

DETERMINACIÓN GASCROMATOGRÁFICA DE NAFTAS

J. A. GONZÁLEZ Y E. IBARRA

*Centro de Desarrollo e Investigaciones del Petróleo.**Recibido: 11 de septiembre de 1975**Recibido: 14 de febrero de 1977*

ABSTRACT. This article propose a combined gaschromatographic analysis of non-Containing olefins naphas. The first step is a percolation on silica. The saturated fraction is analyzed by gas adsorption chromatography up a to 450°C in 13 X columns. The aromatic fraction is analyzed on PEGA or E-30 by gas-liquid chromatography. The advantages of the method are discussed by reducing the time of whole analyses and simplifying the calculs.

RESUMEN. Se propone un método combinado de análisis gascromatográfico de naftas libres de olefinas. Se somete la muestra a una percolación previa con silica, la fracción saturada se analiza por cromatografía gas adsorción hasta 450°C en columnas de 13 x. La fracción aromática se analiza en PEGA o E-30 por cromatografía gas líquido. Se analizan las ventajas desde el punto de vista de la simplificación de los cálculos y reducción del tiempo de análisis.

INTRODUCCIÓN

Para la Industria de Refinación de Petróleo es necesario el conocimiento de la composición hidrocarbonadas de las naftas.

En el estudio de los procesos catalíticos el conocimiento detallado de los compuestos reactivos y los productos de reacción es determinante.

Antes del advenimiento de la cromatografía de gases era posible la reparación de los componentes de las naftas solamente en tres grupos. La percolación a través de una columna con silicagel permitía separar las fracciones saturadas, olefínica y aromática.

Si se efectuaba la destilación previa de las naftas (Intervalo de Destilación: 50° - 200°C aprox.) en fracciones más estrechas (10 - 20°C) la información así obtenida era más detallada.

El empleo de la Cromatografía de Gases ha presentado¹ dos variantes fundamentales: Las columnas convencionales empacadas (con percolación previa en algunos métodos) se caracterizan por un tiempo de análisis razonablemente corto).

Sin embargo, su uso está limitado a las fracciones ligeras (obtenidas por destilación hasta 100°–120°C. Esto se explica por el brusco aumento en el número de componentes (Isómeros con más de ocho átomos de carbono) con su correspondiente superposición.

Luego de su invención por Golay, las columnas capilares se han convertido en el método por excelencia para la caracterización de las mezclas de hidrocarburos del petróleo. Un inconveniente,^{2,5} reside en el tiempo consumido en la destilación previa de fracciones y en el cálculo de los cromatogramas. Adicionalmente exigen el empleo de la técnica de ionización por llama que resta versatilidad al equipo en el análisis de gases. La finalidad de este trabajo^{6, 7} era seleccionar una metodología para el análisis en columnas convencionales, empleando detector catarmétrico.

La forma de los resultados debía simplificar su empleo en el estudio de la cinética de las reacciones catalíticas. Esta metodología debía proporcionar el contenido en diferentes tipos de Hidrocarburos (Aromáticos, Cicloparafinas, Parafinas) en dependencia de número de átomos de carbono. Podría sustituir el empleo de columnas capilares cuando no fuese necesario el conocimiento de la composición de la nafta por componentes individuales.

MATERIALES Y MÉTODOS

La presente metodología es aplicable a las naftas reformadas y de destilación directas (la concentración de olefinas es prácticamente despreciable).

En el trabajo se emplearon muestras obtenidas en el laboratorio a partir de diversos crudos. También productos de las refinerías nacionales.

Las naftas son previamente separadas por percolación de una columna de silicagel activada a 120°C. Se obtienen una fracción saturada y una aromática. La fracción saturada es analizada en columnas dobles rellenas con tamiz molecular 13 x (Fanjasita NaX). Esta previamente ha sido sometida a un intercambio con solución de NaCl. La fracción aromática es posible analizarla en una columna de fase polar (Polietilenglicol Adipato) o no polar (silicona E-30). En la Tabla I se muestran las condiciones empleadas.

Todas las fases, soportes y reactivos empleados eran calidad para gascromatografía.

El helio utilizado era calidad reactivo. Se empleó un cromatógrafo PYE 104 modelo 44 con sistema dual de columnas y catarómetros.

TABLA 1

Columna	FRACCIÓN SATURADA		FRACCIÓN AROMÁTICA	
	13 X		PEGA	E-30
T° detec.	2000°-250°C		200°-250°C	200°-250°C
T° programa.	50°-450°C		40°-100°C	50°-120°C
V progr. (hasta 200°C)	2°C/min		Isoterm	5°-8°C/min
V progr. (hasta 450°C)	5°C/min		—	—
Frac. Soporte	0,2-0,5 mm		60-72 mesh	
V Helio	80 ml/min		10-20 ml/min	30 ml/min

En los cálculos se emplean factores molares promediados de las tablas. El contenido de cada componente se halla multiplicando el valor obtenido por porcentaje en peso de rendimiento de la fracción correspondiente. Tanto para la fracción saturada, como para la aromática se emplearon patrones para la identificación cualitativa. La composición de mezclas preparadas por pesada a partir de compuestos puros fue comprobada.

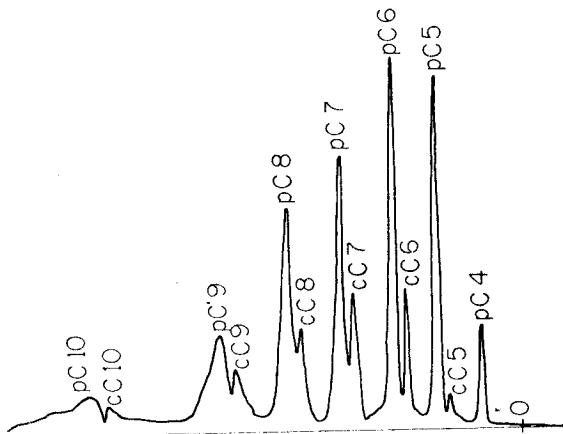
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

El empleo de columnas capilares exige generalmente^{2,5} la destilación de la muestra en 3-4 fracciones (PIE-110°, 110°-125°, 125°-150°C, 150°-175°C). Las tres últimas deben ser Percoladas, a través de silicagel obteniéndose en total siete fracciones (4 saturadas y 3 aromáticas). En las fracciones saturadas el número de picos cromatográficos oscila entre 30-50. De esta forma se separan prácticamente todos los componentes. Sin embargo, la cantidad de operaciones preliminares (destilación, percolaciones), el número de fracciones a analizar lleva la duración del análisis a 35 horas aproximadamente. Esta información tan amplia es valiosa en la caracterización inicial de los productos y crudos de petróleo. No es factible su empleo en los análisis de rutina. En estos casos es suficiente una información menos detallada. En la metodología propuesta no se efectúan destilaciones, y solamente una percolación. Se obtienen una fracción saturada y una aromática. La duración del análisis es cinco veces menor (6-7 horas). Pueden emplearse detectores catarmétricos.

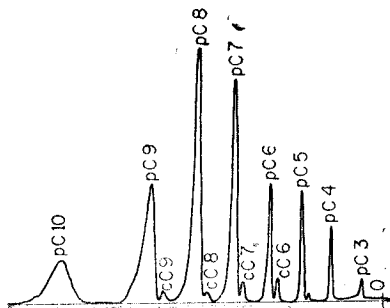
La fracción saturada es analizada en Faujasita 13x. Sus propiedades de tamiz molecular permite agrupar todos los isómeros de la cicloparafina (o de la parafina

de cadena abierta) con igual número de átomos de carbono en 1-2 picos cromatográficos vecinos. Así el número máximo de picos a calcular es 14. En muchos casos esta información resulta suficiente.

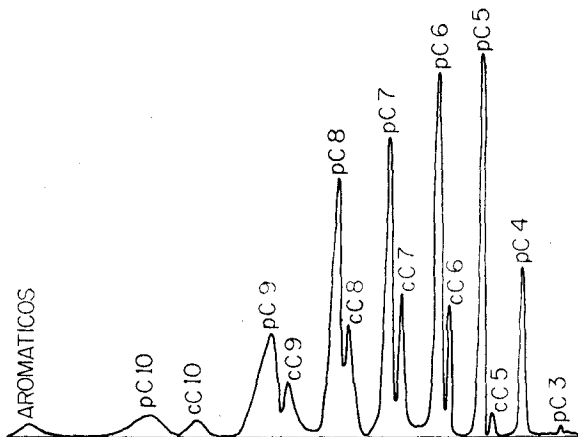
En la Fig. 1 se muestra un cromatograma de una fracción saturada de una nafta de destilación primaria (C_4 - C_{10}), donde el contenido de cicloparafinas "C" es apreciable.



En la Fig. 2 se muestra una fracción saturada (C_3 - C_{10}) de una nafta sometida al proceso de Reformación catalítica. El contenido de cicloparafinas, objetivo fundamental del análisis, es muy bajo debido a la reacción principal de este proceso.



En la Fig. 3 se muestra una nafta de destilación directa que no ha sido percolada. Los aromáticos tienen un tiempo de elución que coincide con los hidrocarburos saturados C₁₁. Es posible evitar la percolación cuando el punto final de ebullición de la nafta es inferior a 160°C (naftas vírgenes ligeras). En este caso no se encuentran hidrocarburos C₁₁.



La fracción aromática se muestra en la Fig. 5. Los hidrocarburos son separados en la columna cargada con E-30 por orden ascendente de su temperatura de ebullición. Igualmente la determinación de aromáticos es posible efectuarla en una columna de Pega Fig. 4.

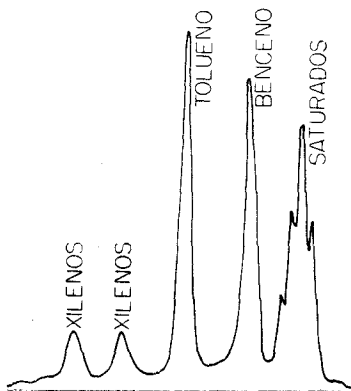


Fig. 4

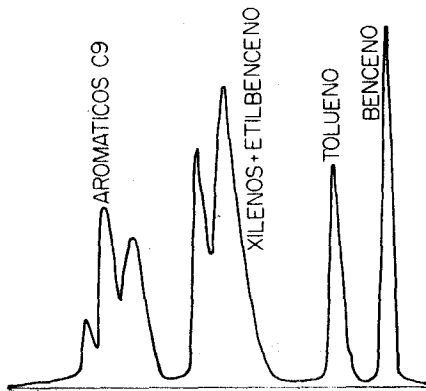


Fig. 5

Un ejemplo de los resultados obtenidos por la metodología propuesta para una Nafta Virgen Pesada Fracción PI-165°C se muestra en la Tabla II. En las Tablas III y IV se muestran los resultados obtenidos⁷ para dos fracciones de otra Nafta Virgen, empleando una columna convencional (Vaselina sobre ladrillo refractario) y una columna capilar (llena con squaleno). En ambos se obtiene un número mayor de picos. En la columna capilar por su mayor resolución en una fracción tan estrecha como 110°-125°C se logra la separación hasta 33 picos cromatográficos. En muchos hay solamente uno o dos componentes, a diferencia de la columna convencional de vaselina donde hasta 4-5 compuestos coinciden en un solo pico cromatográfico. Sobre todo para la columna capilar el cálculo de todos los cromatogramas (7 fracciones) resulta sin integrador muy prolongado. Por la metodología propuesta la composición de la nafta se obtiene agrupada por tipos de compuestos. Los resultados son fáciles de calcular y el número de fracciones es solamente dos.

TABLE II
 "Naftas Vírgenes y Reformadas"
 Columnas 13 X y PEGA: Fracción PIE-185°C

COMPOSICIÓN HIDROCARBONADA		
HIDROCARBUROS	A	B
Parafinas C ₃	—	—
Parafinas C ₄	2.9	T
Parafinas C ₅	6.4	1.4
Naftenos C ₅	0.6	—
Parafinas C ₆	14.6	3.1
Naftenos C ₆	3.1	1.4
Aromáticos C ₆	0.7	0.9
Parafinas C ₇	12.8	6.1
Naftenos C ₇	6.7	1.5
Aromáticos C ₇	0.7	9.1
Parafinas C ₈	14.7	24.7
Naftenos C ₈	5.2	1.5
Aromáticos C ₈	2.8	14.5
Parafinas C ₉	12.3	15.6
Naftenos C ₉	4.4	—
Aromáticos C ₉	2.1	14.5
Parafinas C ₁₀	4.9	3.1
Naftenos C ₁₀	3.5	—
Aromáticos C ₁₀	0.3	1.8

A: Nafta de destilación directa. B: Nafta Reformada en reactores piloto, con bajo grado de reacción. T: Trazas.

TABLA III

"Nafta Destilación Directa"

Columna de Vaselina: Fracción PIE-120°C (% Peso)

POSIBLES COMPONENTES	NA	NB	NC
1) n C ₄	T	T	T
2) i C ₅	6,8	7,1	6,2
3) n C ₅	11,6	15,5	12,9
4) 2,2 DMB	0,4	0,3	0,2
5) 2 MP; 2,3 DMB	10,0	10,5	9,5
6) 3 MP	7,2	6,8	6,8
7) n C ₆	14,2	15,0	13,1
8) MCP	5,5	5,7	5,2
9) Benceno	1,7	1,9	1,5
10) 2,3 DMP; 2 MH _x	9,9	9,5	9,5
11) CH _x ; 3 MH _x	7,0	6,6	7,6
12) 1,1 DMCP; 3 EP	2,5	2,0	2,6
13) 1,3 DMCP; 1,2 DMCP 2,2,4 TMP	4,2	3,5	3,5
14) n C ₇	9,2	7,9	9,5
15) 1,2 DMCP (c)	0,7	0,6	0,7
16) MCH _x ; 2,2 DMH _x ; ECP	4,4	4,3	4,5
17) 1,1,3, TMCP	1,0	0,6	0,9
18) 2,5 y 2,4 DMH _x	0,7	0,3	0,4
19) 2,2,3 TMP; 1,2,4 TMCP (c-t-c)	0,5	0,3	0,5
20) 3,3 DMH _x 1,2,3 TMCP (c-t-c)	0,8	0,2	1,2
21) Tolueno; 1,1,2 TMCP; 2,3,4 TMP; 2,2,3 TMP; 2,3 DMH _x ; 2 M-3 EP; 1,2,4 TMCP (c-ct)	2,0	1,7	2,7
22) 3M-3EP; 3 EH _x ; 3 MHp; 1 M- 3 ECP (t); 1,4 DMCH _x (t); 1,1 DMH _x ; 1,3 DMCM _x	0,2	0,1	0,4
23) n-C ₈ ; 2,2,4,4, Tetra MP; 2,2,5 TMH _x ; 1,2,3 TMCP (c-c-c); 1,2 DMCH _x (t)	0,1	0,1	0,2

LEYENDA: n = normal
i = iso
M = Metil
E = Etil
B = Butano
P = Pentano
H_x = Hexano

Hp = Heptano
c = cis
t = trans
C = Ciclo
D = Di
T = Tri

NA, NB, NC = 3 Naftas provenientes de un mismo crudo, procesado en una Refinería del País.

TABLA IV

"Nafta Destilación Directa"

Columna Capilar (Squaleno): Fracc. 110°-125°C

COMPONENTE	% peso	COMPONENTE	% peso
1) 2 MP	0,2	2) 3 MP	0,2
3) n C ₆	0,8	4) 2,2 DMP MCP	0,5
5) Benceno	3,5	6) CH _x	1,6
7) 2 MH _x 2,3 DMP 2 MH _x	6,9	8) 3 MH _x 1,3 DMCP (c)	1,5
9) 1,3 DMCP (c)	1,4	10) 3 EP 1,2 DMCP (t)	2,6
11) n C ₇	22,8	12) 2,2 DMH _x 1,2 DMGP (c)	0,1
13) 1,1,3 TMCP	1,5	14) MCH _x 2,5 DMH _x	11,0
15) 2,4 DMH _x ECP	0,1	16) 3,3 DMH _x	2,6
17) 1,2,3 TMP (t,t,t)	2,8	18) 2,3,4 TMP	3,5
19) No identificado	0,2	20) 2,3,3 TMP	1,8
21) 2,3 DMH _x 2,3 MEP	1,3	22) 1,1,2 TMCP 2 MH _p	9,5
23) 4 MH _p	3,5	24) 3 MH _p	6,1
25) 1,2,3, TMCP (t,c)	0,3	26) 1,3 DMCH _x (e) 1,4 DMCH _x (t)	2,8
27) 1,3 MECP(t) 1,2 MECP(t)	1,4	28) nC ₈ 1,2 DMCH _x (t)	
29) DMCH _x (t)	1,1	1,2,3,4 TMCP (t,t)	3,2
31) DMH _p	4,3	30) DMH _p	1,4
33) No identificado	0,6	32) No identificado	0,2

NOTAS: En la fracción se encuentran hidrocarburos más ligeros producto de la separación limitada de la columna de destilación previa.

Los compuestos no identificados probablemente sean olefinas que no se encuentran reportadas para estas condiciones de análisis.

CONCLUSIONES

La metodología propuesta se caracteriza por un tiempo de ejecución relativamente corto, que facilita el análisis de rutina. Los resultados se obtienen en una forma que simplifica su empleo, en los casos que no es necesario la determinación de los isómeros por separado. Las naftas vírgenes ligeras pueden ser analizadas sin efectuar una percolación previa.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido realizado sin la entusiasta ayuda del personal técnico del CDIP. Agradecemos a la Dirección del CDIP el permiso para su publicación.

REFERENCIAS

1. LEIBNITZ E. "Hanbuch der gas-Chromatographie" 311, 1969. Ed. Mir (Mosú). GOLAY, M. J. E. *Nature (London)* 180, 435, 1957.
2. BRIANSKAYA VAZAHARENKO, E. K. "Análisis de naftas por cromatografía gas-líquido en columnas capilares", "Métodos de análisis de compuestos orgánicos del petróleo". Tomo 2. Ed. Nauka 7, 1969. Moscú.
3. BRIANSKAYA VAZAHARENKO, E. K. idid. "*Neftehimia*" 6, 784, 1966.
4. SIMEONE G. A., SPAGNOLO F. "Análisis gascromatográfica del controllo delle alimentazioni per reforming catalítico. "Revista dei combustibili 279, 2, 1973. Italia.
5. GONZÁLEZ J. A. e IBARRA E. "Análisis gascromatográfico de una nafta virgen ligera. "V conferencia Química U. O. 1973". "Sobre el análisis gascromatográfico de una nafta virgen ligera" informe CDIP Interno 1973.
6. BRUNNOCK, J. V. AND LUKE, L. A. "Determination of the hydrocarbon type composition of petroleum distillates boiling up to 185°C Using type X molecular sieves". *Anal. Chem.* 40, 2158, 1968. *Anal. Chem.* 41, 1126, 1969.
7. "Erdol" und Kohle—Erdgass petrochen" 24, 9, 586-591, 1971 (por Express Information N1, 1972. URSS).
8. DEMENTIEVA "Determinación de aromáticos en naftas" *Himia i Tecnología Topliv I Masel*, 2, 52, 1965. URSS.