secciones transversales de 4.1 Å forman fácilmente los complejos.

Separación de compuestos de cadena lineal. El aislamiento de compuestos que forman aductos con urea se lleva a cabo haciéndolos reaccionar con la urea, separando los aductos mediante filtración y destruyendo estos últimos posteriormente.

La reacción consiste básicamente en poner en contacto la urea con el compuesto lineal a una temperatura entre 0 y -25°C; la urea puede encontrarse en estado sólido o en solución saturada, ya sea alcohólica o acuosa. Cuando los compuestos a formar aductos se encuentran en mezclas, es preferible usar la urea en solución ya que hay sustancias que pueden inhibir la formación de los complejos cuando la urea se encuentra en estado sólido.

Dependiendo de la estabilidad del aducto formado, esta puede filtrarse al vacío y lavarse con algún solvente y en algunos casos recristalizarse.

Para la destrucción del complejo y recuperación del -

compuesto lineal puede emplearse temperatura, con lo que este último se evaporará. También puede emplearse un disolvente orgánico en el que sólo se disuelva el compuesto lineal, pero este procedimiento es lento; por último puede emplearse agua en la que el aducto se descompone al disolverse la urea. El compuesto lineal se recupera por extracción y puede determinarse por cromatografía de gases (12).

Empleo de microorganismos (13-14).

Hay microorganismos que degradan exclusivamente a las n-parafinas y pueden emplearse para determinar el contenido total de éstas. Así una porción de la muestra a analizar se pone a incubar con estos microorganismos y posteriormente se extraen los hidrocarburos que no han sido degradados. Tratando esta mezcla, y una mezcla sin degradar, por cromatografía de gases, puede determinarse el contenido total de n-parafinas por la simple comparación de ambos cromatogramas.

1.5. Objetivo del presente trabajo.

Este trabajo tiene como finalidad la implementación de una técnica rápida y sencilla para la determinación de isoparafinas en n-parafinas mediante el empleo de la cromatografía de gases. Es frecuente encontrar isoparafinas como impurezas de n-parafinas debido a la semejanza en sus propiedades físicas y,

como se mencionó anteriormente, cuando se pretende halogenar a una n-parafina que contiene como impurezas isoparafinas o alguna otra parafina ramificada, la reacción no puede ser controlada adecuadamente.

1.6. Generalidades sobre cromatografía de gases (83-84).

La cromatografía es un método físico de separación basado en las diferencias que presentan los componentes de una mezcla al interaccionar entre dos fases, una móvil y una estacionaria. En el caso de la cromatografía gas-líquido (CGL), la fase móvil la constituye un gas y la estacionaria una película delgada de un líquido de alto punto de ebullición que recubre a un sólido inerte, el cual funciona como soporte. Cuando la fase estacionaria está constituida únicamente por un sólido, se habla entonces de cromatografía gas-sólido (CGS).

En la separación de los componentes de una mezcla intervienen tanto las diferencias en las presiones de vapor de sus componentes como las constantes de reparto en la fase estacionaria elegida.

La instrumentación básica en la cromatografía de gases está constituida por: un cilindro en el que se guarda, a presión, el gas portador o fase móvil; un sistema de regulación

de presión y flujo que permite controlar la salida de este gas hacia el cromatógrafo de gases; un inyector, el cual permite la entrada de la muestra a la columna y la vaporiza; una columna colocada dentro de un horno de temperatura regulada, en la que se realiza la separación cromatográfica; un detector, sensible a los componentes de la mezcla, capaz de transformar las concentraciones de éstos en señales eléctricas; un graficador que convierte estas señales eléctricas en un informe gráfico llamado cromatograma. Aunque no es indispensable, la salida del detector puede conectarse a un sistema de integración; entre estos existen, desde los más sencillos, que sólo proporcionan el área bajo el pico cromatográfico, hasta las pequeñas computadoras.

En el cromatograma cada pico representa por lo menos un componente de la mezcla y el área bajo la curva es proporcional a su concentración. Como la velocidad de la carta en el graficador es constante, la posición de cada pico en el cromatograma puede asociarse al tiempo que tardó en eluir de la columna. A este tiempo se le conoce como tiempo de retención y es característico de cada compuesto a las condiciones de operación.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 2.1. Material y reactivos.
- 2.2. Purificación de los estándares empleados.
- 2.3. Análisis de los estándares empleados.
- 2.4. Obtención de las condiciones óptimas para empleo de malla molecular.
- 2.5. Empleo de dos columnas simultáneamente.

2.1. Material y reactivos.

Cromatógrafo de gases Varian (Modelo 1400) con detector de ionización de llama de hidrógeno.

Cromatógrafo de gases Perkin Elmer (Modelo Sigma 2 B) con dos detectores de ionización de llama de hidrógeno.

Graficador Varian

Integrador Hewlett Packard (Modelo 3390 A)

Integrador Spectra Physics (Modelo SP4100)

Columnas de cobre de 0.635 cm de diámetro.

Columnas de acero inoxidable de 0.317 y 0.635 cm de diámetro.

Balanza analítica.

Parrilla con agitación magnética.

Mufla.

Vasos de precipitados de diferentes tamaños.

Pipetas volumétricas y graduadas de diferentes tamaños.

Microjeringas Hamilton de 10 y 50 ul.

Matraces kitasato Embudo büchner.

Soportes universales.

Cinta de calentamiento.

Malla molecular 5 A Linde 80/100.

Apiezon L al 5 % en Chromosorb WHP 80/100.

Acido nítrico (reactivo analítico).

Metanol (reactivo analítico).

Acetona (reactivo analítico).

Tolueno (reactivo analítico).

n-Hexano (reactivo analítico).

Estadares de n-alcanos de Polyscience Corp.

n-Hexadecano de K & K Laboratories, Inc.

2-Metil Tetradecano.

Cilindros con aire, hidrógeno y nitrógeno empleando como gas -
acarreador.

Sil Preparation de Applied Science Lab Inc.

2.2. Purificación de los estadares empleados.

Se empleó el método de la formación de aductos con -
urea (85-86); con este fin se prepararon 15 ml de una solución
saturada de urea en metanol, la n-parafina se agregó gota a -
gota con agitación hasta que se formó una capa aceitosa de ex
ceso de ésta, y la agitación se continuó por 35 minutos. El -
sólido formado se filtró al vacío, se lavó con 15 ml de n-hexa
no y se dejó secar con corriente de aire; una vez seco, se re
disolvió en 30 ml de agua destilada y la n-parafina libre se
extrajo con dos porciones de 10 ml de éter. La capa etérea se
secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó en el rotavapor.

2.3. Análisis de los estadares empleados.

Los estándares de n-alcanos y el estandar de 2-metil-
tetradecano se analizaron mediante CGL con las siguientes con-
diciones:

i) Columna de acero inoxidable de 3.175 X 850 mm empa_{ca}da con Apiezon L al 5 % en Chromosorb WHP 80/100, temperatura de la columna 150°C, temperatura del inyector 180°C, - temperatura del detector 180°C, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 30 ml/min.

ii) Columna de acero inoxidable de 3.175 X 1810 mm em_{pa}cada con Apiezon L al 5 % en Chromosorb WHP 80/100, temperatura de la columna 200°C, temperatura del inyector 215°C, temperatura del detector 215°C, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 30 ml/min.

iii) Columna de acero inoxidable de 3.175 X 1810 mm em_{pa}cada con Apiezon L al 5% en Chromosorb WHP 80/100, temperatura de la columna 175°C, temperatura del inyector 210°C, temperatura del detector 350°C, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 20 ml/min.

2.4. Obtención de las condiciones óptimas para el em_{pl}eo de la malla molecular.

A continuación se enumeran los procedimientos seguidos con el fin de obtener las condiciones en que la malla molecular retuviera a las n-parafinas y no así a las isoparafinas.

i) Preparación de las columnas.

Columnas de Cobre. Estas columnas se lavaron con tolueno y se dejaron secar con corriente de aire. Posteriormente, fueron tratadas con HNO_3 al 10 % y se enjuagaron con abundante agua destilada. Finalmente se les hizo un lavado con acetona y se dejaron secar con corriente de nitrógeno.

Columnas de acero inoxidable. A estas columnas se les hizo un lavado con tolueno, otro con acetona y se dejaron secar con corriente de aire.

ii) Experimento I. Una columna de cobre de 6.35 X 300 mm se empacó con malla molecular 5 A y se dejó por 24 hs. a -350°C con corriente de nitrógeno.

En esta columna se inyectaron porciones de 0.3 ul de n-pentadecano y de 2-metil tetradecano con las siguientes condiciones cromatográficas: temperatura de la columna 350°C , - temperatura del inyector 220°C , temperatura del detector 350°C , flujo del gas acarreador (nitrógeno) 30 ml/min.

iii) Experimento II. Una columna de cobre de 6.350 X 300 mm se empacó con malla molecular 5 A, se dejó 2 hs. a 400°C y 24 hs. a 350°C con corriente de nitrógeno.

En esta columna se inyectaron porciones de 0.3 ul de n-hexadecano purificado (ver inciso 2.2.), de 2-metil tetradecano y de una mezcla 1:100 de 2-metil tetradecano en n-penta-

decano.

Variación de la temperatura de la columna. Porciones de 0.3 ul de una mezcla 1:100 de 2-metil tetradecano en n-pentadecano se inyectaron repetidas veces empleando las condiciones siguientes: temperatura de la columna 300, 330, 340 y 350°C, temperatura del inyector 250°C, temperatura del detector 390°C, flujo del gas acarreador 20 ml/min.

Saturación de la malla molecular. Se inyectó n-hexadecano purificado (ver inciso 2.2.) en porciones de 0.3 ul, - hasta que se obtuvo su correspondiente señal cromatográfica. Las condiciones cromatográficas empleadas fueron: temperatura de la columna 350°C, temperatura del inyector 250°C, temperatura del detector 390°C, Atenuación 1×10^{-10} A, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 20 ml/min.

iv) Experimento III. Una columna de acero inoxidable de 6.350 X 1200 mm se empacó con malla molecular 5 A, se dejó 2 hs. a 400°C y 24 hs a 350°C con corriente de nitrógeno.

Curva de calibración. Se inyectaron porciones de 0.3 ul de mezclas de 2-metil tetradecano en n-hexadecano purificado, cuyas concentraciones oscilaban entre 0.98 y 11.54 % en peso, empleando las siguientes condiciones cromatográficas: - temperatura de la columna 350°C, temperatura del inyector 250°C,

temperatura del detector 390°C, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 20 ml/min.

Límite de n-alcanos retenidos. Se inyectaron n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano y n-hexadecano en porciones de 0.3 ul.

Variación del flujo de gas acarreador. Se inyectaron porciones de 0.3 ul de n-undecano y de una solución de 2-metil tetradecano en n-pentadecano al 0.98 % en peso con las siguientes condiciones: temperatura de la columna 350°C, temperatura del inyector 250°C, temperatura del detector 390°C, flujo del gas acarreador (nitrógeno) 20, 10 y 3 ml/min.

V) Una columna de acero inoxidable de 6.350 X 300 mm se empacó con malla molecular activada por 4 hs a 400°C.

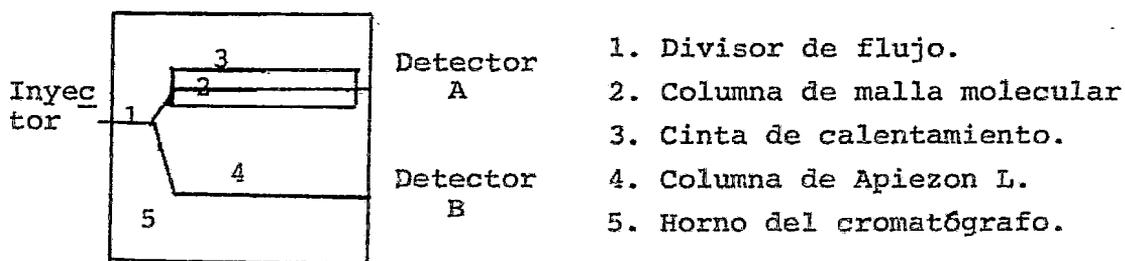
Ya empacada la malla molecular se sometió a silanización. Con este fin se preparó una mezcla 1:9 de sil prep* en CCl₄. Dicha mezcla se inyectó en diversas porciones de 50 ul, dejando con intervalos de 30 seg. entre una y otra inyección hasta completar 500 ul. Las condiciones empleadas fueron: temperatura de la columna 250°C, temperatura del inyector 200°C, detector desconectado, flujo del gas acarreador 40 ml/min. La columna se dejó a la temperatura anterior pero con un flujo de 30 ml/min por 72 hs.

*El sil-prep es una mezcla de piridina, hexametildisilano y acetilacetil silano 9:3:1.

Curva de calibración. Se inyectaron, en porciones de 0.3 ul, mezclas de 2-metil tetradecano n-hexadecano purificado cuyas concentraciones oscilaban entre 0.25 y 4.57 % en peso. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura del detector 305°C, flujo del gas acarreador 20 ml/min.

2.5. Empleo de dos columnas simultáneamente.

Se montó un sistema como el que se muestra en la figura:



1. Divisor de flujo.
2. Columna de malla molecular
3. Cinta de calentamiento.
4. Columna de Apiezon L.
5. Horno del cromatógrafo.

Las características de las columnas de malla molecular y de Apiezon L se mencionaron en los incisos 2.4 iv y 2.3i respectivamente. La cinta de calentamiento, cuya temperatura se controló por medio de un reóstato, se calibró con la ayuda de un termopar hierro-constantano de tal forma que su temperatura fuera de 290°C.

Curva de calibración y determinación de la relación de

flujos. Se inyectaron repetidas veces porciones de 0.3 ul de soluciones de 2-metil tetradecano en n-hexadecano purificado con concentraciones de 0.50 a 2.12 % en peso. Las condiciones empleadas fueron: temperatura de la columna de malla molecular 290°C, temperatura del horno 185°C, temperatura del inyector 290°C, temperatura del detector 290°C.

Determinación del límite de n-alcanos para el cual es aplicable el método. Empleando las condiciones arriba mencionadas, se inyectaron muestras estándares de gas natural, n-hexano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano y n-tridecano.

Inyección de muestras de concentración desconocida. Algunas muestras de interés para la industria fueron inyectadas, en porciones de 0.3 ul, empleando las condiciones antes mencionadas. Por cada 4 ó 5 inyecciones de muestras problema, se inyectó un estándar.

RESULTADOS Y DISCUSION

- 3.1. Análisis de los estandares empleados.
- 3.2. Obtención de las condiciones óptimas
para el empleo de la malla molecular.
- 3.3. Empleo de dos columnas simultáneamente.

3.1. Análisis de los estándares empleados.

Con el fin de verificar su pureza, los estándares de n-parafinas se analizaron mediante CGL empleando las condiciones mencionadas en el inciso 2.3i. Se empleó Apiezon L como fase líquida ya que, dadas sus características de polaridad y temperatura máxima, resultaba la más adecuada para la separación de este tipo de sustancias. Sin embargo, no se logró la separación de las n-parafinas de sus respectivas isoparafinas.

Como la fase líquida era la adecuada, se procedió a aumentar el largo de la columna para lograr una mayor resolución. Con este aumento en la longitud de la columna (ver inciso 2.3 ii) se logró dicha separación.

En la figura 2 se muestran cromatogramas de n-pentadecano antes y después de su purificación empleando las condiciones mencionadas en el inciso 2.3 ii. Nótese la disminución que sufre el pico de isoparafina que eluye justo antes del n-pentadecano en el proceso de purificación.

3.2. Obtención de las condiciones óptimas para el empleo de la malla molecular.

i) Experimento 1. Se encontró que empleando estas condiciones (ver inciso 2.4 ii) las n-parafinas no eran retenidas

en su totalidad. Se procedió a activar a mayor temperatura la malla molecular como lo recomiendan algunos autores (71).

ii) Experimento 2. Con estas condiciones (ver inciso 2.4. iii) el n-hexadecano purificado prácticamente no daba señal cromatográfica a una atenuación de 1×10^{-10} A. En cambio, 0.3 ul de n-hexadecano dan una señal de 1/2 de la carta a una atenuación de 512×10^{-10} A, es decir, atenuando 512 veces más la señal cromatográfica. Si consideramos como señal detectable aquella de 1/30 de la carta (0.8 cm aproximadamente), a la atenuación de 1×10^{-10} correspondería a 19.5 pl, lo que representaría 0.006% del volumen inyectado (0.3 ul). Con ésto se aseguraba que las n-parafinas se estuvieran reteniendo.

Variación de la temperatura. A medida que la temperatura de la columna de malla molecular disminuía, el pico chromatográfico obtenido para el 2-metil tetradecano se ensanchaba y colcaba. En la figura 3 se muestran los cromatogramas de una mezcla de 2-metil tetradecano en n-pentadecano 1:100, obtenidos a diferentes temperaturas. Este ensanchamiento y coleo de los picos sugieren que hay retención del 2-metil tetradecano y que ésta aumenta al disminuir la temperatura.

Saturación de la malla molecular. Se encontró que para 4.69 g de malla molecular 5 A 80/100, con los cuales se empacó una columna de cobre, podían inyectarse hasta 27.3 ul de n-pen

tadecano; ésto da una capacidad de 4.4 mg de n-pentadecano por grano de malla molecular.

iii) Experimento 3. La columna de cobre se sustituyó por una de acero inoxidable ya que a las temperaturas empleadas el cobre se oxida y deforma con facilidad.

Curva de calibración. En la figura 4 se muestran las gráficas de % de 2-metil tetradecano en n-hexadecano vs área del pico cromatográfico. La no linealidad observada sólo puede explicarse suponiendo que el 2-metil tetradecano sufre adsorción, ya que las cantidades de muestra empleadas son muy pequeñas y entrarían dentro del intervalo lineal del detector. Otro hecho que apoya esta suposición es que en las curvas 1 a 3, que corresponden a muestras que fueron inyectadas en días sucesivos, se observa un aumento progresivo en el área del pico, que correspondería a una menor adsorción del 2-metil tetradecano al disminuir los sitios de adsorción de la malla molecular. En la curva 4 -para la cual se empleó una columna con malla molecular recién activada- las áreas de los picos son menores, lo que correspondería a una mayor retención del 2-metil tetradecano al haber más sitios de adsorción libres en la malla molecular.

Límite de n-alcenos retenidos. Al intentar encontrar el n-alceno más pequeño que era retenido se emplearon estándares

res con una pureza de 99.5% (no se contaba con estándares más puros); sin embargo, para el n-undecano se obtenía una señal cromatográfica, que al interpolarla en la curva del área del pico vs % de 2-metil tetradecano (ver figura 4.4) correspondía a una concentración de 7.5 %.

En un principio se pensó que dicha área correspondía a parte del n-undecano que no era retenido por la malla molecular y se procedió a disminuir el flujo del gas acarreador con el fin de que, al aumentar el tiempo de contacto de los n-alcanos con la malla molecular, el n-undecano se absorbiera en un 100% como lo sugieren Clive L. Hicks y Roger T. L. Mowll - (40); sin embargo, esto no ocurrió y aún a un flujo de gas por tador de 3 ml/min se obtuvo una señal considerable para el n-undecano.

Se pensó entonces que lo que estaba ocurriendo era que el 2-metil tetradecano no eluía en su totalidad, y al "leer" la concentración de una isoparafina con 11 átomos de carbono en la curva obtenida con 2 metil tetradecano, la concentración de ésta se estaba sobrevaluando.

Para confirmar esta observación se inyectaron tanto es tandar de n-undecano como las mezclas de 2-metil tetradecano en n-hexadecano en una columna empacada con Apiezon L al 5 % (ver inciso 2.3 iii); se emplearon las mismas condiciones de

flujo del gas portador y la temperatura del detector usadas - en el experimento 3. Se observó que efectivamente el área obtenida para las impurezas del n-undecano era similar al área obtenida cuando éste se inyectaba en la columna del experimento 3; y que el área para el 2-metil tetradecano al 0.98% en n-hexadecano en Apiezon L era aproximadamente 10 veces la obtenida en malla molecular.

Esto confirmaba que el 2-metil tetradecano se estaba adsorbiendo en la malla molecular. El hecho de que una cierta cantidad de isoparafinas sea retenida por la malla molecular 5 A, debido al fenómeno de adsorción, había sido descrito por algunos autores, entre otros, P. A. Shenk (34) y A. V. Kiselev (52).

iv) Experimento 4. La malla molecular se silanizó como lo recomienda R. Faraci (82) (ver inciso 2.4 v) con el fin de bloquear los sitios de adsorción no específica y así lograr la elución completa de las isoparafinas.

Curva de calibración. En la figura 5 se muestran las gráficas de \log de 2-metil tetradecano vs área y altura del pico cromatográfico. Para ambas se observa tendencia lineal, lo cual junto con el aumento en las áreas para el 2-metil tetradecano y la simetría en el pico cromatográfico obtenido -

emperec que se logró el propósito deseado. Se observa que en el caso de las alturas, los puntos se ajustan mejor a una recta que en el caso de las áreas; además la pendiente de la primera recta ajustada por mínimos cuadrados es mayor, correspondiendo a una mayor sensibilidad y corta al eje "x" en un valor menor, correspondiendo a una cantidad mínima detectable más pequeña. Sin embargo, si se emplea la altura para calcular la concentración de isoparafinas en muestras problema, se tendría poca exactitud, ya que éstas en general contienen isoparafinas con diferente número de átomos de carbono y dan picos más anchos que los obtenidos para el 2-metil tetradecano, por lo que es preferible emplear áreas.

3.3. Empleo de dos columnas simultáneamente.

A continuación se procedió a montar un sistema que permitiera, además de la separación de isoparafinas, que se eluirían en un sólo pico, la identificación y cuantificación de las n-parafinas individualmente. Aunado a esto el empleo simultáneo de las columnas de Apiezon L y de malla molecular - permitió controlar la variación en la inyección, disminuyendo así la varianza del análisis.

En la figura 6 se muestra un cromatograma obtenido mediante el empleo de este sistema. Nótese que el primer pico corresponde a las isoparafinas que eluyen de la columna de mg

lla molecular; el resto de los picos corresponden a las n-hex rafinas, las cuales se separan al eluir por la columna de Apiezon L.

Más adelante, en la figura 7 se muestra una gráfica de

$$\frac{A_{MM} \times 100}{A_{AL}} \quad \text{vs} \quad \% \text{ iC}_{15}$$

donde:

A_{MM} área total de los picos eluidos por la columna de malla molecular

A_{AL} área total de los picos eluidos por la columna de Apiezon L

$\% \text{ iC}_{15}$ porcentaje de 2-metil tetradecano en n-hexadecano.

Estas gráficas, así como los de la figura 5.2 muestran tendencia lineal, pero para éstas se obtienen coeficientes de correlación un poco mayores, lo cual es congruente con una menor varianza en el análisis.

i) Relación de flujos. En la figura 8 se muestra una gráfica de $\% \text{ de 2-metil tetradecano en n-hexadecano}$ vs relación de flujos. La relación de flujos, F, se calculó de la siguiente manera:

$$K = \frac{A_{100} \times 100}{A_{10} \times 10^3 \times 10^3}$$

Al calcular así la relación de flujos, y no medirlos a las salidas de las columnas, evitó el tener que demostrar éstas para cada medición y permitió comprobar esta relación con cada inyección de estándar.

En la tabla 1 se muestran los valores de la K promedio y su correspondiente desviación estandar, obtenidas para 11 - diferentes días.

En la figura 8 se observa que hay gran variabilidad en los valores de K para los 11 días, sin embargo, para cada día puede notarse que esta variación no es tan grande (ver tabla 1); y parece ser que de un día a otro los valores calculados de K pertenecieran a poblaciones diferentes. Los días en que la columna o bien se quitó del aparato (entre el día 6 y 7, 7 y 8, 8 y 9) o aunque quedó conectada al mismo, no se mantuvo a las condiciones de trabajo, sino a temperatura ambiente por dos días (entre el día 3 y 4) coinciden con un cambio en el patrón observado para los valores de K.

Lo anterior sugiere que para el funcionamiento óptimo de la columna de malla molecular, ésta debe mantenerse a la temperatura de trabajo (200°C) por lo menos 24 h antes de en

placarse.

Otro factor que debe tomarse en cuenta en la variación para la relación de flujos es el diseño del divisor de flujos; el empleado en el presente trabajo no era simétrico y presentaba dobleces en ángulos casi de 90°, lo que podría ocasionar - condensaciones de la muestra. Además el divisor de flujos se mantuvo a la temperatura del horno y no a la temperatura de la columna de malla molecular.

ii) Determinación del límite de n-alcanos para el cual es aplicable el método. En la tabla 2 se muestran los tiempos de retención de algunos n-alcanos en la columna de Apiezon L, empleando las condiciones mencionadas en el inciso 2.5. Para obtener una buena "resolución" entre el pico de isoparafinas totales y el primer pico de n-alcano, este último no debe ser menor a 13 átomos de carbono. Aunque disminuyendo la temperatura de la columna de Apiezon L, el método podría aplicarse a hidrocarburos menores.

iii) Cálculo del porcentaje de isoparafinas. El porcentaje de isoparafinas en muestras problema se calculó de la manera siguiente:

$$\% \text{ de isoparafinas} = \frac{A \times 100}{\frac{MM}{A} \times F} \quad (1)$$

La M empleada fue el promedio obtenido para los estándares inyectados el mismo día que la muestra problema.

Es importante señalar que si la muestra contiene hidrocarburos aromáticos estos se cuantificarían como si se trataran de isoparafinas. Esto no representaría un problema muy grave ya que la respuesta del detector es igual para ambas clases de hidrocarburos y el contenido de aromáticos puede cuantificarse por espectrofotometría (89).

Para el cálculo del intervalo de confianza en el porcentaje de isoparafinas, se empleó la ecuación para la propagación de los errores (86):

$$\sigma^2_{f(x)} = \left[\frac{f(x)}{x_i} \right]^2 \sigma^2_{x_i} \quad (2)$$

donde:

$$f(x) = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

La ecuación 2, en este caso, toma la forma:

$$\begin{aligned} \sigma^2_e &= \left[\frac{100}{A_{AL} \times K} \right]^2 \sigma^2_{MM} + \left[\frac{100 A}{K \times A^2_{AL}} \right]^2 \sigma^2_{A_{AL}} \\ &+ \left[\frac{100 A}{K^2 \times A_{AL}} \right]^2 \sigma^2_K \end{aligned} \quad (3)$$

donde:

σ_s^2 = varianza en el porcentaje de isoparafinas

$\sigma_{A_{MM}}^2 = \sigma_{A_{AL}}^2 = (500 \text{ unidades de área})^2$, característica del integrador empleado.

$\sigma_K^2 = (0.32)^2$, este valor se calculó ponderando las varianzas reportadas en la tabla 1.

Para una muestra con 1% de isoparafinas, se encuentra que A_{MM} es de aproximadamente 100,000 unidades de área y A_{AL} de aproximadamente 1,500.000 unidades de área. Al hacer un cálculo rápido, el primer término de la ecuación 3 toma un valor aproximado de 1×10^{-5} , el segundo término toma un valor aproximado de 1×10^{-7} y para el tercero se obtiene un valor aproximado de 3×10^{-3} . Despreciando los dos primeros términos frente al tercero (ya que representan menos del 1%), la expresión para la desviación estandar del porcentaje estimado de isoparafinas resulta ser:

$$\sigma_s = \frac{100 A_{MM} K}{K^2 A_{AL}}$$

iv) Inyección de algunas muestras de concentración desconocida. En la tabla 3 se muestra el porcentaje de isoparafinas, así como la distribución de n-alcanos de algunas muestras de interés para la industria.

El porcentaje de isoparafinas y su desviación estándar se calcularon empleando las ecuaciones 1 y 4. Debido a la va-

riación que se observa de un día a otro, en los valores de K, se decidió emplear el valor promedio de K obtenido el mismo día en que se inyectó la muestra.

La fórmula para la desviación estándar en el cálculo de isoparafinas parece adecuada ya que mediante su empleo se obtuvo para la muestra número 1, un valor semejante al valor obtenido cuando ésta se inyectó 5 veces en 5 diferentes días.

Nótese que para las muestras que provienen de un mismo proceso industrial (2 a 6, 7 a 8, 9 a 10, 11 a 12, 13 a 18, - 19 a 20, 21 a 22, 23 a 24 y 25 a 26) los resultados, tanto de isoparafinas totales como la distribución de las n-parafinas es muy similar.

CONCLUSIONES

La malla molecular 5 A resulta de gran utilidad para separación de hidrocarburos lineales de otros tipos de hidrocarburos; sin embargo, su empleo no es tan sencillo como lo sugieren la mayoría de los autores.

El primer paso para su uso lo constituye una adecuada activación, de tal forma que efectivamente se retengan los hidrocarburos lineales. Este propósito se logra manteniendo a la malla molecular a temperaturas elevadas y con corriente de nitrógeno (ver inciso 2.3 ii).

Una vez asegurado que las n-parafinas se esten absorbiendo, el paso a seguir es conseguir que las parafinas no lineales no sean retenidas. Este objetivo se logra sometiendo la malla molecular a silanización con el fin de bloquear los sitios de adsorción no específicos (ver inciso 2.4 v).

Teniendo la malla molecular 5 A en condiciones adecuadas para que únicamente retenga n-hidrocarburos, se procedió a montar un sistema en el que se pudieran cuantificar con una precisión aceptable, la cantidad total de isoparafinas y las n-parafinas en forma individual.

La técnica para el análisis de isoparafinas que aquí se presenta (ver inciso 2.5), es sencilla de emplearse, se puede adaptar a cualquier laboratorio donde se cuente con un

comatógrafo de gases con 2 detectores de ionización de llama; es rápida ya que la muestra no necesita ningún tratamiento previo y tiene una precisión aceptable para el intervalo de concentraciones en que se trabaja.

TABLA No. 1

VALORES PROMEDIO DE LA RELACION DE FLUJOS

Día	\bar{K}	D.E.	V	n
1	7.69	0.09	0.0081	3
2	7.72	0.13	0.0169	2
3	7.75	0.17	0.0289	10
4	7.25	0.40	0.1600	6
5	6.76	0.24	0.0576	10
6	6.61	0.12	0.0144	2
7	6.21	0.41	0.1681	6
8	6.59	0.25	0.0625	5
9	6.22	0.41	0.1681	13
10	6.97	0.36	0.1296	9
11	6.99	0.26	0.0676	5

\bar{K} = Relación de flujos promedio.

D.E. = Desviación estándar

V = Varianza

n = No. de estandares inyectados.

TABLA No. 2

Tiempos de retención de algunos n-alcanos en una columna de acero inoxidable de 3.175 X 850 mm (empacada con Apiezon L al 5 %, temperatura de la columna 185°C, temperatura del inyector 290°C, temperatura del detector 290°C) conectada simultáneamente con una columna de acero inoxidable de 6.35 X 300 mm (empacada con malla molecular 5 A 80/100 a 290°C) y con una relación de flujos entre ambas de 7.25.

n-Alcano	Tiempo de Retención (min.)
n-Hexano	0.64
n-Octano	0.72
n-Nonano	0.81
n-Decano	0.96
n-Undecano	1.20
n-Dodecano	1.57
n-Tridecano	2.21

Distribución y Porcentaje de n-Alcanos e Isoparafinas Determinados en Muestras Problema.

Muestra No.	n-C ₁₃	n-C ₁₄	n-C ₁₅	n-C ₁₆	n-C ₁₇	n-C ₁₈	Isoparafinas Totales ± Desviación Estándar
1	1.31	30.94	28.07	22.37	14.84	1.34	1.13 ± 0.054
2	-	19.77	50.75	20.91	5.80	1.06	1.70 ± 0.081
3	0.03	16.94	52.38	22.19	5.97	0.96	1.52 ± 0.078
4	-	16.46	52.44	22.34	6.14	1.06	1.57 ± 0.076
5	0.02	18.13	51.41	21.28	6.19	1.32	1.63 ± 0.075
6	0.02	17.02	52.23	21.90	6.11	1.11	1.61 ± 0.074
7	0.02	18.20	51.23	21.88	5.96	1.00	1.71 ± 0.083
8	0.02	19.14	52.67	19.90	5.60	1.12	1.55 ± 0.071
9	-	16.76	52.27	22.08	6.11	1.05	1.70 ± 0.083
10	-	16.83	52.30	21.97	6.09	1.15	1.66 ± 0.077
11	0.02	18.25	51.38	22.06	5.63	0.99	1.68 ± 0.081
12	0.02	18.49	51.49	21.53	5.77	1.00	1.70 ± 0.083
13	0.03	19.53	50.37	21.72	5.81	1.00	1.55 ± 0.080
14	0.03	20.11	51.36	20.55	5.41	0.92	1.62 ± 0.083
15	0.04	22.54	48.35	20.51	5.77	1.16	1.63 ± 0.075
16	0.04	20.58	49.25	21.05	6.16	1.22	1.71 ± 0.079
17	0.02	19.13	52.37	20.18	5.66	1.07	1.57 ± 0.072
18	0.03	19.46	50.02	21.17	6.29	1.29	1.74 ± 0.080
19	0.07	34.07	45.09	16.06	3.32	0.55	0.84 ± 0.040
20	0.09	33.13	45.82	16.43	3.47	0.52	0.84 ± 0.026

T A B L A No. 3 (continuación)

Muestra No.	n-C ₁₃	n-C ₁₄	n-C ₁₅	n-C ₁₆	n-C ₁₇	n-C ₁₈	Isoparafinas Totales ± Desviación Estándar
21	1.39	18.19	34.25	30.29	9.84	0.31	5.73 ± 0.278
22	1.26	30.73	48.53	13.88	13.88	0.16	5.43 ± 0.263
23	0.02	18.88	53.26	19.78	5.39	1.13	1.53 ± 0.070
24	0.02	18.13	51.41	21.28	6.19	1.32	1.63 ± 0.070
25	0.03	19.71	51.04	21.21	5.57	0.93	1.50 ± 0.077
26	0.03	19.62	50.16	21.13	6.13	1.19	1.73 ± 0.079
27	0.83	30.52	28.90	23.71	14.36	0.83	0.85 ± 0.041
28	0.08	29.99	56.45	10.96	0.80	0.14	1.57 ± 0.073
29	0.02	18.19	51.24	21.75	6.03	1.09	1.68 ± 0.082
30	0.02	19.75	52.11	20.50	5.35	0.77	1.49 ± 0.077
31	0.04	25.04	56.68	15.36	1.13	0.26	1.49 ± 0.073
32	0.03	22.37	56.76	17.26	1.72	0.29	1.57 ± 0.076
33	0.09	32.41	56.83	8.64	0.45	0.11	1.48 ± 0.072
34	0.06	27.38	57.54	12.48	0.87	0.16	1.51 ± 0.073
35	0.02	19.14	52.84	20.77	5.29	0.83	1.60 ± 0.078
36	0.03	19.99	52.56	19.76	5.31	0.85	1.50 ± 0.077
37	0.03	18.28	50.95	21.67	6.23	1.14	1.70 ± 0.078
38	0.02	20.36	52.91	18.92	5.24	1.00	1.56 ± 0.072
39	0.02	17.14	51.89	21.84	6.29	1.14	1.68 ± 0.077
40	0.03	20.86	51.44	20.22	5.05	1.11	1.30 ± 0.060

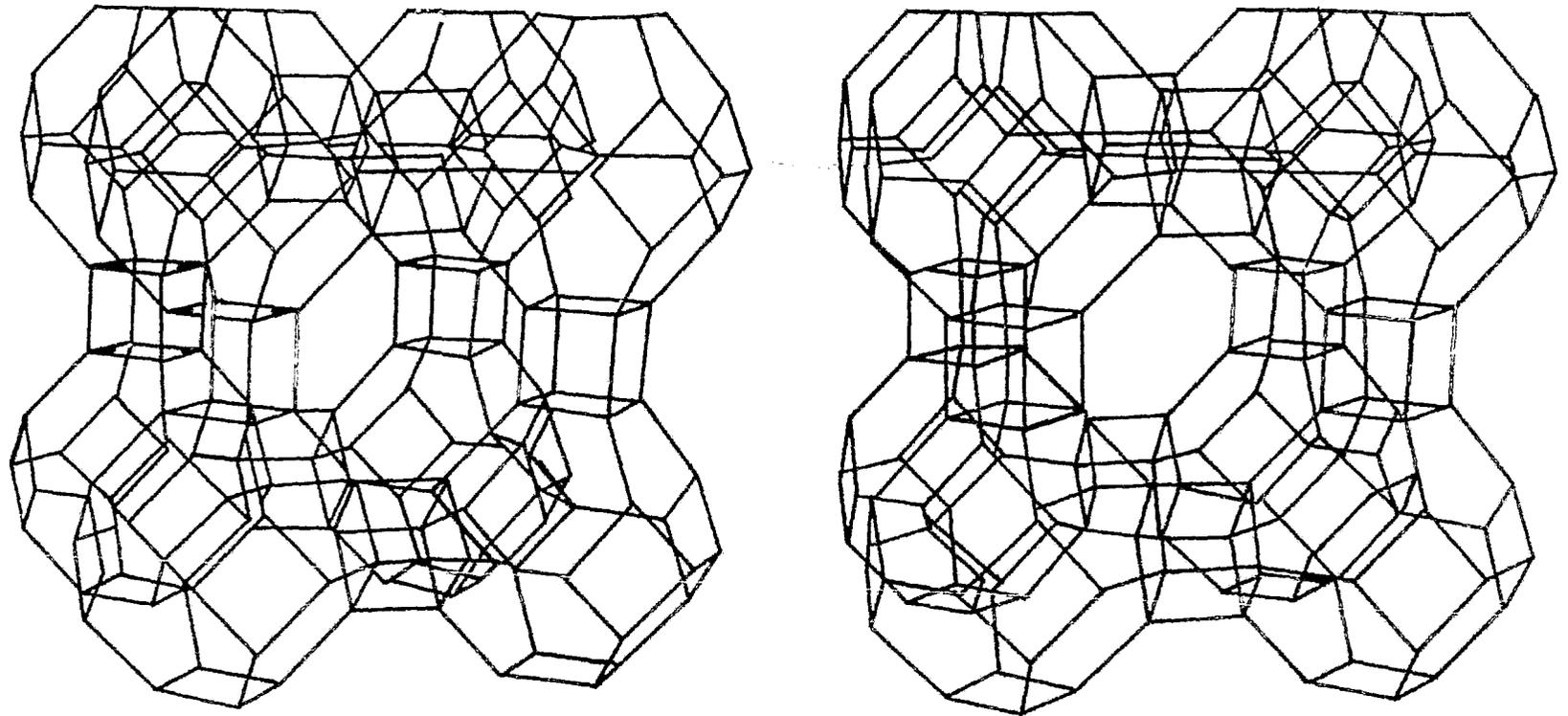
T A B L A No. 3 (continuación)

Muestra No.	n-C ₁₃	n-C ₁₄	n-C ₁₅	n-C ₁₆	n-C ₁₇	n-C ₁₈	Isoparafinas Totales ± Desviación Estándar.
41	0.03	19.47	49.91	21.35	6.24	1.26	1.74 ± 0.080
42	0.06	32.10	42.64	17.39	5.22	1.23	1.45 ± 0.067
43	0.06	33.32	44.11	15.94	4.51	1.04	1.35 ± 0.062
44	0.06	33.72	44.48	15.85	4.51	1.04	1.34 ± 0.061
45	0.06	32.26	46.17	16.62	3.24	0.60	1.05 ± 0.048
46	0.08	33.53	44.52	16.72	3.49	0.61	1.05 ± 0.048
47	0.05	25.14	57.92	13.62	1.46	0.35	1.46 ± 0.067

La muestra No. 1 se inyectó 5 veces en 5 diferentes días y se obtuvieron los siguientes resultados para el porcentaje de isoparafinas totales:

\bar{x} 1.148
s 0.035
C.V. 4.74

FIGURA No. 1



ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA A

FIGURA No. 2

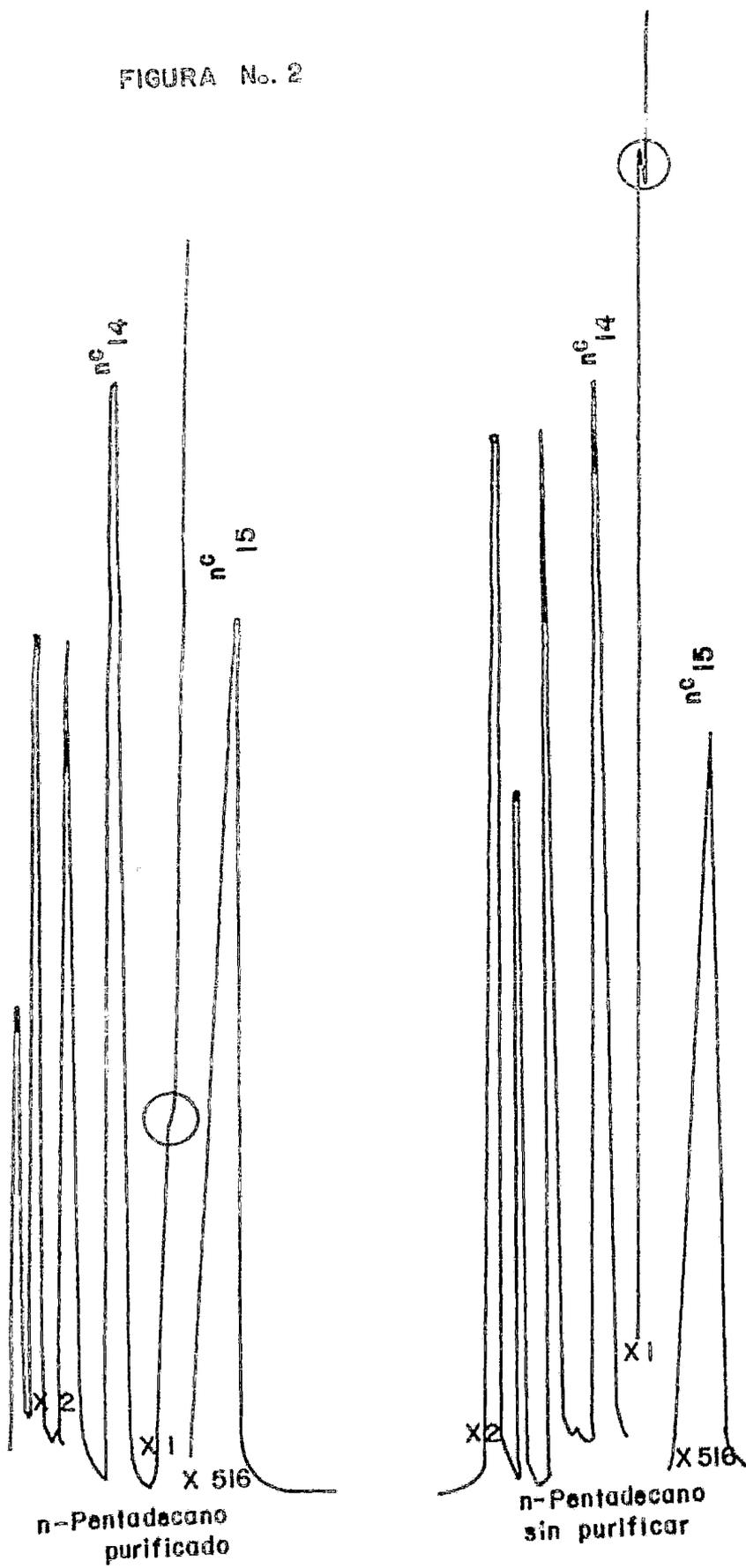


FIGURA № 3

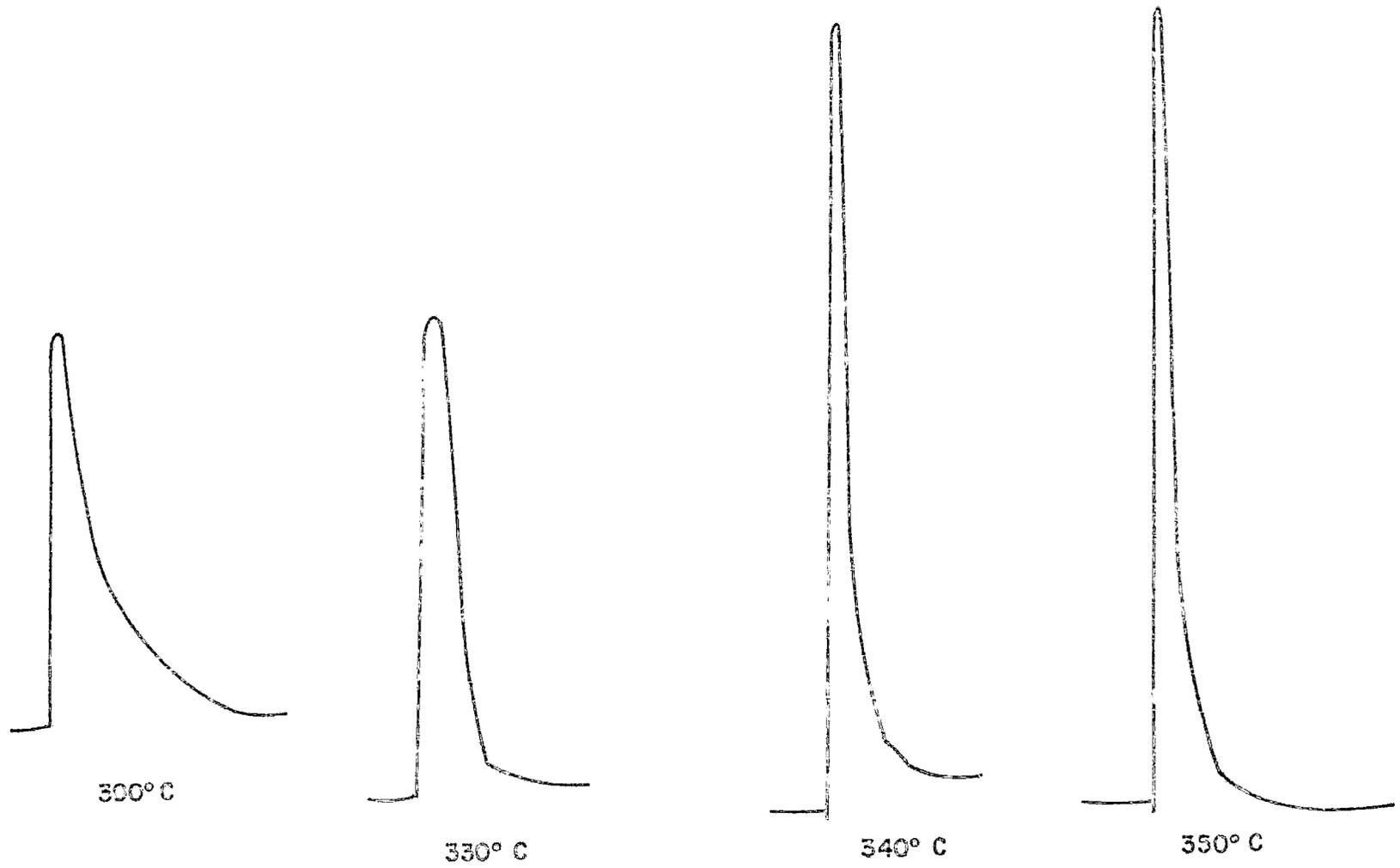
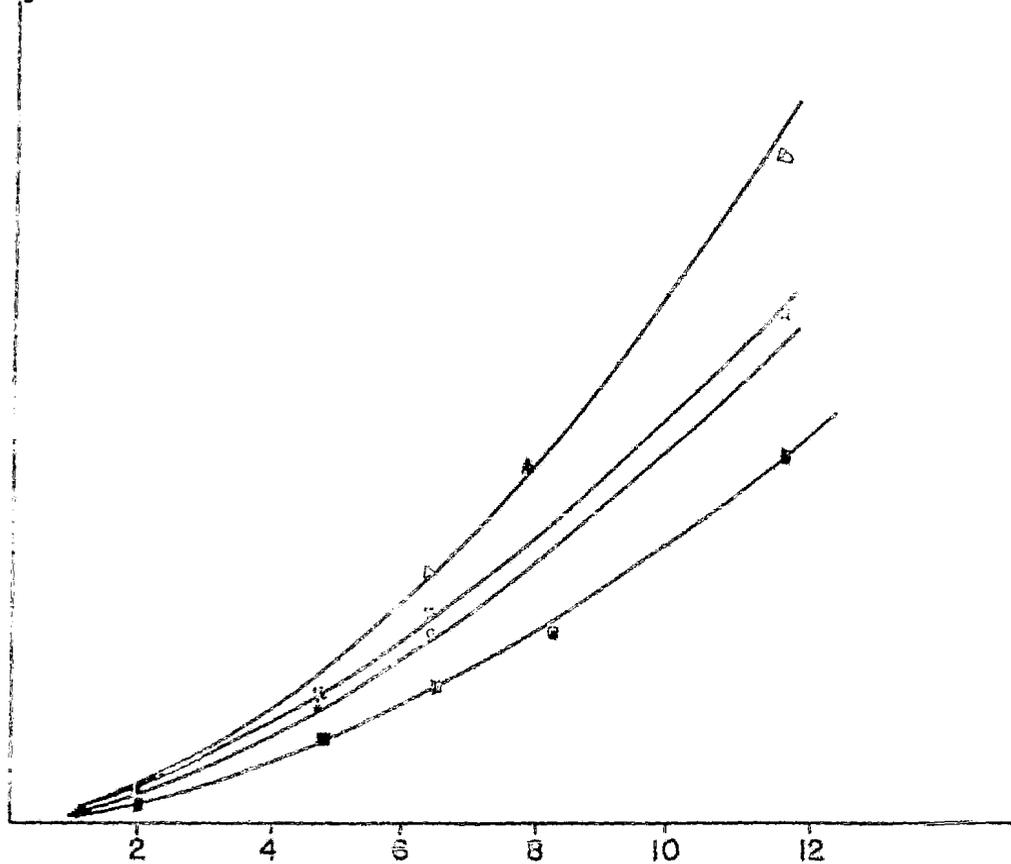


FIGURA N.º 4

Area del pico
cromatográfico



- 1a. curva.
- x 2a. curva.
- Δ 3a. curva.
- 4a. curva.

% en peso de 2-metil
tetradecano en n-hexadecano.

FIGURA N° 5

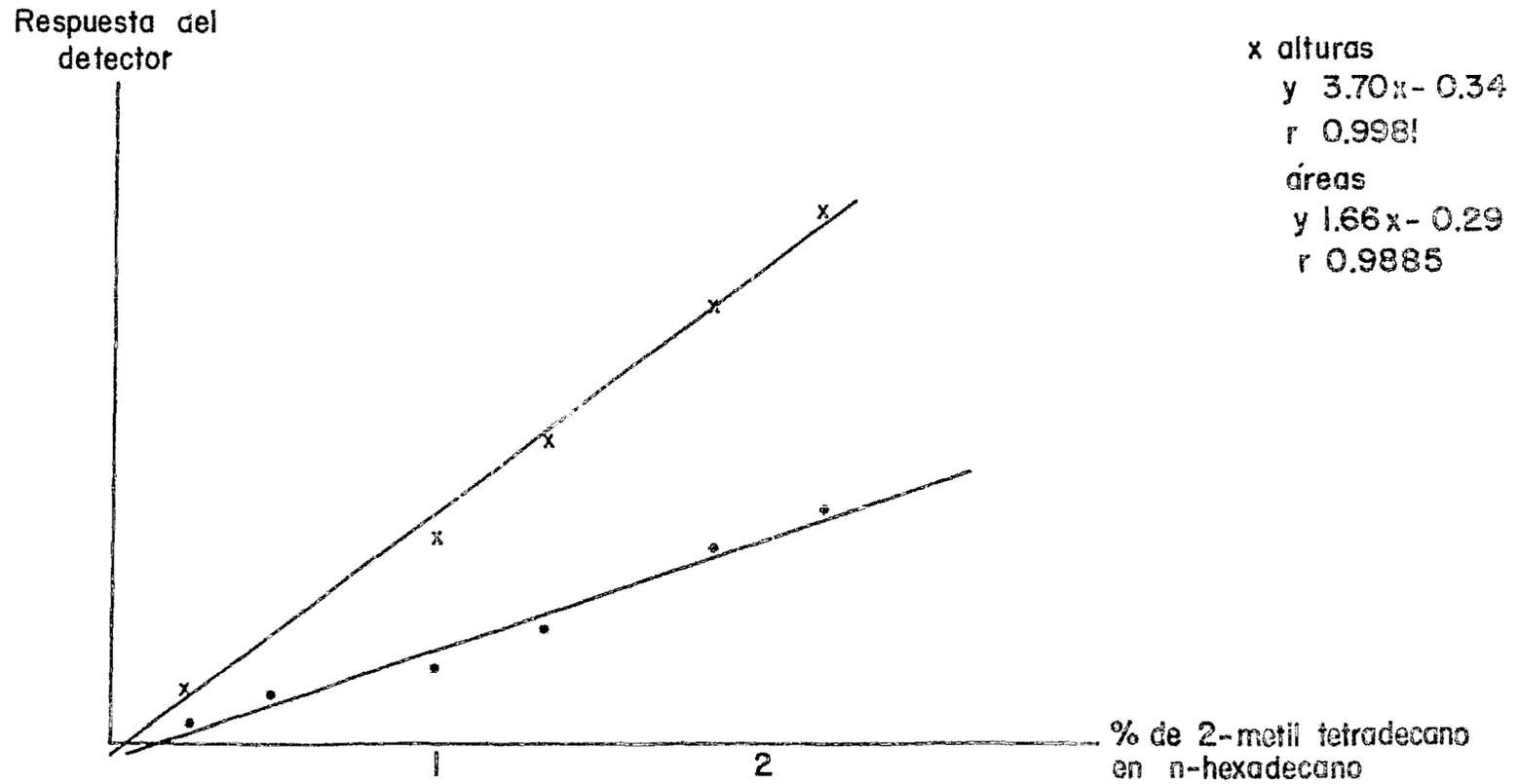


FIGURA N.º 6

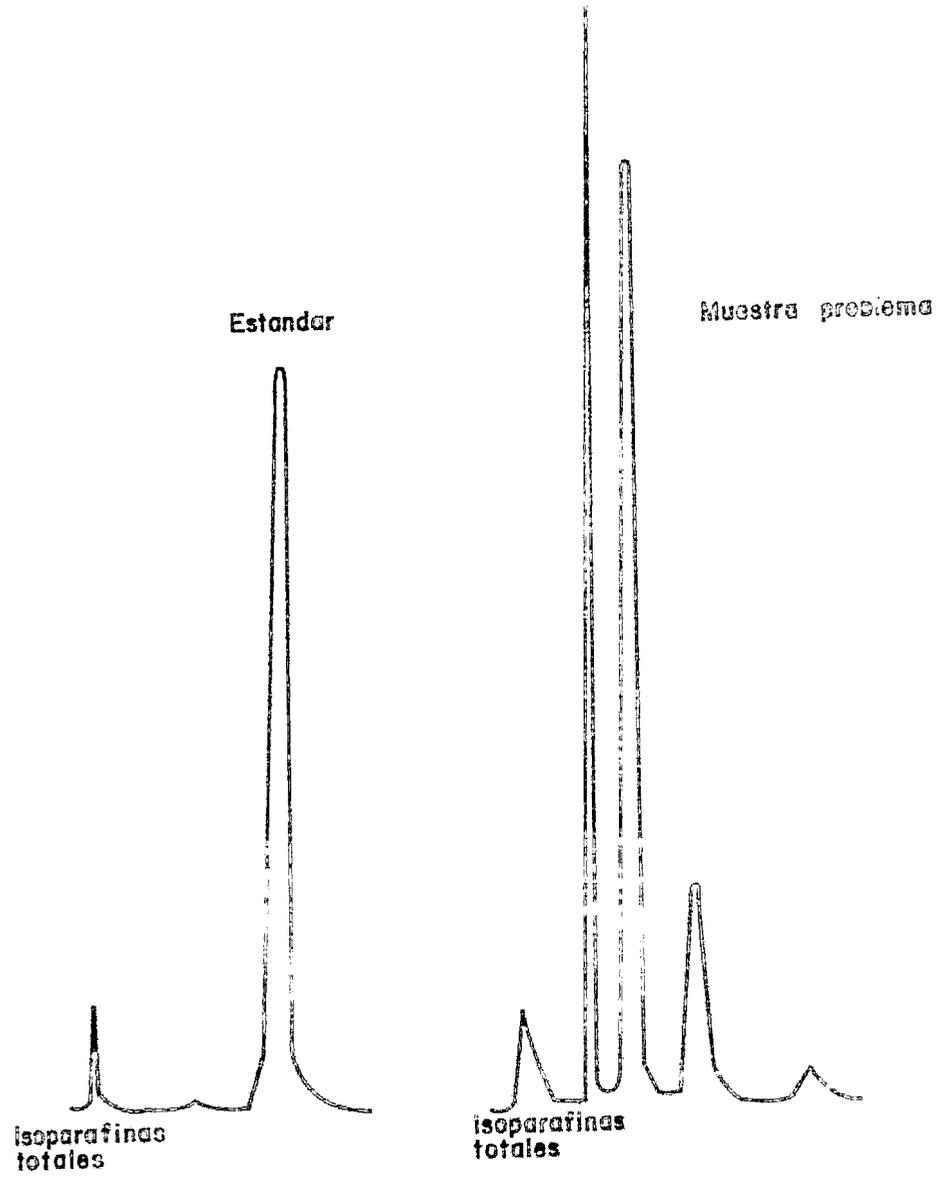


FIGURA No. 7

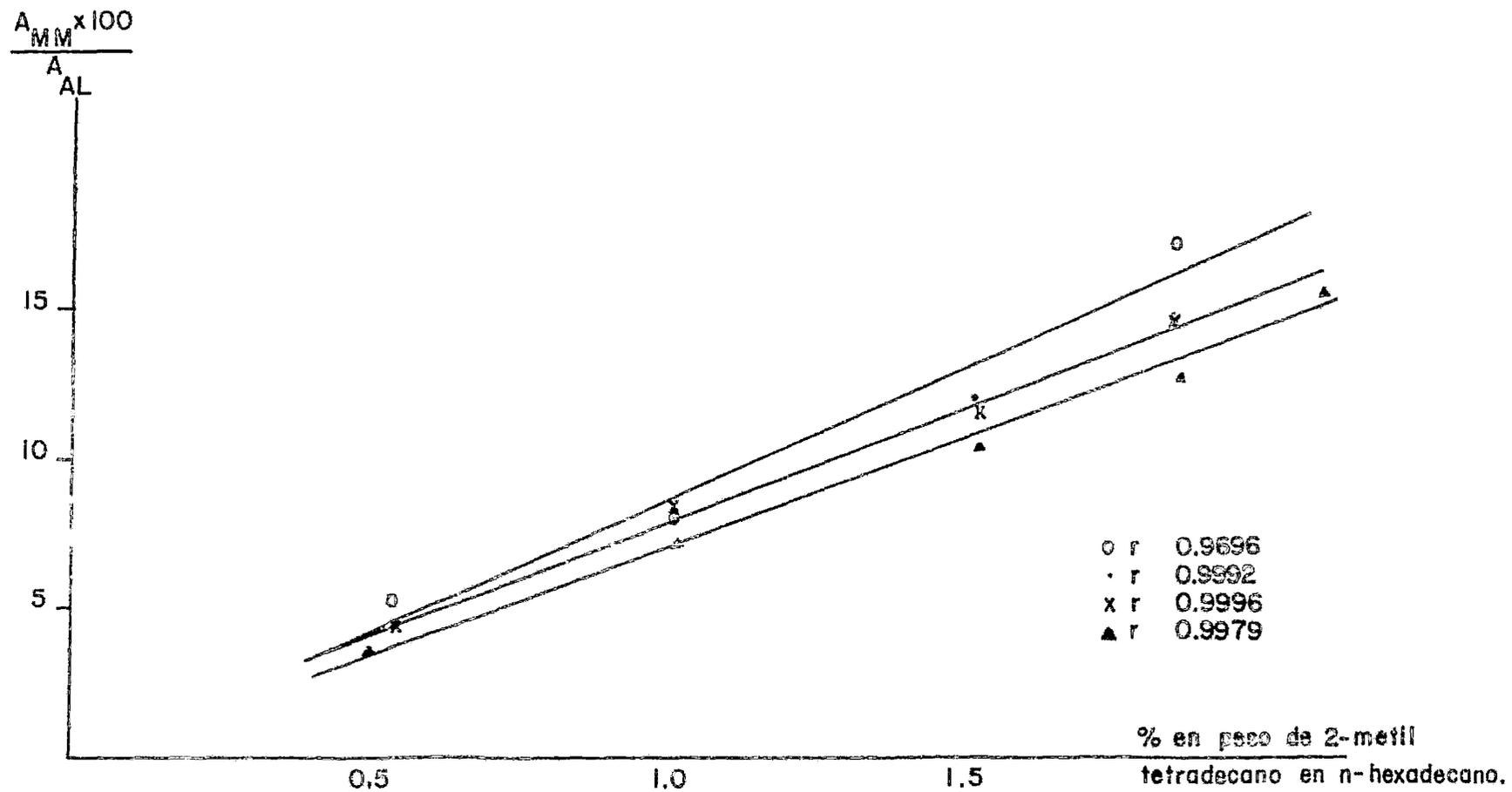
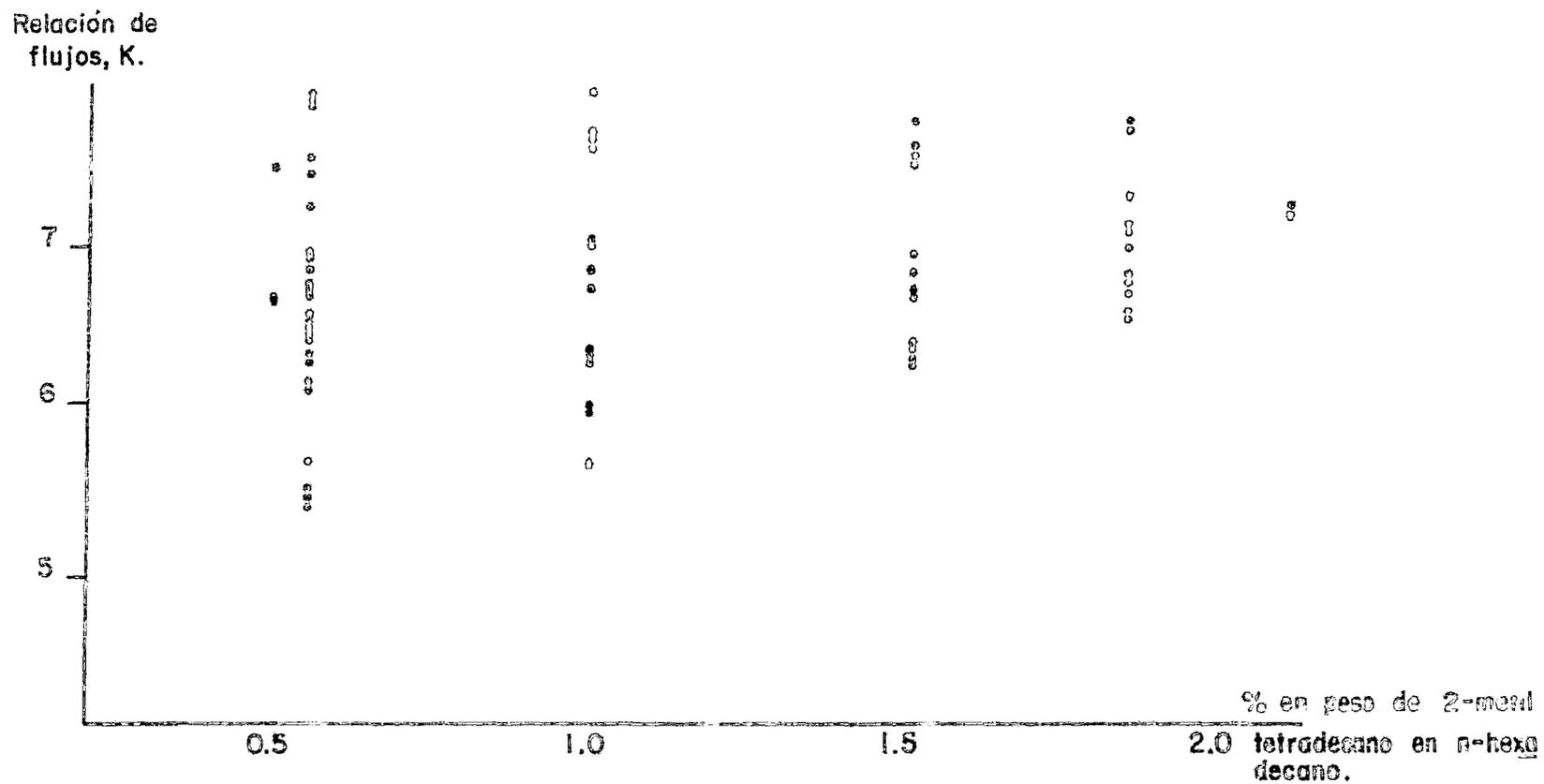


FIGURA No. 8



1. Morrison, R. T. and Boyd, R.N.: Organic Chemistry 3rd ed. Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1973.
2. Kirk and Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. Vol. 12. John Wiley & Sons. N. Y., 1980.
3. Hampel & Hawley: The Encyclopedia of Chemical Technology Van Nostrand Reinhold. 3rd. ed N.Y. 1973.
4. Baroff, H. y Rose N. C.: Química Orgánica Fundamental Ed. Limusa-Wiley S.A. México, 1971.
5. Breck, D.W.: Crystalline Molecular Sieves., J. Chem.Ed. 41 [12], 678 (1964).
6. Breck, D.W. et al: Crystalline Zeolites. I The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. J. Am. Chem. Soc. 78, 5963 (1956).
7. Breck, D. W. et al: New Synthetic Crystalline Zeolites *ibid* 2338.
8. Kington, G. L. and Laing, W.: The Crystal Structure of - Chabazite and its sortive properties; Trans. Faraday Soc. 51, 287 (1955).
9. Bengon, F., German Patent Application O. Z. 12438 (1904).
10. Zimmerschied, W. J. et al: Crystalline Aducts of Urea with Linear Aliphatic Compounds; Ind. Eng. Chem. 42 [7], 1300 (1950).
11. Swern, D., Urea and Thiourea complexes in separating Organic Compounds. *ibid* 47 [2], 216 (1955).
12. Georgen, M. et al.: Determinación de n-Parafinas en keroseno y gas de petróleo a través de aductos de urea y cromatografía; Rev. Chim. (Bucharest) 25 [12], 103-4 (1974). C.A. 82 158461d (1975).

13. Biedermann, W. et al: Determinación del Contenido de n-Alcanos en Petróleo; Patente Alemana (Este) 117, 028 (1975). C. A. 85 49111 f.
14. Sista, V. R. et al: Separation of n-Paraffinic Hydrocarbons of Carbon Range C₁₂-C₂₅ Present in Kerosine and Light Diesel Oil Fractions by Microbial Means. Patente Indu 145, 843 (1979). C.A. 92 p 39 830s
15. Ballard, W. P.: Desorption of Straight-Chain Hydrocarbon from Selective Adsorbents; Patente Estadounidense 2, 818, 455 (1957). C. A. 52 p 8538h (1958).
16. Swarts, R. D. y Basseaux, D.J.: Determination of Normal Paraffins in Olefin-Free Petroleum Distillates by Molecular Sieve Sorption and Refractometry; Anal. Chem. 29 [7], 1022 (1957).
17. Nelson, K.H. et al: Determination of Normal Paraffins - and normal Olefins in petroleum Distillates; *ibid* 1026.
18. Breener, N. y Coats, V. J.: Mallas Moleculares como Substractores en Análisis por C. G. Nature 181, 1401-2 (1958) C. A. 52 15884e (1958).
19. Whitman, B. T.: Use of Molecular Sieves in G. C. for the Determination of Normal Paraffins in Petroleum Fractions; *ibid* 182, 391 (1958).
20. Milton, R.M.: Molecular-Sieve Adsorbents. Patente Estadounidense 2, 882, 243 (1959). C. A. 53 P 13454f
21. Norris, M. S. and O'Connor, J. G.: Separation of Paraffin Cycloparaffin Portion of Naphta into Normal, Branched and Cycloparaffins; Anal. Chem. 31 [2], 275 (1959)
22. Breener, N. et al: Molecular Sieves as Substractors in Gas Chromatographic Analysis II. Selective Adsorptivity with Respect to Different Homologous Series; J. Chromatogr. 3, 230 (1960).

23. Ettre, L. S. et al: III The Secondary Effect of the Molecular Sieve Trap. Column; *ibid* 235.
24. O'connor, J. G. and Norris, M. S.: Molecular Adsorption. Application to Hydrocarbon Type Analysis; Anal. Chem. 32 [6], 701 (1960).
25. Rowan, R.: Identification of Hydrocarbon Peaks in G. C. by Sequential Application of class Reactions; *ibid* 33 [6], 658 (1961).
26. Eggersten, F. T. and Groennings, S.: Determination of Small Amounts of n-Paraffins by Molecular Sieve- G.C., *ibid* [9], 1147.
27. Vinogradova, V. S.: Propiedades de Mallas de las Zeolitas; Sintetich. Tseolity, Poluchemie, Issled. Primenenie, Akad Nauk SSSR, Otd Khim. Nauk, 99-102 (1962) C. A. 58 9650 f
28. Esso Research and Engineering Co.: Separación de las Parafinas de Mezcla Oleofinicas. Patente Francesa 1, 303, 028 (1962). C. A. 61 2889 c.
29. Mowll, R.: Separación de Hidrocarburos Normales de Ramificados. Patente Belga 643200 (1963) C. A. 60 15672b.
30. Aliev, V. S. et al.: Mejora en las Propiedades de Motor de Gasolinas Bajas en Octano Empleando Mallas Moleculares. Azerb. Neft. Khoz. 42 [4], 37-9 (1963). C. A. 60 3919c.
31. Farbenfabriken Bayer, A. G.: Proceso para Producir parafinas de Cadena Lineal Puras de Fracciones de Aceites Minerales con Alto Rango de Ebullición. Patente Británica 942, 024 (1963). C. A. 60 11828k.
32. Mirskii, Y. V. et al: Mallas Moleculares como Adsorbentes Selectivos para la Extracción de Hidrocarburos Normales. Tr. Gornzhensk. Neft Nauchn-Issled. Inst. [13], 84-93 (1963). C. A. 59 12573k.

33. Mowll, R.: Mejora en el Proceso de Separación de Parafinas; Patente Belga 627, 846 (1963). C. A. 60 15666 g.
34. Schenk, P. A. and Eisma, E.: Determination of n-Alkanes in Mixtures of Saturated Hydrocarbons by Means of G. C., Nautre 199, 170 (1963).
35. Albert, K. D.: Determination of C₅ To C₁₁ n-Paraffins and Hydrocarbon Types in Gasoline By G. C., Anal Chem. 35 [12], 1918 (1963).
36. Kvit Rovskii, L.N.: Sorción de Hidrocarburos Gaseosos por Zeolitas Sintéticas., Neftekhim, Akad-Naur Ukr. SSR Inst. Khim. Vysokomolekul Soeden, 39-44 (1964). C. A. 62 8902 h.
37. Burgess, C. G. et al: Sorción de n-Parafinas de Cadena Larga en Mallas Moleculares., J. Appl. Chem. (London) 14, 350-60 (1964). C. A. 61 9341c.
38. Kuptkouskii, L.N.: Sorción Substitucional de Mezclas Binarias de n-Parafinas en Zeolita CaA., Neftekhim, Akad. Nauk. Ukr. SSR, Inst. Khim. Vysokomolekul-Soeden, 45-51 (1964). C. A. 62 8902e.
39. Azhumov et al.: Proceso para la Separación de Alcanos de Cadena Lineal de Fracciones de Gasolina y Ligroina - Empleando Malla Molecular., Zerb. Neft. Khoz. 43 [3], 39-41 (1964). C. A. 61 9335 h
40. Hicks C.L. y Mowll, R.: Mejora en el Proceso de Separación con Mallas Moleculares. Patente Belga 628, 675 (1963). C. A. 60 13088f
41. Faust, W.J.: Separación de Hidrocarburos por Sorción Vi
bratoria en Mallas Moleculares; Patente U.S. 121, 757 (1964). C. A. 60 13080 e.

42. Yeo, A. A. y Hicks, C.L.: Separación de Hidrocarburos de Cadena Lineal de Gas de Petróleo o de Fracciones más Pesados de Petróleo en Dos Etapas Empleando Mallas Moleculares. Patente Francesa 1, 352, 738 (1964). C. A. 61 105 19f.
43. Esso Research and Engineering Co.: Separación de Parafinas Normales; Patente Francesa 1, 356, 914 (1964). C.A. 61 4133a.
44. British Petroleum Co.: Separación de Mezclas de Hidrocarburos Patente Holandesa 6, 401, 076 (1964). C.A. 62 2656b
45. Tunescu, R. C. et al: Mejora en la Calidad de Gasolinas Tratadas Catalíticamente con Zeolitas Sintéticas., Petrol. Gaze. 16 [7], 410-2 (1965). C. A. 64 495 a.
46. Sanders, W. W.: Sistema de Malla Molecular para Separar Hidrocarburos., Patente U.S. 3, 184, 518 (1965). C. A. 63 1642 a.
47. British Petroleum Co.: Separación de Mezclas de Hidrocarburos., Patente Holandesa 6, 414, 839 (1965), C. A. 64 1875 h.
48. Brunnock, J.V., Separation and Distribution of Normal Paraffins from Petroleum Heavy Distillates by Molecular Sieve Adsorption and G. C. Anal. Chem. 38 [12], 1648 (1966)
49. Jaworski, M., Determinación de Hidrocarburos de Cadena Ramificada en Presencia de Hidrocarburos de Cadena Lineal. Chem. Anal. 11 [3], 509-13 (1966). C. A. 65 16736e.
50. Union Carbide Corp.: Extracción en Fase Gaseosa de n-Alcanos en Kerosina. Patente Holandesa 6, 511, 940 (1966). C. A. 65 8638e.
51. Avery, W. F.: Separación de Parafinas Empleando Mallas Moleculares como Absorbentes Patente U.S. 3, 226, 916 (1966). C. A. 64 P6378a.

52. Kiselev, A. V. et al.: Gas Chromatography on External Surface of Porous Zeolite Crystals., Zh. Fiz. Khim. 40 [4], 944-5 (1966). C. A. 65 3035h (1966).
53. Knight, H. S.: Gas Chromatographic Determination of Normal Paraffins in Kerosine; Anal. Chem. 39 [12], 1452 (1967).
54. Blytas, G.L. and Peterson, D.L.: Determination Kerosine-Range n-Paraffins by a Molecular Sieve, G.L.C. Method; ibid 1434.
55. Eppert, G.: Gas Chromatographic Separations of Hydrocarbos Patente Británica 1, 123, 718 (1968) C. A. 69 79033u (1968)
56. Chen, N.Y. and Lucki, S.J.: Determination of n-Paraffins in Gas Oils by Molecular Sieve Adsorption, Anal. Chem. 42 [4], 508 (1970).
57. Balinskii et al.: Separación de n-Parafinas en Zeolitas Sintéticas CaA, de Acuerdo a un Esquema Regenerativo., Isu. Ucheb. Zaved. Neft. Gaz. 13 [12], 77-81 (1970). C.A. 75 23564e.
58. Fedorov, G.I.: Determinación de la Capacidad de la Zeolita en Condiciones Dinámicas., Mater Nauch Keut. Inst. Org. Fiz. Khim., Akad Nauk. SSR 162-6 (1970). C.A. 76 63694 u.
59. McTaggart, N.G. et al.: Quantitative Gas-Solid Chromatography with Molecular Sieve., Gas Chromatogr. Proc. Int. Symp. 8, 35-54 (1970) C. A. 59 100021m.
60. Nigam, R.N. and Moolchandra, R.: Rapid Analysis of High Purity n-Heptane and Other Pure n-Paraffins for Trace Hydrocarbon Impurities by Gas Chromatography; Anal. Chem. 43 [12], 1638 (1971). C. A. 77 77506s.
61. Nazarok, U.I. et al.: Cálculo de la Cinética de Adsorción de n-Alcanos por Zeolitas Granuladas., Dopov. Akad. Nauk. Ukr. R.S.R., Ser B. 33 [5], 432-4 (1971). C. A. 75 40794 s.

62. Deur-Siftar, D. et al.: Determinación de Tipos de Hidrocarburos en Fracciones de Petr6leo por C. G., Nafta (Zaqreb) 23 [4], 163-9 (1972). C. A. 77 90900k.
63. Folmer, O. F.: Análisis de n-Parafinas en Kerosina por C. G. Diferencial, Anal. Chim. Acta. 60 [1], 37-46 (1972). C. A. 77 64282r.
64. Afanas'ev, A.I. et al: Determinación del Contenido total de n-Parafinas en Diesel por Cromatografía Gas-Adsorción., Izv. Sov-Kauk Nauchn. Tsntra Vyssh. Shk. Ser. Tekh. Nauk. 2 [2], 93-4 (1974). C. A. 86 45397 b.
65. Sachchida, Nand. et al.: Análisis de Una Etapa de una Mezcla de Gases Permanentes e Hidrocarburos Ligeros por - C. G., J. Chromatogr. 89 [1], 73-5 (1974). C.A. 81 65829u.
66. Fadeev, V. S. et al: Determinación Rápida de la Cantidad Total de Impurezas en Parafinas Líquidas. Neftepererab. Neftekhim (Moscow) [3], 39-41 (1974). C. A. 81 172690 p.
67. Kuliev, A. M. et al.: Aislamiento y Separación de n-Parafinas por Cromatografía de Adsorción Continua en Zeolitas, ibid [6], 27-8 (1974). C. A. 81 151353r.
68. Reif, H.H.: Regeneración de Zeolitas. Patente Alemana 2, 441, 872 (1975). C. A. 86 177990z.
69. Hanna, A. H. et al: Distribución de n-Parafinas en Destilado de Cera de Marino Belayin. J. Prakt. Chem. 317 [4], 533-9 (1975) C. A. 83 2081555a.
70. Niedziolska, K.: Microdetermination of Straight-Chain Hydrocarbons in Presence of Branched-Chain Hydrocarbons., Chem. Anal (Warsaw) 29 [6], 1163-8 (1975). C. A. 84 189063w.
71. Long, M.: Some Applications of Molecular Sieves in Gas Chromatographic Analysis of Hydrocarbons and Alcohols J. Chromatogr. 117 [2], 305 (1976). C. A. 85 35288s.

72. Azimova, M.I. et al.: Estudio de la Termodinámica de la Sorción de n-Alcanos en Sorbentes Mono y Polifacéticos por Métodos Cromatográficos., Uzb. Khim. Zh. [6], 10-6 (1976). C. A. 86 79139 j.
73. Wolf, F.: Los Efectos de la Estructura Superficial de las Zeolitas Cristalinas Tipos A y X en los Parámetros de Retención en C L G. Parte I.: Zeolitas Tipo A; E Phys. Chem. (Leipzig) 257 [6], 1061-72 (1976). C. A. 86 60858 w.
74. Azimova, M. I. et al: Análisis y Separación de n-Alcanos con un Amplio Rango de Ebullición Empleando Métodos Cromatográficos.; Deposited Doc. VINITI, 1259-76 (1976). C. A. 88 98750j.
75. Rolniak, P. et al: Adsorción de Metano a Alta Presión en Malla Molecular 5 A por Cromatografía de Elución; Colloid. Interfase Sci. 50th 3, 15-25 (1976). C. A. 87 120133p.
76. Kaerger, J.: Relación entre la Cinética de Adsorción de Alcanos por una Zeolita Tipo NaCaA y el Tamaño de los Cristales. Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. [12], 2666-70, (1977). C. A. 88 66250c.
77. Androni Kashvili, T. G. et al: Estudio por C. G. de las Propiedades de una Zeolita Depositada en un Soporte Sólido; Soobsch. Akad. Nauk. Gruz. SSSR 96 [2], 361-4 (1979). C.A. 186356 y.
78. Ecking, W. et al: Cromatografía Fluida Supercrítica de Parafinas en Mallas Moleculares. Parte 2 Comportamiento Cromatográfico Dependiente de la Presión de la Fase Móvil; Chem. Tech. (Leipzig) 31 [5], 245-7 (1979). C. A. 91 101582a.
79. Eppert, G. et al: Cromatografía de Adsorción de Gases de Hidrocarburos Mayores. Determinación de Parafinas Normales por Cromatografía de Segregación de Gas con Temperatura Programada en Malla Molecular 5 A; J. Prakt. Chem. 321 [4], 571-8 (1979). C. A. 91 213496g.

80. Mousa, I. et al: Análisis de Kerosina Pesada de Kuwait; Hydrocarbon Process 58 [9], 145-7 (1979). C. A. 91 195601f.
81. Polster, H. J. et al: Cromatografía Supercrítica de Parafinas en Mallas Moleculares. Parte I. Principios Metodológicos; Chem. Tech. (Leipzig) 31 [2], 89-91 (1979). C. A. 91 59802v.
82. Faraci, R.: Determinazione Gas-Cromatografica Di Idrocarburi Saturati non Lineari in n-Parafine Rafinate All'Oleum o Idrogenate con Punto di Ebullizione Compreso Fra 230°C e 350°C. Snam Progetti S. p. A. Direzione Ricerca e Sviluppo. Comunicación Personal.
83. McNair, H. M.: Cromatografía de gases, O.E.A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Serie de Química. Monografía No. 23, Washington, 1981.
84. Grant, D. W.: Gas Liquid Chromatography. Van Nostrand Reinhold Company LTD, London, 1971.
85. Zimmerschied, W. J. et al: Complexes of Urea with Linear Aliphatics Compounds, JACS 71, 2947 (1949).
86. Kiser, R. W.: Determination of the Composition of Urea-Hydrocarbon Complexes., Anal. Chem. 33, 314 (1961).
87. Daniel, W.: Biostatística. Ed. Limusa. México, 1980
88. Peters, D.G.: Chemical Separations and Measurements. Sanders Golden Series. 1974.
89. Aromatic Content of Low Olefin Stocks. UV Absorption Method. A. M. S. 140.31 (1975).