

## CROMATOGRAFIA DE PARTICION DE HIDROCARBUROS SATURADOS

Por  
JUAN LOMBARDO, M. A. MOLINARI y O. A. LIRES

*Summary.* — A petroleum ether (boiling range less than 40°C) is analysed by gas liquid partition chromatography using an apparatus which is described.

Methyl propane, n-butane, methyl butane, n-pentane, 2-2-dimethyl butane, 2-3-dimethyl butane, 3-methyl pentane and n-hexane are separated and identified by molecular weight and vapor tension determinations.

A quantitative estimation of the composition was done and specific retention volumes and thermodynamic data are calculated.

### INTRODUCCION

En numerosas publicaciones<sup>1</sup> de los últimos años se describe la aplicación de la cromatografía gaseosa de partición a la separación de compuestos volátiles en mezclas mas o menos complejas, e identificación de los mismos mediante ciertos parámetros cromatográficos.

En el presente trabajo se emplea esta técnica para el análisis de un éter de petróleo de rango de ebullición inferior a 40° C, libre de hidrocarburos no saturados, separando los componentes e identificándolos mediante micro determinaciones de pesos moleculares y tensiones de vapor. Efectuando determinaciones en distintas condiciones experimentales ha sido posible calcular calores, energías libres y entropías de disolución de los componentes en el sustrato utilizado.

### SEPARACION CROMATOGRAFICA

La separación cromatográfica de los hidrocarburos constituyentes de la muestra se efectúa con un equipo construido por los autores

140

142

JUAN LOMBARDO, M. A. MOLINARI y O. A. LIRES

T. 48

El detector es de conductividad térmica y sus elementos sensibles (dos filamentos de platino de 0,050 mm. de diámetro y 10 ohms de resistencia a 20°C) están montados en sendas cámaras metálicas de aproximadamente 1 ml. de volumen, ubicadas antes del inyector de muestra (celda compensadora) y a la salida de la columna (celda detectora) respectivamente. Ambos filamentos constituyen dos de los brazos de un puente de Wheatstone alimentado por un acumulador de 6 volts, cuya salida se conecta a un potenciómetro registrador Speedomax G de 0-10 milivolts de rango mediante un atenuador fraccionario.

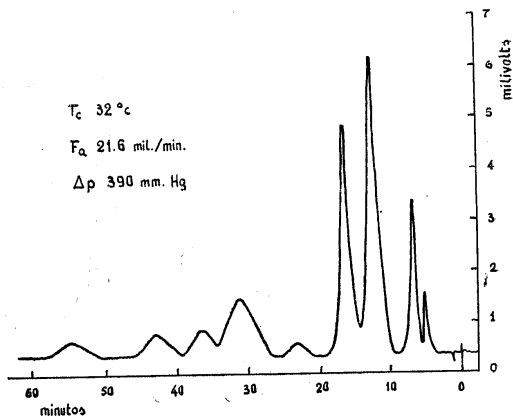


Fig. 2. — Cromatograma típico. Muestra: 20 microlitros.

Se emplea una columna cromatográfica helicoidal de tubo de cobre de 3 m. de longitud y 6.25 mm. de diámetro externo, utilizando como sustrato 3,37 g. de aceite de silicona DC 200, soportado al 5 % sobre vidrio Pyrex molido entre mallas 100 y 150, desactivado y seco. La fase líquida se incorporó al soporte inerte por disolución

y que permite operar a temperaturas entre 30 y 150°C, cuyo esquema se indica en la figura 1.

Las muestras se introducen a través de un cierre de goma (en el inyector de muestras) mediante una microjeringa con aguja hipodérmica. Para las determinaciones de volúmenes de retención específicos y datos termodinámicos se utilizan muestras del orden de 20 microlitros; cuando es necesario colectar las fracciones se inyectan hasta 150 microlitros sin afectar seriamente la eficiencia de las separaciones.

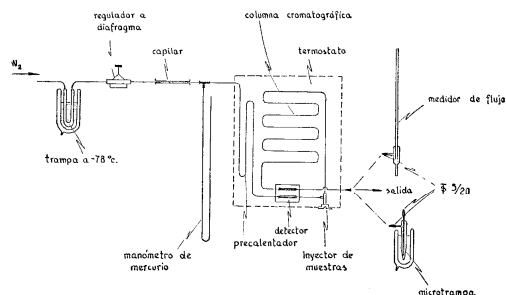


Fig. 1. — Esquema general del cromatógrafo de gases.

Como gas portador se utiliza nitrógeno, secándolo en una trampa enfriada a -78°C y regulando el flujo mediante una válvula a diafragma y una constricción capilar. El caudal gaseoso se determina a la salida del equipo con un medidor de desplazamiento de burbujas<sup>2</sup>.

El precalentador, inyector de muestra, columna cromatográfica y detector se encuentran alojados en un termostato de aire calentado eléctricamente y con circulación forzada mediante un ventilador centrífugo y deflectores. Se logra una regulación de temperatura de 0,5°C utilizando un termorregulador de bastón bimetalico especialmente construido.

en éter de petróleo y mezclado hasta evaporación parcial del solvente, llevando luego a constancia de peso en estufa a 140°C.

En cuanto a la eficiencia de las separaciones, es necesario indicar que se produce una superposición parcial de cola y frente entre algunos picos, efecto que se acentúa con el incremento de temperatura de operación de la columna.

La figura 2 representa un cromatograma típico del éter de petróleo analizado.

Aproximadamente a 30°C y flujo gaseoso del orden de 20 ml/min. (medido a la salida de la columna y temperatura ambiente) se obtiene la separación mas efectiva.

En la tabla 1 se dan algunos datos representativos de la eficiencia; se han calculado la separación relativa, agudeza de pico y resolución<sup>3</sup> para el par metil butano y n-pentano.

TABLA I

*Eficiencia de la columna cromatográfica.*

$T_c$ °C	$F_c \cdot f$ ml./min.	$t_c$ mm.	$t_d$ mm.	$\Delta t_d$ mm.	$S_{c-d}$	$Q_d$	$R_{c-d}$
32	17.1	43.8	56.5	13.3	0.28	4.24	1.19
39	16.6	34.8	45.0	12.8	0.29	3.52	1.02
55	15.9	24.0	30.5	13.5	0.27	2.26	0.61

#### Referencias:

- $T_c$  temperatura de la columna.
- $F_c \cdot f$  flujo gaseoso medido a la salida de la columna y corregido por temperatura, tensión de vapor de agua y pérdida de carga en la columna (1).
- $t_c$  y  $t_d$  tiempos de retención para el metil-butano y el n-pentano, expresados en mm. de carta (veloc. carta 3.417 mm./min.).
- $\Delta t_d$  ancho del pico de n-pentano sobre la línea base.
- $S_{c-d}$  separación relativa, dada por  $S_{c-d} = \frac{t_d - t_c}{t_c}$
- $Q_d$  agudeza de pico, dada por  $Q_d = \frac{t_d}{\Delta t_d}$
- $R_{c-d}$  resolución, dada por  $R_{c-d} = S_{c-d} \cdot Q_d$ .

Los picos cromatográficos se designan con letras a, b, c, etc., en orden de tiempos de retención crecientes para distinguirlos en el resto del trabajo.

Los componentes emergentes de la columna se colectan en microtrampas enfriadas a  $-78^{\circ}\text{C}$  (construidas de vidrio Pyrex y conteniendo "ballottini" de vidrio en su interior para aumentar la superficie de contacto) para efectuar su identificación. Estas microtrampas se conectan a la salida de la celda detectora con un corto trozo de tubo de látex.

DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

El dispositivo empleado para las determinaciones se muestra en la figura 3.

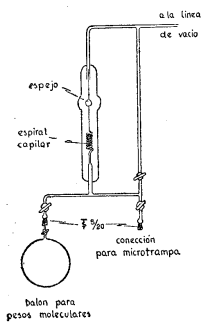


Fig. 3. — Dispositivo para determinar pesos moleculares.

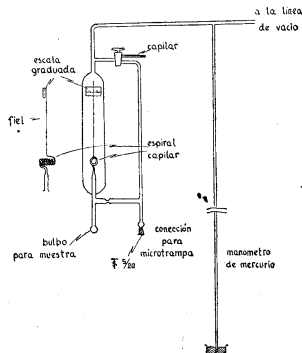


Fig. 4. — Dispositivo para determinar tensiones de vapor.

Los pesos moleculares de las fracciones cromatográficas separadas, se determinan por medición de la densidad de vapor a baja presión (entre 5 y 15 mm de mercurio) y aplicando las leyes de los gases ideales.

Se pesa una pequeña masa de vapor (entre 20 y 50 mg.) contenida en un balón de volumen y tara conocidos (aproximadamente 400 ml. y 25 g.) a temperatura ambiente y presión medida. Esta se determina mediante una tenue espiral capilar de Pyrex, cuya deformación por efecto de la diferencia de presión entre su interior (vapores) y exterior (evacuado a  $10^{-3}$  mm de mercurio) se mide por el desplazamiento de la imagen del pequeño espejo sobre una escala graduada.

Se opera con un equipo de vacío capaz de alcanzar  $10^{-4}$  mm. de mercurio y para efectuar las condensaciones de los vapores se emplean baños de nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

Pesando aproximadamente 30 mg de vapor de peso molecular 80 el error del método es menor de 3 %.

En la tabla 2 se dan los pesos moleculares determinados.

TABLA 2

Pesos moleculares de las fracciones cromatográficas.

Fración	Picos cromat. presentes	Peso molecular exp. (1)	Peso molecular teórico
1	a - b	59.1	Butanos 58.0
2	c	73.5	Pentanos 72.0
3	d	73.4	Pentanos 72.0
4	f - g	84.5	Hexanos 86.0
5	i	97.0	Heptanos 100.0

(1) Promedio de varias determinaciones.

DETERMINACION DE TENSIONES DE VAPOR

El dispositivo empleado para las determinaciones de tensión de vapor se indica en la figura 4. El órgano sensible del instrumento es una espiral capilar de Pyrex, a cuyo interior está conectado un pequeño bulbo (donde se encierra la sustancia cuya tensión de vapor se va a determinar) y con su extremo superior cerrado, soportando un delgado fiel que se desplaza frente a una escala graduada. Se utiliza como instrumento de cero, leyendo la presión en un manómetro de mercurio.

Para determinar las tensiones se sumerge el bulbo (conteniendo el vapor) en un baño termostatzado a la temperatura deseada y se mide la presión de equilibrio.

Debido al pequeño volumen del bulbo (aproximadamente 1 ml.) se pueden efectuar determinaciones con muestras de pocos miligramos; para obtener resultados correctos es necesario eliminar los gases disueltos en la muestra antes de encerrarla en el bulbo.

En la figura 5 se encuentran las curvas de tensión de vapor experimentales de las fracciones aisladas comparadas con valores para hidrocarburos puros extraídos de "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds" de J. Timmermans.

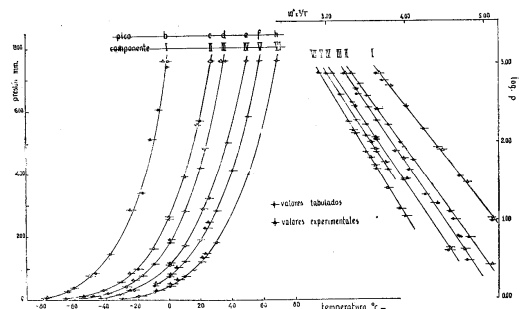


Fig. 5. — Tensiones de vapor de las fracciones cromatográficas. — Referencias: I. n-butano; II. metil butano; III. n-pentano; IV. 2-2 dimetil butano; V. 2-3 dimetil butano; VI. n-hexano.

De la comparación de las curvas de presión de vapor experimentales y las teóricas y de los pesos moleculares determinados se concluyen las siguientes identidades:

- pico a Metil.propano
- pico b n-butano
- pico c metil-butano
- pico d n-pentano
- pico e 2-2-dimetil-butano
- pico f 2-3-dimetil-butano
- pico h n-hexano

CALCULO DE LOS VOLUMENES DE RETENCION ESPECIFICOS

Se define el volumen de retención específico  $V_r$  como el volumen de gas portador (corregido a p. n.) que pasa por una columna ideal conteniendo 1 g de sustrato, entre los instantes de inyección y elución del máximo de concentración a una temperatura determinada. Esta columna ideal está caracterizada por tener pérdida de carga nula y no poseer espacios muertos entre el inyector y el detector. <sup>4,5</sup>

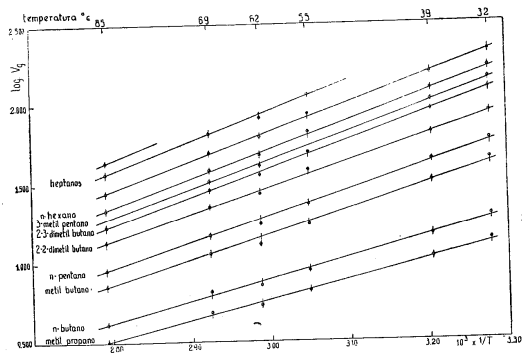


Fig. 6. — Variación de los volúmenes de retención específicos con el incremento de temperatura

De este modo el valor de  $V_r$  solo está relacionado con el coeficiente de partición y los parámetros experimentales y manteniendo constantes estos últimos, solo será función del primero y resultará un valor característico para cada compuesto.

Del conjunto de cromatogramas obtenidos se calculan los volúmenes de retención específicos para cada banda cromatográfica, de acuerdo al método clásico <sup>4</sup>.

En la figura 6 se representan los valores de  $\log V_r$  en función de la inversa de la temperatura de la columna para cada pico, obteniéndose una serie de rectas dentro del error experimental.

Se traza además un gráfico de  $\log V_g$  en función de los puntos de ebullición de los hidrocarburos identificados. Resulta así una función lineal (figura 7) pudiéndose identificar al pico  $g$  como 3-metil pentano y calcular los valores de  $V_g$  para el 2-2-dimetil propano y para el 2-metil pentano (que no aparecen en el cromatograma por estar ausentes en la muestra, o bien por estar en concentración inferior a la mínima detectable).

#### CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE PARTICION

El coeficiente de partición se define como la razón entre las masas de soluto por unidad de volumen de sustrato y por unidad de volumen de fase gaseosa  $^6$ .

El volumen de retención específico está ligado con el coeficiente de partición  $K$  por la relación:

$$V_g = \frac{273 \cdot K}{T_c \cdot \rho}$$

donde  $T_c$ : temperatura de la columna;  $\rho$ : densidad del sustrato a la temperatura de la columna.

Los valores de los coeficientes de partición calculados se dan en la tabla 3.

TABLA 3  
Coeficientes de partición calculados. — Sustrato; silicona DC 200

Tem. °C	Coeficiente de partición									
	metil-propano	n-butano	2,2-dimetil-propano	metil-butano	n-pentano	2,2-dimetil-butano	2,3-dimetil-butano	2-metil-pentano	3-metil-pentano	n-hexano
32	14.4	20.8	26.6*	47.6	63.3	92.8	131.	137. *	151. *	180.
55	7.5	10.0	13.4*	19.6	26.7	42.2	56.8	60.1*	66.7*	76.5
85	3.9	4.9	6.3*	8.6	10.8	16.3	20.3	21.4*	23.9*	26.1

(\*) Valores interpolados a partir del gráfico los  $V_g = f$  (p. ebullición)

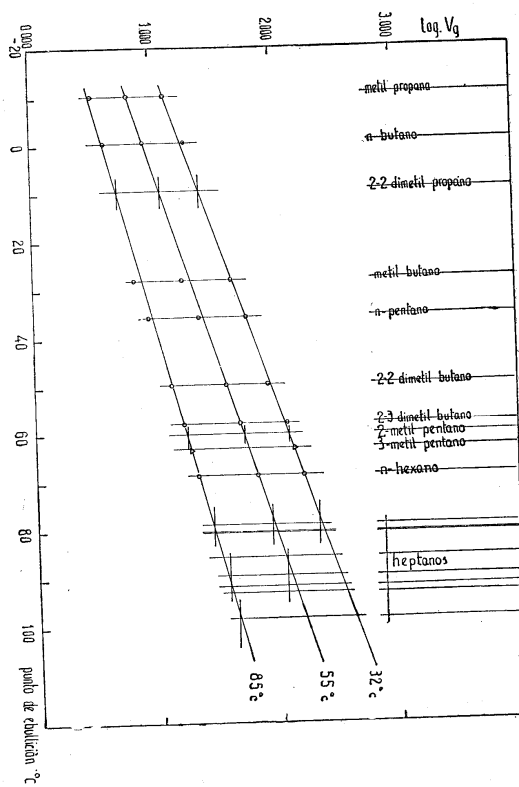


Fig. 7. — Variación de los volúmenes de retención específicos con el punto de ebullición de los hidrocarburos.

#### CALCULO DE DATOS TERMODINAMICOS

A partir de los valores de los parámetros cromatográficos, es posible calcular algunos datos termodinámicos del proceso involucrado en la separación  $^{7,8}$ . Así, resulta posible calcular los valores de las energías libres, calores y entropías de disolución.

Se demuestra que  $^4$ :

$$\frac{d \ln V_g \rho}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

siendo  $\Delta H$  el calor de disolución. Así tendremos:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln V_g}{d(1/T)} + RT^2 \frac{d \ln \rho}{dT}$$

El valor de  $d \ln V_g/d(1/T)$  se obtiene de los valores de  $V_g$  y  $T$  experimentales. Del conocimiento de la densidad del sustrato a una temperatura y su coeficiente de expansión se calcula el valor de  $d \ln \rho/dT$ .

La densidad del sustrato (silicona DC 200) determinada picnométricamente es 0,993 g/ml a 22°C y el coeficiente de expansión medio entre 22 y 100°C, por el mismo método, es  $1,19 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Del conocimiento del valor del coeficiente de partición se puede calcular la energía libre de disolución por:

$$-\Delta G = RT \ln K$$

y de los valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  las entropías de disolución:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

En la tabla 4 se dan los valores calculados que corresponden al pasaje de un mol de vapor, desde la fase gaseosa a la líquida.

#### ESTIMACION DE LA COMPOSICION DE LA MUESTRA

Se efectúa una estimación de la composición de la muestra en base a las áreas de los picos cromatográficos. Debido a que no se efectuaron curvas de calibración para cada componente, la estimación es sólo aproximada.

TABLA 4  
Datos termodinámicos de disolución en silicona DC 200 a 55°C

Componente	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$-\Delta S$
	Kcal/mol	Kcal/mol	cal/mol °K
Metil propano	6,0	1,3	14,3
n-butano	6,3	1,4	14,9
2-2-dimetil propano	6,4	1,7	14,2
metil butano	7,4	1,9	16,9
n-pentano	7,7	2,1	17,1
2-2-dimetil butano	7,7	2,4	16,0
2-3-dimetil butano	8,2	2,6	17,1
2-metil pentano	8,2	2,7	16,9
3-metil pentano	8,3	2,7	16,9
n-hexano	8,5	2,8	17,3

Las áreas se determinaron recortando y pesando los picos de los cromatogramas obtenidos en el registrador.

La composición aproximada es la siguiente:

metil propano	: 2,6 %
n-butano	: 9,7 »
metil butano	: 29, »
n-pentano	: 25, »
2-2-dimetilbutano	: 2, »
2-3-dimetil butano:	14, »
3-metil butano	: 5,5 »
n-hexano	: 5, »
heptanos	: 6,9 »
	99,7 »

#### CONCLUSIONES

El empleo de columnas con silicona DC 200 soportada sobre Pirex molido entre mallas 100 y 150 ha resultado satisfactorio para la separación de hidrocarburos parafínicos livianos,  $C_4 - C_6$ , operando en condiciones experimentales adecuadas.

Ha sido posible identificar los componentes de una mezcla comercial, relacionando parámetros cromatográficos y determina-

ciones de peso molecular y tensión de vapor, pudiéndose además calcular por interpolación los volúmenes de retención de hidrocarburos no presentes en la muestra.

A partir de los resultados cromatográficos se han calculado datos termodinámicos y coeficientes de partición, que contribuyen a interpretar el proceso fisicoquímico de separación.

#### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. Gerardo J. Videla por sus asistencia durante la realización del trabajo y discusión de los resultados.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) "Principales and practice of gas chromatography". R. L. PEZOSK, JOHN WILEY & SONS INC., New York, 1959, Appendix II; Bibliography.
- (2) W. J. GOODBRINK. — *J. Soc. Chem. Ind.* 63, 351 (1944).
- (3) W. L. JONES y R. KILLESBACH. — *Anal. Chem.* 30, (10), 1591 (1958).
- (4) A. B. LITTLEWOOD, G. S. C. PHILLIPS y D. T. PEICE. — *J. Chem. Soc.*, 1480 (1955).
- (5) AMBROSE, KEULEMANS y PURNELL. — *Anal. Chem.* 30, (10), 1583 (1958).
- (6) D. H. JAMES y A. P. MARTIN. — *Analyst* 77, 915 (1952).
- (7) PORTER, DEAL y STROSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2999 (1956).
- (8) C. PHILLIPS. — "Gas chromatography", Academic Press Inc., N. Y. 1956, páginas 67 y siguientes.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA

Recibido, junio de 1960,

#### BIBLIOGRAFIA

*Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auf. *Magnetische Werkstoffe*. (Tratado de Química Inorgánica de Gmelin, 8a. Edic. Materiales Magnéticos). Suplemento del volumen Hierro, N° 59, D, XXXVIII + 580 págs. Verlag Chemie GmbH, Weinheim-Bergstrasse, 1959 (D. M. 321).

Este volumen, al cual se lo describe como un suplemento de los correspondientes al hierro, es también un suplemento al material que se refiere al cobalto, níquel, manganeso y cromo. Su gran interés deriva de la considerable importancia práctica que tienen las aleaciones de los mencionados metales, en especial en el campo de las aplicaciones eléctricas, que se extienden a todas las industrias.

Comprende la literatura hasta 1949, con excepción de aquellos capítulos que se refieren a las aleaciones del manganeso y del cromo, así como a semiconductores ferromagnéticos, en cuyo caso ha sido revisada hasta el final de 1955.

El volumen comienza con una introducción sobre los materiales magnéticos que comprende su nomenclatura, las unidades magnéticas y eléctricas que se han de emplear y las teorías sobre el ferromagnetismo.

Continúa luego con los elementos y aleaciones ferromagnéticas. Después de 26 páginas dedicadas a las propiedades magnéticas del hierro, comienza la descripción de las aleaciones del mismo con otros elementos. Estas se detallan dándose toda la información que en la época se podía obtener, que muy pequeña para algunas, puede llegar a varias páginas en aquellas más estudiadas. En el caso de los elementos cobalto y níquel, se han incorporado los datos fundamentales sobre sus propiedades y muy extensamente aquellos relacionados con sus propiedades paramagnéticas, prosiguiendo igualmente con las aleaciones correspondientes. Merece señalarse que el níquel ha requerido 60 páginas para la descripción de sus propiedades fundamentales. En cambio, en el caso del manganeso y el cromo sólo se señalan sus aleaciones.

Una buena extensión del volumen está dedicada a la importante clase de semiconductores ferromagnéticos. Otro número bastante grande de páginas comprende las patentes que han sido revisadas hasta junio de 1957.

Los índices son siempre útiles y en este caso particular el índice de aleaciones que va al final, tiene un valor especial como referencia para su ubicación en el texto. No hay duda que hasta la fecha de revisión de la literatura, este volumen resulta inapreciable. De allí en adelante, con la enorme producción