

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

USO DE CO₂ SUPERCRÍTICO PARA
LA PURIFICACIÓN DE

P A R A F I N A S

TESIS

Para obtener el título de:

QUÍMICO

José Manuel
Hernández Solís

FALLA DE ORIGEN





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.

Jurado asignado

Presidente	Prof Armando Manjarrez Moreno
Vocal	Prof Santiago Capella Vizcaino
Secretario	Prof Francisco Rojo Callejas
1er. suplente	Prof Luis Alberto Vicente Hinestroza
2do suplente	Prof Araceli Patricia Peña Alvarez

Sito donde se desarrollo el tema

Laboratorio de Cromatografia de Gases del
Departamento de Química Analítica. Facultad de
Química UNAM.

Asesor del tema

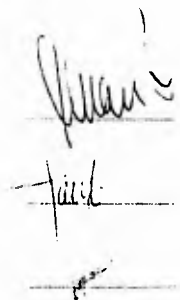
Dr. Armando Manjarrez Moreno

Supervisor técnico

M en C. Santiago Capella Vizcaino

Sustentante

José Manuel Hernández Solís



A mis padres

Mi más sincero agradecimiento

En especial al Mtro Santiago Capella, quien, sin conocerme en lo absoluto, me dió la oportunidad de trabajar en su laboratorio, me procuró varias becas, tuvo una gran paciencia cuando las cosas no me salían, pero sobre todo por haber tenido confianza en mí.

Al Dr. Armando Manjarrez Moreno por su valiosa asesoría y aportes bibliográficos.

A la Mtra. Carmen Labastida, por haberme iniciado en la Cromatografía de Gases

A mis compañeros de laboratorio

INDICE

	Página
Capitulo 1 INTRODUCCION	1
1.1 Aceites básico minerales	1
1.2 Extracción con fluidos supercríticos	8
1.3 Uso de CO ₂ supercrítico en matrices líquidas	16
1.4 Algunas aplicaciones a la industria Petrolera y Petroquímica	18
Capitulo 2 PLAN DE TRABAJO	20
Capitulo 3 PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1 Métodos de análisis empleados en este estudio	24
3.1.1 Sistema de Cromatografía con Fluidos Supercríticos (CFS)	24
3.1.2 Sistema CG/EM	27
3.1.3 Determinación del contenido no sulfonable (ASTM D 483 - 92)	28
3.2 Estudios realizados	28
3.2.1 Tratamiento directo del aceite básico con CO ₂ supercrítico	28
3.2.2 Separación de aromáticos y parafinas por tratamiento directo con CO ₂ supercrítico	31
3.2.3 Tratamiento con CO ₂ supercrítico del aceite básico empleando distintos adsorbentes sólidos	34

3.3 Reactivos	37
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSION	38
4.1 Montaje y evaluación del sistema de Cromatografía con Fluidos Supercríticos (CFS)	38
4.1.1 Resolución de diferentes mezclas sintéticas	38
4.1.2 Linealidad del sistema y factores de respuesta relativos	42
4.1.3 Repetibilidad	46
4.1.4 Selectividad del detector (FID)	48
4.1.5 Análisis de aceite básico	48
4.2 Estudio de la formación de fases en el sistema aceite básico/CO ₂ supercrítico	54
4.2.1 Determinación del tiempo de equilibrio	54
4.2.2 Estudio de la formación de fases	57
4.3 Tratamiento directo/dinámico de aceite básico con CO ₂ supercrítico	60
4.4 Tratamiento directo/dinámico de aceite básico con CO ₂ supercrítico en presencia de adsorbentes sólidos	61
4.4.1 Evaluación del tratamiento con florisil bajo diferentes condiciones	63
Cápitulo 5 CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFIA	69

Capítulo 1

INTRODUCCION

1.1 Aceites básicos minerales (32)

Desde finales del siglo pasado los aceites minerales provenientes de cortes intermedios de la destilación primaria del petróleo crudo, han sido empleados en una vasta gama de usos y productos industriales. Como es de suponerse, a lo largo de todo ese tiempo los avances tecnológicos en este campo, así como las crecientes normatividades ecológicas, han ido modificando los procesos de refinación a los que han sido sometidos estos aceites, con el fin de reducir costos y residuos peligrosos generados de las distintas etapas de la refinación.

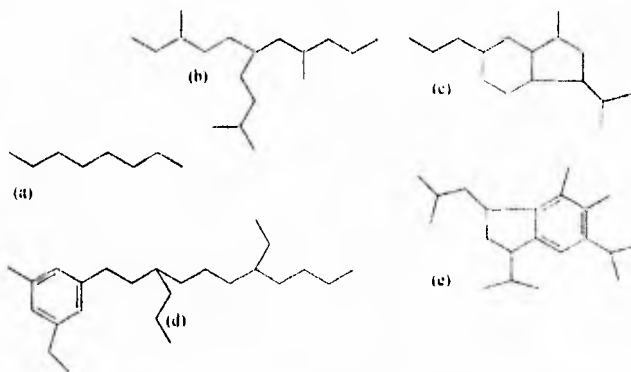
Los aceites básicos al ser subproductos de la refinación del petróleo crudo requieren de una serie de pasos físicos y químicos adicionales para ser usados; entre los aceites más importantes se encuentran los lubricantes y los aceites blancos empleados en las industrias de alimentos, cosméticos y farmacéuticos.

Muchas de las propiedades de estos aceites dependen de su composición química, por lo que es importante precisarlas de acuerdo a sus componentes provenientes del petróleo crudo.

Los componentes del aceite crudo son clasificados de manera general en:

1 Hidrocarburos. Compuestos orgánicos formados exclusivamente de carbono e hidrógeno, predominan en todo aceite crudo y pueden ser subdivididos adicionalmente en n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, hidrocarburos aromáticos y anillos mixtos alifáticos-aromáticos.

En la figura 1.1.1 se muestran algunos de los hidrocarburos típicos del petróleo crudo.



Estructuras típicas en aceite básico: (a) n-parafinas, (b) isoparafinas, (c) cicloparafinas (d) Hidrocarburo aromático, (e) Anillo mixto alifático-aromático

Figura 1.1.1 Ejemplos de hidrocarburos presentes en los aceites crudos

Estos ejemplos son una burda simplificación ya que en realidad hay muchos hidrocarburos que son combinaciones de estas clases, por ejemplo ciclos alquil - sustituidos o policíclicos mixtos conteniendo anillos aromáticos y anillos totalmente saturados.

2 No hidrocarburos. Muchos compuestos orgánicos en el aceite crudo incorporan otros elementos (S, O₂, N₂), algunas veces dentro de estructuras cíclicas o como grupos funcionales unidos a la estructura hidrocarbonada, casi todos los compuestos organo-azufrados y organo-nitrogenados son moléculas heterocíclicas. En contraste, las principales moléculas conteniendo oxígeno son ácidos carboxílicos, ya sea en forma de ácidos alifáticos saturados o ácidos nafténicos; trazas de fenoles y furanos pueden estar también presentes. Los compuestos organometálicos están usualmente presentes en cantidades de trazas.

En la figura 1.1.2 se muestran algunos de los no hidrocarburos típicos del petróleo crudo

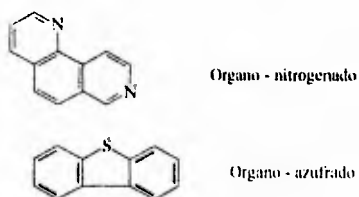


Figura 1.1.2 Ejemplos de no - hidrocarburos.

Finalmente, en el petróleo crudo hay resinas y asfaltenos de muy alto peso molecular los cuales contienen una variedad de estructuras aromáticas y anillos heterocíclicos.

Propiedades de los aceites básicos en función de los hidrocarburos presentes. Los alcanos, naftenos y aromáticos del mismo peso molecular tienen propiedades físicas y químicas marcadamente diferentes por lo que las cantidades relativas de estos en los aceites básicos, afectan propiedades como la viscosidad, densidad, la estabilidad a la oxidación y a la degradación (E.O.D), propiedades a altas o bajas temperaturas, etc.

A continuación se presenta una tabla comparativa de las principales características de estos constituyentes

Compuesto	Viscosidad	Densidad	E.O.D.
Alcanos	Baja	Baja	Alta
Naftenos	Media	Media	Media
Aromáticos	Alta	Alta	Muy baja
Anillos Heterocíclicos	---	---	Muy baja

Tabla 1.1.1 Propiedades de los constituyentes del petróleo

De la tabla 1.1 se observa que los compuestos aromáticos y heterocíclicos, a pesar de que los primeros tienen los más altos índices de viscosidad y densidad -características deseables en un aceite básico-, son inestables a la oxidación y a la degradación, lo cual representa un serio problema pues ocasiona dramáticos cambios en la calidad de los aceites básicos. Algunos de estos cambios son:

- Corrosión debido a la formación de ácidos orgánicos
- Formación y floculación de polímeros y resinas.
- Cambio en la viscosidad
- Pérdida de resistividad eléctrica.

Asimismo, los compuestos aromáticos policíclicos (PAHs) son un problema de salud en aceites farmacéuticos no tratados, como en el aceite blanco medicinal.

Tipos de aceites básicos. La composición de los aceites básicos depende de los aceites crudos de los cuales provienen, se clasifican de acuerdo a su composición química en aceites básicos parafínicos y en aceites básicos nafténicos, a partir de ambos las refinerías pueden producir diferentes aceites minerales con propiedades específicas para distintas aplicaciones, estos son:

Aceites blancos. Son aceites altamente refinados cuyos componentes son enteramente saturados; los compuestos aromáticos han sido eliminados por tratamiento con ácido sulfúrico fumante, extracción selectiva con disolventes o hidrogenación selectiva. Son virtualmente incoloros y los más refinados son utilizados en la industria farmacéutica.

Aceites electricos y de proceso Estos aceites están ligeramente refinados, los primeros son usados en los transformadores electricos como aislantes eléctricos y los segundos en productos industriales como plastificantes en llantas de automóviles, tintes, etc.

En México, la especificación para este tipo de aceites es fijada por Petróleos Mexicanos (PEMEX), la cual es la siguiente

Peso específico	0.850
Densidad API	34.4
Temperatura de inflamación	105 °C
Indice de viscosidad	101
Temperatura de escurrimiento	-12 °C
Materia no sulfonable	98%
Color	+21 (Amarillo pálido)

Tabla 1.1.2 Especificación en México de aceites de proceso.

Etapas de la refinación del aceite básico. El proceso de refinación de un aceite básico consiste en la separación de los componentes deseables de la masa del petróleo crudo y comprende en general las siguientes etapas

Destilación En esta etapa el aceite crudo es sometido a destilación, en la cual se eliminan tanto componentes de bajo punto de ebullición (gases, gasolinas, querosina, diesel, gasóleo) como los de muy alto (asfaltos, resinas, aceite pesado). Los aceites básicos presentan puntos de ebullición intermedios.

Remoción de aromáticos. Como se señaló en la tabla 1.1.1 los componentes aromáticos confieren inestabilidad a los aceites minerales por lo que es necesario su eliminación. Los procesos que han sido utilizados para eliminar a estos han sido por:

- Tratamiento ácido.
- Hidrogenación catalítica.
- Extracción por disolvente.

Remoción de ceras. La eliminación de aromáticos por cualquiera de los tres métodos produce un aceite enriquecido en componentes parafínicos, entre los cuales abundan las parafinas lineales de cadena larga de alto punto de fusión (ceras) que precipitan a temperaturas relativamente bajas, lo cual limita su empleo. Es por ello que es necesario eliminar este tipo de componentes parafínicos.

Terminado. El aceite resultante de los pasos anteriores está constituido esencialmente por componentes isoparafínicos y nafténicos, sin embargo, todavía contiene trazas de componentes polares que contienen nitrógeno, oxígeno y en menor grado azufre, los cuales además ser en parte responsables del color, son inestables también a la oxidación y degradación. Asimismo, los aceites han ido adquiriendo humedad. Todo ello resulta en aceites que con el tiempo adquieren colores indeseables para muchas de sus aplicaciones.

en especial para aquellos aceites conocidos como aceites blancos los cuales son altamente refinados e incoloros por lo que son empleados en la industria alimentaria y farmacéutica. La humedad también los descalifica para aquellas aplicaciones en la industria eléctrica

Todo ello obliga a una última etapa que elimine este tipo de componentes indeseables. En general, este ajuste final consiste en la percolación del aceite a través de materiales adsorbentes sólidos con propiedades decolorantes y deshidratantes que pueden ser de origen mineral (arcilla, bauxita, magnesita, bentonita, etc), de origen orgánico (carbón activado, aserrín) y sintéticos (sílica gel, alúmina gel e hidróxido férrico gel), los cuales eliminan el color y la humedad en los aceites básicos, otorgándoles la estabilidad y la apariencias requeridas para su aplicación

Actualmente, la hidro-terminación está suslituyendo completamente estos procesos.

En los últimos cuarenta años se han venido desarrollando nuevos procesos de extracción dentro de la industria petrolera encaminados a abatir costos y desechos peligrosos de la refinación del petróleo, el que más destaca por sus características únicas y atractivas es el uso del CO₂ en condiciones supercríticas

1.2 Extracción o tratamiento con fluidos supercríticos (EFS o TFS) (1 - 5, 8).

Fluidos supercríticos (FS) Un fluido se dice que está en su estado supercrítico cuando tanto su temperatura y presión están por arriba de sus valores críticos. Si sólo uno o ninguno de estos dos parámetros cumple esta condición, se dice entonces que está en su estado subcrítico.

Un fluido supercrítico presenta propiedades termodinámicas y de transporte particularmente singulares tales como densidad, viscosidad y coeficiente de difusión intermedias entre las de líquidos y las de gases. Esta particular combinación de propiedades es una característica única de los fluidos supercríticos que los hace muy útiles como disolventes. La densidad de estos fluidos es relativamente alta, parecida a la de un líquido, por consiguiente tienen un buen poder disolvente, mientras que la viscosidad relativamente baja y la difusividad relativamente alta como la de un gas, les proporciona una gran capacidad de penetración dentro de matrices sólidas. Debido a estas propiedades la rapidez de transferencia de masa de los solutos es mayor dentro de un fluido supercrítico que dentro de un líquido.

Propiedad	Gas	Fluido supercrítico	Líquido
Densidad (g/cc)	$(0.6 - 2.0) \times 10^{-3}$	0.2 - 0.9	0.6 - 1.6
Coefficiente de difusión (cc/s)	0.1 - 0.4	$(0.2 - 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 - 2.0) \times 10^{-5}$
Viscosidad (g/cm/s)	$(1 - 3) \times 10^{-4}$	$(1 - 9) \times 10^{-4}$	$(0.2 - 3.0) \times 10^{-2}$

Tabla 1.2.1 Algunas propiedades físicas de los fluidos supercríticos.

Los disolventes supercríticos penetran los sustratos más fácilmente y se aproximan al equilibrio más rápidamente que los líquidos normales, porque tienen difusividades más altas y viscosidades más bajas que los líquidos. Además, no presentan problemas de tensión superficial o mojado.

Las extracciones son generalmente completadas de 10 a 60 min de forma cuantitativa, mientras que extracciones con disolventes líquidos pueden llevar horas e inclusive días.

Los fluidos supercríticos pueden modificar sus propiedades tales como la densidad y viscosidad, dentro de amplios intervalos por medio de pequeños cambios en la presión o la temperatura. La zona cercana al punto crítico presenta grandes variaciones de la densidad del fluido supercrítico con respecto a cambios pequeños en la presión o en la temperatura.

Dado que la fuerza solvatante de un fluido supercrítico está directamente relacionada a su densidad, la habilidad solvatante de un fluido supercrítico hacia una especie puede ser fácilmente modificada sólo cambiando la presión de extracción ~ no así la de un líquido, que es esencialmente constante e independiente de las condiciones de extracción. Hecho que permite tener una gran escala de valores de densidades, pudiendo extraer selectivamente compuestos sólo con variar la presión de extracción. A temperatura constante, la extracción a presiones bajas favorece la extracción de analitos poco polares, a presiones mayores, en cambio, se favorece la extracción de analitos más polares y de mayor peso molecular. La capacidad de controlar el poder de disolución es de gran utilidad en los procesos de extracción.

A pesar de las evidentes ventajas de los fluidos supercríticos, estos no deben ser sobrestimados, es un hecho que la fuerza solvatante de los fluidos supercríticos se aproxima a la de los líquidos cuando sus densidades aumentan, no obstante, aún así los compuestos orgánicos son más solubles en disolventes líquidos que en fluidos supercríticos.

Fluido	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (atm)
CO ₂	31	73
N ₂ O	36	72
NH ₃	132	112
MeOH	240	78
CCLF ₃	29	38
Etano	32	48
Etileno	10	51

Tabla 1.2.2 Parámetros críticos de algunos fluidos supercríticos representativos.

Consideraciones experimentales. Los extractos obtenidos pueden analizarse por cualquier técnica que sea apropiada para los analitos extraídos. Además de los métodos cromatográficos tradicionales, es posible el uso de la cromatografía con fluidos supercríticos (CFS) (7), es también común el uso de la espectroscopia, electroquímica, radioquímica y gravimetría.

La EFS es simple de llevar a cabo en el laboratorio, una bomba suministra el fluido de extracción a una presión conocida a la celda de extracción, la cual es colocada dentro de un horno para mantenerla por arriba de la temperatura crítica del fluido supercrítico. Durante la extracción, los analitos solubles se fraccionan de la mayor parte de la matriz hacia el fluido supercrítico, y arrojados a través de un restrictor de flujo el cual se halla dentro de un colector que está normalmente a presión ambiental.

Los fluidos usados para la extracción son usualmente gases a condiciones ambientales, por lo que evacuan el colector dejando los analitos alojados en este.

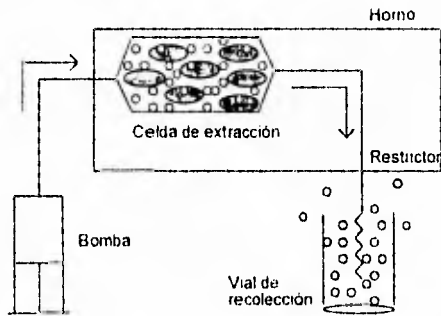


Figura 1 2 1 Esquema de un sistema de extracción con fluidos supercríticos.

Muchas variables experimentales deben ser consideradas y optimizadas para que la extracción sea exitosa, incluyendo la elección del fluido supercrítico, las condiciones de

presión y temperatura, el tiempo de extracción, el tamaño de la muestra, el método usado para recolectar los analitos extraídos y el diseño del equipo requerido.

Elección de las condiciones experimentales La elección de las condiciones experimentales de la extracción en condiciones supercríticas se basan en las condiciones de presión y temperatura donde los analitos tienen la mayor solubilidad en el fluido supercrítico, sin embargo, se sugiere trabajar en la presión umbral (la presión donde los analitos se vuelven significativamente solubles), esto es para evitar coextraer otros analitos, lo cual a veces no es posible.

Los datos y correlaciones de solubilidad proveen información útil para la elección de las condiciones experimentales iniciales de la extracción. Sin embargo, la determinación de las condiciones de extracción óptimas han sido en gran parte empíricas. La extracción en condiciones supercríticas a menudo involucra la recuperación de una variedad compleja de analitos, en tales casos, la extracción debe ser optimizada por grupos de compuestos, lo cual complica la predicción de las condiciones óptimas de extracción.

Elección del fluido supercrítico. El CO₂ supercrítico ha sido la elección para mayoría de los estudios de extracción debido principalmente a sus características prácticas: condiciones críticas relativamente bajas ($T_c = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c = 73\text{ atm}$) permitiendo la extracción de compuestos térmicamente lábiles, baja toxicidad y reactividad, alta pureza (se le puede disponer en forma muy pura, mayor al 99.9999%), bajo costo, se vaporiza al alcanzar la presión atmosférica, lo que permite que los analitos extraídos se aislen fácilmente para posterior análisis y/o acoplados directamente a técnicas analíticas cromatográficas.

Desafortunadamente, el CO₂ supercrítico no tiene suficiente poder solvatante a las presiones típicas de trabajo (80-600 atm) para extraer cuantitativamente analitos francamente polares, en terminos generales el CO₂ es un excelente medio para extraer especies no polares tales como alcanos o terpenos; es relativamente bueno para extraer especies moderadamente polares, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), aldehidos, esterés, alcoholes y pesticidas organoclorados. Su fuerza disolvente puede ser incrementada añadiendo a este un pequeño porcentaje de un compuesto orgánico polar llamado comúnmente *modificador*.

Extracciones selectivas. La fuerza solvatante de un fluido supercrítico puede ser fácilmente controlada cambiando la presión (en menor grado la temperatura), lo cual hace posible llevar a cabo extracciones selectivas con sólo un fluido supercrítico, simplemente variando las condiciones de extracción. A pesar de que la obtención de un analito puro de una matriz compleja es poco probable, se han mostrado extracciones secuenciales de diferentes clases de compuestos.

Algunas extracciones selectivas pueden ser llevadas a cabo depositando los analitos sobre un adsorbente; por ejemplo, en 1989 Levy (6) y colaboradores lograron la separación selectiva de un mezcla de diversos compuestos saturados e insaturados en alúmina utilizando un fluido supercrítico de menor poder solvatante en comparación con el CO₂, a saber, el SF₆, el cual sólo extrajo los alcanos, mientras que con CO₂ bajo las mismas condiciones (temperatura ambiente y 375 atm), alcanos y aromáticos fueron extraídos.

Técnicas de extracción. La EFS puede ser llevada a cabo ya sea de modo dinámico o estático. En la extracción de modo dinámico, el fluido supercrítico está constantemente fluyendo a través de la celda, se usa un restrictor de flujo para mantener la presión dentro de toda la unidad de extracción así como permitir la despresurización del fluido supercrítico dentro del colector. La extracción de forma estática es llevada a cabo presurizando la celda y extrayendo la muestra sin salida del fluido supercrítico. Después de un periodo de tiempo se abre una válvula para permitir arrojar a los analitos dentro del un vial de recolección. Una de las ventajas de usar extracciones de la forma dinámica es que el fluido supercrítico está constantemente renovándose durante la extracción, evitándose la posible saturación de fluido, esta técnica requiere más fluido que la extracción estática, particularmente cuando la muestra es de gran tamaño.

Técnicas de recolección. Los métodos utilizados en el laboratorio para coleccionar los analitos precipitados de la despresurización del fluido supercrítico caen en dos categorías generales.

- **Extracción fuera de línea (off-line).** Los analitos se recolectan en unos cuantos mililitros de disolvente para subsiguientes análisis por cualquier método apropiado.
- **Extracción en línea (on-line).** Los analitos se transfieren directamente al sistema cromatográfico, eliminando el manejo de la muestra entre la extracción y el análisis cromatográfico, lo cual logra una mayor sensibilidad debido a una transferencia cuantitativa de los analitos a la columna cromatográfica. Es comúnmente acoplada a la cromatografía de

gases tanto capilar como empacada (EFS/CG) y a la cromatografía con fluidos supercríticos (CFS).

Los efluentes supercríticos pueden ser colectados en adsorbentes tales como sílice o empaques de fase inversa y después ser eluidos con disolventes líquidos o con los mismos fluidos supercríticos para análisis subsecuentes. Cuando se extraen grandes cantidades de la matriz (p. ej. grasa de alimento), la despresurización directa dentro de una celda de recolección vacía puede ser un procedimiento exitoso (11).

Influencia de la matriz. Son muchos los factores que determinan los resultados de una extracción en condiciones supercríticas, algunos de estos son la porosidad, la humedad, la naturaleza física de la matriz, siendo este último de particular interés en el presente estudio.

La extracción en medio supercrítico ha sido aplicada a una amplia variedad de muestras, las cuales en su gran mayoría han sido sólidas, aunque también se han reportado algunos casos de muestras líquidas (3,15) y gaseosas.

1.3 El uso de CO₂ supercrítico en matrices líquidas

El uso de EFS en muestras líquidas encuentra graves complicaciones tecnológicas relacionadas con el aislamiento de la matriz en sí, miscibilidad del CO₂ en muestras acuosas, así como el diseño de celdas especiales de extracción. Como consecuencia, solo unos cuantos estudios han tratado con la extracción directa de líquidos, siendo todos ellos de naturaleza acuosa.

Los métodos de extracción de muestras acuosas pueden clasificarse en tres tipos:

- Deposición previa a la extracción.
- Extracción o tratamiento directo
- Separador de fases

Deposición previa (6). La mayoría de las veces las muestras líquidas son primero percoladas en un material sólido adsorbente, de forma tal que los analitos de interés queden retenidos en estos. Luego son eluidos por un fluido supercrítico, es decir, se pasa de una matriz líquida a una sólida.

Extracción o tratamiento directo (3, 15) Es la separación directa del o los analitos de interés de la muestra líquida por el fluido supercrítico por puro equilibrio de fases entre ambos.

Separador de fases. Es una celda de acero inoxidable que tiene en su interior una ranura de 50 μ l de volumen aproximadamente, en la cual se separan las fases acuosa y gaseosa por diferencias de densidad después de una extracción directa en una celda en forma de espiral.

Considerando las múltiples posibilidades que pueden ofrecer las extracciones directas de aceite básico parcialmente refinado no terminado con CO_2 supercrítico, se ha considerado estudiar la utilidad de este en los procesos de terminación.

1.4 Algunas aplicaciones a la industria Petrolera y Petroquímica. (2, 9, 10)

No es novedad el uso de los fluidos supercríticos en la industria petrolera, estos procesos consisten en términos generales en la remoción de constituyentes indeseables como asfaltenos y resinas de alto peso molecular, azufre y metales, de las diferentes etapas de la refinación del crudo para la obtención de productos de mayor pureza.

El proceso industrial de mayor importancia comercial en la actualidad es el proceso ROSE (*Residuum Oil Supercritical Extraction*) desarrollado en 1956 por la compañía Kerr McGee. Es un proceso de desasfaltización en el cual la extracción se efectúa a condiciones subcríticas y la recuperación del solvente (CO_2) se lleva a cabo en condiciones supercríticas.

En 1990, Burkhard Eckermann (10) y colaboradores presentan un estudio de desasfaltización de crudo Boscan con CO_2 supercrítico, encuentran que al utilizar n-heptano para reducir la viscosidad del aceite en una relación de 4 a 1, no solamente aumentan la solubilidad del CO_2 en la mezcla sino que también reducen virtualmente a cero el contenido de asfaltenos -compuestos poliaromáticos de alto peso molecular-.

Es importante señalar que en todos estos procesos las extracciones son directas, es decir, en el tanque o los tanques de extracción donde es alimentado la materia prima y el disolvente para después ser llevado a condiciones supercríticas, se obtienen dos fases en el equilibrio: una fase supercrítica que se renueva en lo alto del tanque y un residuo líquido. Estos residuos sufren una súbita reducción de presión separándose el disolvente y los componentes de alto peso molecular. La corriente supercrítica solvente-aceite desfaltado es de igual forma separada en el disolvente y en un extracto libre de los compuestos pesados.

Ante la actual tendencia en la disminución de yacimientos de petróleo ligero, hay un creciente interés en la recuperación asistida del petróleo pesado, estas técnicas consisten en la inyección y compresión de vapor de agua o gases (metano, hidrógeno, nitrógeno y el dióxido de carbono) para desplazar dichos aceites. Recientemente, los procesos de inyección de fluidos supercríticos son, en opinión de los expertos, la tecnología más prometedora.

Esta técnica es también empleada en la recuperación asistida de petróleo en arenas asfálticas, esquistos bituminosos y carbón mineral.

Cabe señalar que el laboratorio de Cromatografía de Gases de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, cuenta con el equipo necesario para un estudio preliminar que permita conocer la viabilidad de un tratamiento final en la refinación de aceites minerales del petróleo por medio de fluidos supercríticos y el uso de adsorbente selectivos.

Capítulo 2

PLAN DE TRABAJO.

De acuerdo a las múltiples posibilidades que ofrecen los disolventes en condiciones supercríticas, se ha considerado el estudiar la posible utilidad del CO₂ en condiciones supercríticas para suplir o coadyuvar a los actuales procesos de terminación de los aceites básicos refinados, para lo cual se establece el siguiente planteamiento general de trabajo.

En primera instancia se pretende estudiar la solubilidad relativa de la matriz, aceite básico refinado, a diferentes condiciones de presión y temperatura mediante un sistema propuesto EFS/CFS-FID en línea, dado que sólo es de interés la señal debida a los equilibrios de solubilidad de los componentes predominantes de los aceites básicos refinados, es decir, los componentes isoparafínicos, se utilizó un aceite blanco altamente refinado ya tratado conocido como *nujol*. Se estima que la solubilidad de isoparafinas de alto peso molecular en CO₂ supercrítico es limitada, con la consiguiente formación de dos fases: una fase menos densa formada por aceite/CO₂ y otra constituida por la matriz misma.

La segunda parte de este estudio pretende estudiar la posible selectividad natural del CO₂ en condiciones supercríticas por los grupos de compuestos presentes en el aceite básico no tratado. Se estima que los componentes isoparafínicos y nafténicos así como la exigua humedad presente migren a fase aceite/CO₂ supercrítico, quedando en la fase líquida los componentes polares

responsables del color e incluso los alquibencenos todavía presentes del aceite parcialmente refinado

Cabe la posibilidad que dentro de las condiciones seleccionadas se formen dos fases de selectividad nula. Por ello, este trabajo también comprende el respectivo diseño experimental para llevar a cabo una percolación del aceite disuelto en CO₂ supercrítico a través de tres adsorbentes sólidos selectivos: florisil, carbón activado y alúmina, cuyas capacidades de adsorción de compuestos polares y productos de oxidación cromógenos de los aceites básicos son bien conocidas y documentadas (6, 17).

De este planteamiento surge la necesidad de encontrar algún método análisis que permita monitorear de manera rápida y precisa estos compuestos polares.

Los destilados intermedios, como el aceite básico, son normalmente caracterizados usando una combinación de métodos espectroscópicos como MS (16, 18, 27), NMR (26), IR (25), y UV, métodos cromatográficos como CG capilar, CG/MS y HPLC, o bien determinando una serie de propiedades químicas, como la determinación de materia no sulfonable (ASTM D 483-92 (29)) o la de sustancias carbonizables (ASTM D 565-88 (30)); o físicas, como determinación del color (Método colorimétrico de Saybolt, ASTM D 156-87 (28)). Las limitaciones y alcances de los métodos espectroscópicos y cromatográficos están bien documentados en la literatura (23).

Para destilados intermedios convencionales, de moderado intervalo en el punto de ebullición el método FIA (indicador por adsorción fluorescente, ASTM D1319) se emplea frecuentemente para la determinación de parafinas, olefinas y aromáticos, ya que ofrece las mejores características en términos de costo, simplicidad y capacidad de aplicación, sin embargo, presenta limitaciones en su aplicación a muestras coloridas o de alto punto de ebullición (diesel).

Recientemente la cromatografía con fluidos supercríticos con detector de ionización de flama (CFS - FID), a pesar de no ser todavía una técnica aprobada por la EPA o la ASTM, ha demostrado ser una técnica útil en la determinación de hidrocarburos ligeros y pesados. Un buen número de artículos han aparecido en la literatura concernientes al análisis de destilados ligeros por CFS/FID (12, 13, 19 - 24), desde que por primera vez Norris y Rawdon (14) en 1984 demostraron la viabilidad de la técnica en la determinación de saturados, olefinas y aromáticos en gasolinas y queroseno.

La CFS es fácilmente usada con el detector de ionización de flama (FID) para el análisis de hidrocarburos. Ha probado ser un método simple, preciso, rápido y barato para separar mezclas complejas de hidrocarburos en función del grado de insaturación y peso molecular; en comparación con otras técnicas, ofrece un conocimiento de la cantidad relativa de grupos específicos de hidrocarburos, siendo de mayor interés práctico.

Dadas las evidentes ventajas de la cromatografía de fluidos supercríticos para el análisis de compuestos aromáticos, se propone como uno de los métodos de análisis de los extractos tratados con CO₂ supercrítico, para lo cual, como parte complementaria dentro de este estudio, se evalúa un método analítico propuesto y todavía en aprobación de la ASTM para la cuantificación del contenido total de aromáticos en destilados intermedios del petróleo mediante la cromatografía con fluidos supercríticos (31). Sin embargo, de acuerdo a los tipos de componentes que constituyen este tipo de aceites minerales del petróleo, no es fácil concluir si los componentes del tipo alquilaromático eluyen en la parte parafínica o aromática de la CFS, por un lado por su larga cadena parafínica que los asemeja en propiedades a los hidrocarburos parafínicos y por el otro, a él o los núcleos aromáticos que les confiere propiedades aromáticas. Asimismo, es evidente que la CFS no servirá para ponderar los componentes cromógenos eliminados, desafortunadamente no se pudo hallar algún método colorimétrico adecuado al tipo y cantidad de muestra extraída que proporcione una medida relativa del grado de *terminación* del aceite.

Para resolver esta problemática, se recurrió al análisis espectrométrico de masas mediante el cual es posible detectar y estimar la cantidad relativa de alquilbencenos independientemente del largo de las cadenas parafínicas asociadas a los núcleos aromáticos; así como a la determinación del contenido de materia no sulfonable (ASTM 483-92), el cual proporciona un grado real de la *terminación* del aceite tratado.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Métodos de análisis empleados en este estudio.

3.1.1 Montaje y evaluación del sistema de Cromatografía con Fluidos Supercríticos (CFS) para la cuantificación de aromáticos en aceite básicos del petróleo.

Objetivos:

Evaluar un método propuesto por la ASTM para la determinación del contenido total de aromáticos en aceite mineral por cromatografía con fluidos supercríticos con detector de ionización de flama (CFS/FID)
Aplicación del método en la determinación del contenido total de aromáticos en aceite básico.

Experimentos realizados:

- Resolución de diferentes mezclas sintéticas.
- Linealidad del sistema y factores de respuesta relativos.
- Repetibilidad.
- Selectividad del detector de ionización de flama (FID).
- Determinación del contenido total de aromáticos en aceite mineral.

Equipo:

Cromatógrafo de fluidos supercríticos (SFC): SUPREX SFC/200/A.

Columna: Petropack SFC para análisis de hidrocarburos SUPREX
longitud 2 de 25 cm, diámetro interno 1 mm.

Fase móvil: Dióxido de carbono *Air Products* CFS/TFS

Restricción: Tubo de sílice fundida de 0.25 mm di y 15 cm de longitud
Rizo de inyección: 0.5 mL
Detector: Detector de ionización de flama (FID)

Condiciones de análisis:

Temperatura: 40 °C
Presión: 200 atm.
Caudal: 180 ml/min de CO₂ expandido.
Tiempo de inyección: 0.1 min
Temperatura del inyector: Temperatura ambiente
Temperatura del detector: 350 °C
Aire: 300 mL/min
Hidrogeno: 40 mL/min.

Montaje experimental (CFS).

En la figura 3.1.1 se muestra el esquema del equipo CFS empleado

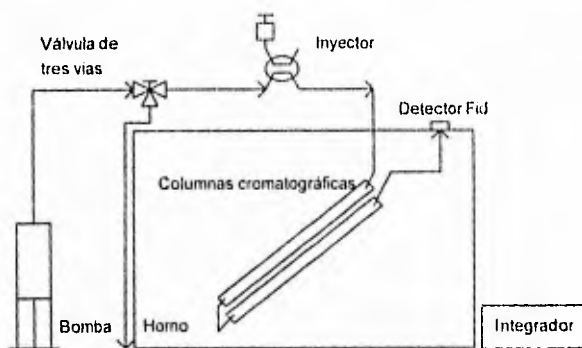


Figura 3.1.1 Diagrama esquemático del sistema CFS

Procedimiento (CFS). Una pequeña alícuota de la muestra -diluída en CS_2 - es inyectada dentro de dos columnas en serie, empacadas con sílice como fase estacionaria y eluida usando dióxido de carbono supercrítico como fase móvil. Los aromáticos de la muestra son separados de los no aromáticos y detectados usando un detector de ionización de flama (FID). La respuesta del detector a los hidrocarburos es registrada a través de todo el tiempo de análisis. Las áreas o las alturas cromatográficas correspondientes a los aromáticos y no aromáticos son determinadas mediante un integrador y el porcentaje en peso de los aromáticos contenido en la muestra es calculada por normalización del área.

3.1.2. Análisis de los extractos de aceite básico mediante CG/EM.

Equipo:

Cromatógrafo de gases:	Hewlett Packard 5890
Espetrómetro de masas:	Hewlett Packard 5988 A
Columna capilar:	DB-1, longitud 25 m x 0.25 mm de diametro interno Espesor de la película 0.25 µm.

Condiciones de análisis:

Fuente de ionización:	Impacto Electrónico
Voltaje al filamento:	70 eV
Corriente de ionización:	300 mA
Temperatura de la fuente:	300 °C
inyector:	275 °C
Línea de transferencia:	275 °C
Retardo de respuesta:	9 min
Volumen de cada inyección:	2 µl

Programa de temperaturas para la columna capilar:

Temperatura inicial:	100 °C
Tiempo:	1 min.
Temperatura final:	300 °C
Tiempo:	10 min.
Velocidad de calentamiento:	10 °C/min.

Procedimiento Las muestras fueron diluidas en hexanos (1:10) antes de ser inyectadas al sistema CG/MS

3.1.3. Determinación del contenido de materia no sulfonable-(ASTM D 483 - 92) en muestras de aceite tratado.

Estos análisis fueron hechos en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) bajo la supervisión del Dr. Armando Manjarrez Moreno.

3.2 Estudios realizados.

3.2.1 Tratamiento directo del aceite básico con CO₂ supercrítico

Objetivos:

Estudiar de la formación de fases en el sistema aceite básico/CO₂ supercrítico

Determinar el tiempo de equilibrio del sistema en condiciones de tratamiento estático y dinámico

Experimentos realizados:

- Tiempo de equilibrio en un sistema de flujo continuo y cerrado.
- Estudio de la formación de fases y composición relativas de estas.

Equipo:

Cromatógrafo de fluidos supercríticos (SFC): SUPREX SFC/200/A

Columna Petropack SFC para análisis de hidrocarburos SUPREX
longitud 2 de 25 cm. diámetro interno 1 mm.

Fase móvil. Dióxido de carbono Air Products CFS/TFS

Restricción. Tubo de sílice fundida de 0.25 mm di y 15 cm de longitud

Rizo de Inyección	0.5 µL
Detector	Detector de ionización de flama (FID)
Celda de tratamiento	Acero inoxidable, 25 cm x 6 mm (d. e.) x 4 mm di volumen total 4 mL.
Restrictor de recolección	Acero inoxidable, 51 cm x 1/16" (d. e.) x 0.1 mm (d. i.). Caudal. 80.6 ml/min de CO ₂ expandido.

Condiciones:

Temperatura:	40 °C
Presión:	100 y 200 atm.
Caudal:	180 ml/min de CO ₂ expandido
Tiempo de inyección:	0.1 min
Temperatura del inyector:	Temperatura ambiente.
Temperatura del detector:	350 °C
Aire:	300 mL/min
Hidrógeno:	40 mL/min.

Montaje experimental (CFS/TFS).

En la figura 3.2.1 se muestra el esquema del equipo (CFS/TFS) *en línea* empleado

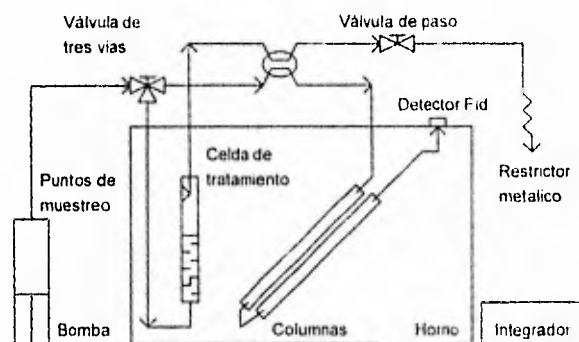


Figura 3.2.1 Sistema de TFS/CFS-FID con CO₂ supercrítico.

Procedimiento (CFS/TFS *en línea*). El tratamiento directo de aceite básico con CO₂ supercrítico se llevó a cabo de forma dinámica y estática, para ambos modos de tratamiento se colocaron 2 ml de aceite blanco altamente refinado (nujol) en una celda de 4 ml de capacidad total.

Para determinar la posible formación de fases bajo las condiciones y sistema propuestos, se colocó una sonda de muestreo a una pulgada por arriba de la base de la celda o a una pulgada por debajo de la cabeza de esta.

Se trabajó bajo régimen de difusión debido al poco espacio disponible dentro del horno cromatográfico para instalar un agitador magnético

Bajo una tratamiento directo/dinámico de aceite básico refinado, se tomaron pequeñas alícuotas de la fase menos densa del sistema aceite/CO₂ supercrítico (tomados de la cabeza de la celda de tratamiento desde el inicio de la tratamiento y a intervalos de tiempo regulares) e inyectaron al sistema cromatográfico.

Para determinar la composición relativa de las fases, se tomaron alícuotas del sistema aceite/CO₂ supercrítico de la parte superior e inferior de la celda de tratamiento y se relacionaron las alturas de las señales cromatográficas en estas dos posiciones. Los tratamientos fueron hechos en modo dinámico a 100 y 200 atm de presión y a 40 °C de temperatura.

3.2.2 Estudio de la separación de aromáticos y parafinas por tratamiento directo con CO₂ supercrítico.

Objetivos:

Efectuar tratamientos directos sin adsorbentes a diferentes condiciones de presión y temperatura, para estudiar la selectividad natural del CO₂ sub y supercrítico hacia los componentes aromáticos presentes en el aceite básico.

Experimentos realizados:

- Estudio de la separación de aromáticos y parafinas por tratamiento directo con CO₂ su y supercrítico.

Equipo:

Sistema TFS (fuera de línea).

Bomba de líquidos Varian mod 8500

Fase móvil. Dióxido de carbono Air Products CFS/TFS

Reostato Equipar 2PF 1010

Sensor de temperatura (Termopar)

Celda de tratamiento: Acero inoxidable, 25 cm x 6 mm (d. e.) x 4 mm di volumen total 4 mL.

Restrictor de recolección: Acero inoxidable, 51 cm x 1/16" (d. e.) x 0.1mm (d. i.).

Caudal: 80.6 ml/min de CO₂ expandido.

Cinta de calentamiento: *Bnskeat*

Montaje experimental (TFS fuera de línea).

En la siguiente figura se muestra el esquema del sistema TFS *fuera de línea* empleado

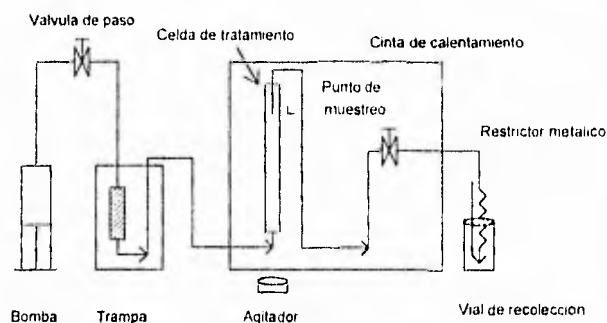


Figura 3.2.2 Sistema TFS directo con CO₂ supercrítico.

Procedimiento (TFS fuera de línea). El CO₂ es alimentado desde un cilindro a la bomba, donde se comprime por arriba de su presión crítica e introducido a la celda de tratamiento, la cual está ya por arriba de la temperatura crítica del CO₂, mediante una válvula de aguja. Ya en condiciones supercríticas el CO₂ junto con la muestra (2 ml), se deja equilibrar bajo agitación constante durante 2 hrs. aproximadamente. Se obtienen dos fases: una supercrítica que se encuentra en lo alto de la celda y un residuo líquido del aceite que permanece en la parte inferior.

Una pequeña parte de la fase supercrítica CO₂/aceite es despresurizada subitamente a la presión atmosférica a través de un restrictor metálico, separándose el aceite del CO₂, el material extraído es depositado en un vial de recolección para su posterior análisis en CG/EM. De los cromatogramas obtenidos por monitoreo total de iones (modo scan) se obtiene el perfil iónico del ion 105, característico de los alquibencenos, la variación total de las áreas de estos perfiles en relación con en del aceite básico original, estima la selectividad del proceso de tratamiento directo.

3.2.3. Estudio del tratamiento con CO₂ supercrítico del aceite básico empleando distintos adsorbentes sólidos.

Objetivos:

Evaluar la selectividad de la separación entre compuestos polares y no polares con diferentes adsorbentes sólidos bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.

Experimentos realizados:

- Evaluación de diferentes adsorbentes sólidos en la tratamiento directo de aceite básico.
- Evaluación de la adsorción del florisil bajo diferentes condiciones de presión y temperatura.

Equipo:**Sistema TFS (fuera de línea).**

Bomba de líquidos Varian mod. 8500

Fase móvil Dióxido de carbono *Air Products* CFS/TFS

Reostato Equipar 2PF 1010

Sensor de temperatura (Termopar)

Celda de tratamiento: Acero inoxidable, 25 cm x 6 mm (d. e.) x 4 mm di (volumen total ca 4 mL, volumen de muestra ca 2 mL).

Celda de adsorción. Acero inoxidable 25 cm x 6 mm (d. e.) x 4 mm di (con ≈4 gr de adsorbente activado para cada tratamiento).

Restrictor de recolección: Acero inoxidable, 51 cm x 1/16" (d. e.) x 0.1 mm (d. i).

Caudal: 80.6 ml/min de CO₂ expandido.

Cinta de calentamiento: *Bnskeat*.

Adsorbentes empleados:

Florsil *Perkin Elmer* 60/100. Activado a 350 °C durante 12 hrs.

Carbon activado Carbón mineral 60/100. Activado a 350 °C en presencia de N₂ durante 12 hrs.

Alumina *Baker* 100/120. Activado a 300 °C durante 12 hrs.

Montaje experimental (TFS/adsorción).

En la figura 3 2.3 se muestra el esquema del sistema TFS/adsorción propuesto

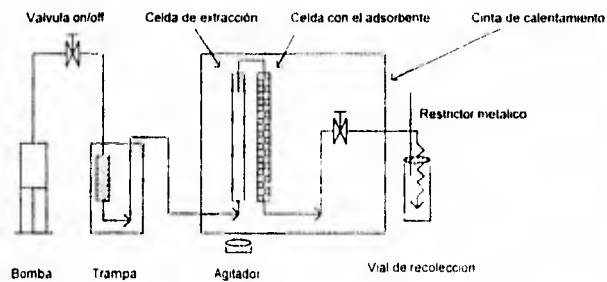


Figura 3 2.3 Sistema TFS/adsorción

Procedimiento (TFS/adsorción). Siguiendo el mismo procedimiento de tratamiento y análisis descritos para el tratamiento directo del aceite básico, se procedió a añadir en la parte superior de la primera celda, otra celda empacada con el lecho adsorbente seleccionado.

Las muestras obtenidas del tratamiento descrito fueron analizadas por CG/MS, CFS y mediante la determinación del contenido de materia no sulfonable (ASTM D 483 - 92).

3.3 Reactivos.

Acete blanco	NF/USP-110 Aceite libre de hidrocarburos aromáticos.
Acete básico	Para la realización de este trabajo se conto con una muestra de acete basico desaromalizado no terminado, la cual fue aportada generosamente por el Dr. Armando Manjarrez Moreno.
Hexano	<i>Sigma - Aldrich</i> grado HPLC
Iso-octano	<i>J. T. Baker R. A.</i>
Tolueno	<i>Baker R. A.</i>

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 Montaje y evaluación del sistema de Cromatografía con Fluidos Supercríticos (CFS) para la cuantificación de aromáticos en aceites básicos del petróleo.

Este método está basado en una propuesta de la ASTM comité D02, el cual está actualmente en aprobación.

Utilizando el sistema, procedimiento y condiciones descritos en la sección 3.1.1 de la parte experimental, se obtuvieron los siguientes resultados:

4.1.1 Resolución de diferentes mezclas sintéticas. En las figuras 4.1.1.1 a 4.1.1.3 se muestran cromatogramas típicos de CFS los cuales corresponden a separaciones de mezclas sintéticas iso-octano/tolueno y aceite blanco/tolueno y de una muestra de diesel. El primer pico sencillo en el cromatograma 4.1.1.3 corresponde a los saturados totales, seguido por los picos correspondientes de los aromáticos. La marca "S" denota el fin de integración de los saturados e inicio de los aromáticos. El primer pico después de este punto de corte representa a los monoaromáticos, el segundo es para los diaromáticos, y los siguientes picos a los componentes poliaromáticos

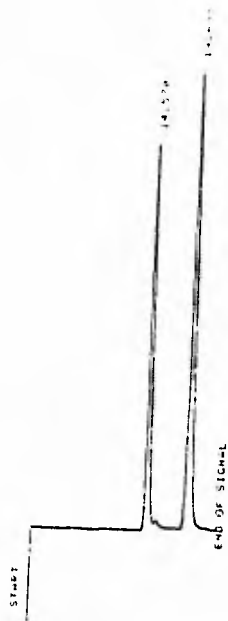


Fig. 4.1.1.1 Mezcla Iso-octano/Tolueno

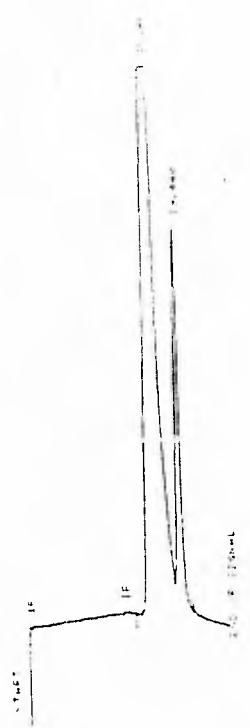


FIG. 4.1.1.2 Mezcla Aceite blanca Tolueno

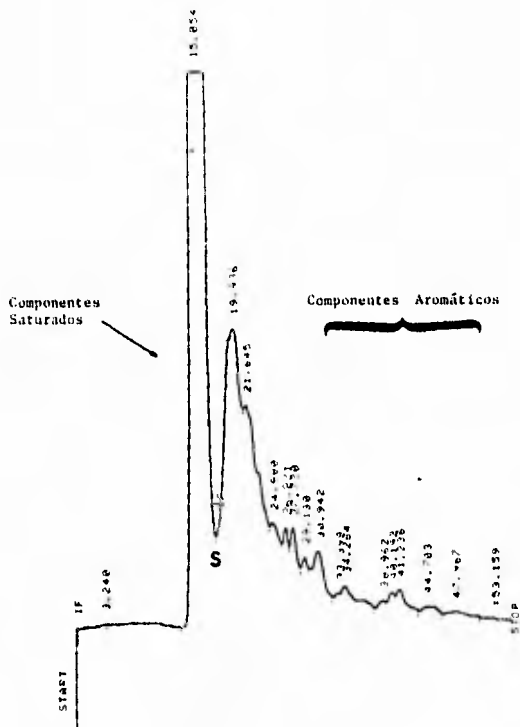


Fig. 4.1.1.3 Muestra de diesel

Se puede apreciar que el sistema ofrece una buena resolución entre los hidrocarburos saturados e insaturados, especialmente en mezclas simples (Fig 4.1.1.1). Sin embargo, se pierde parcialmente la resolución con mezclas más complejas, debido a la separación parcial de los hidrocarburos saturados de diferente peso molecular y grado de ramificación (Fig 4.1.1.2) y a la selectividad para compuestos con diferente grado y tipo de insaturación (Fig 4.1.1.3). En este último caso la pérdida de resolución induce errores de integración.

4.1.2. Linealidad del sistema y factores de respuesta relativos.

Para estudiar la linealidad del sistema y los factores de respuesta se prepararon tres mezclas sintéticas con diferente proporción de hidrocarburos saturados (aceite blanco, iso-octano) e insaturados (tolueno) y de una muestra de diesel.

Aceite blanco-tolueno. En la Tabla 4.1.2 se muestran los datos de la regresión lineal de la Figura 4.1.2 que corresponde a la gráfica de por ciento área de tolueno vs por ciento en peso de tolueno diluido con aceite blanco.

Parámetro	Valor	desv. est.
$Y=A + B x$		
A	1.57	0.10541
B	1.08	0.00404
R	0.99999	0.08746
N	3	

Tabla 4.1.2

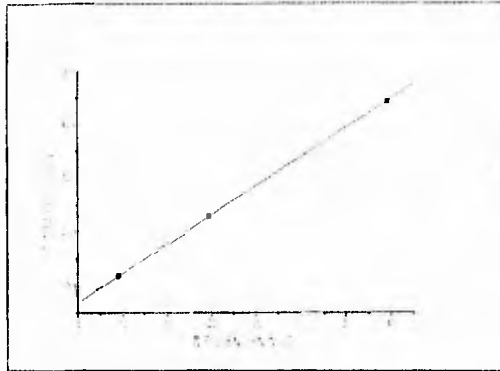


Figura 4.1.2

La linealidad es excelente, pero se debe resaltar que la pendiente es significativamente diferente de uno, lo que indica que los factores de respuesta del aceite blanco y del tolueno no son iguales y por lo tanto al utilizar el por ciento en área para la determinación cuantitativa se comete un error sistemático.

Iso-octano/diesel. En la Tabla 4.1.2.1 se muestran los datos de la regresión lineal de la Figura 4.1.2.1 que corresponde a la gráfica de por ciento en área de aromáticos y otros insaturados vs por ciento en peso del diesel diluido con iso-octano.

Parametro	Valor	desv. est.
$Y=A + B x$		
A	-0.04	1.005
B	0.14	0.018
R	0.98469	1.19275
N	4	

Tabla 4.1.2.1

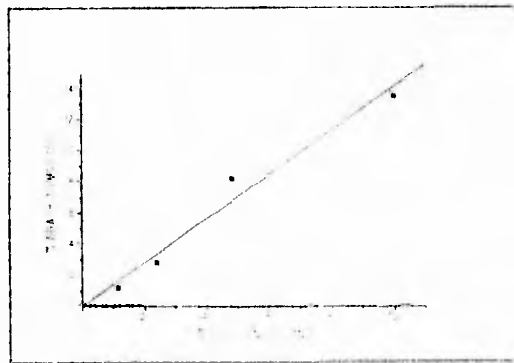


Figura 4.1.2.1

El comportamiento lineal del sistema es bueno aunque se observa una mayor dispersión debida posiblemente a la pérdida del iso-octano por su volatilidad. Se puede concluir que la respuesta del sistema al contenido de aromáticos es lineal.

Acete blanco-diesel. En la Tabla 4.1.2.2 y en Figura 4.1.2.2 se muestran los resultados de la regresión (lineal y cuadrática) y la gráfica del por ciento de área de aromáticos y otros insaturados vs el por ciento en peso de una muestra de diesel diluida con acete blanco.

Parámetro	Valor	Desv. est.
$Y=A + B x$		
A	-2.62	1.445
B	0.12	0.025
R	0.95846	1.67
N	4	
$Y=A + B x + C x^2$		
A	0.58	0.38
B	-0.057	0.018
C	0.0015	0.0002
R	0.99959	0.2371

Tabla 4.1.2.2

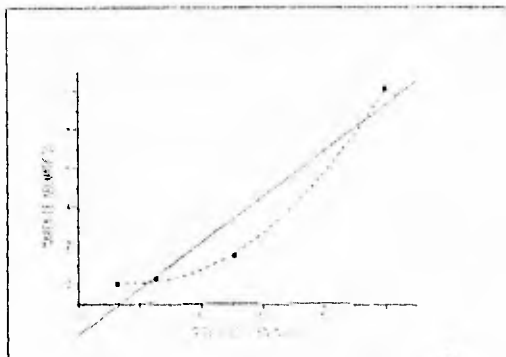


Figura 4.1.2.2

Estos datos muestran que el comportamiento lineal depende en gran medida del tipo de hidrocarburos presentes en la muestra, cabe destacar que la muestra de diesel es la misma que la del inciso 4.1.2. La pérdida de linealidad se puede deber a los problemas de integración por una resolución insuficiente.

4.1.3 Repetibilidad.

Tiempos de retención. La repetibilidad en los tiempos de retención es aceptable. En la Tabla 4.13 se muestran los resultados de repetibilidad para las mezclas aceite blanco/Tolueno.

Compuesto	Aceite blanco	Tolueno
N	4	4
Promedio	15.40	19.38
Desv est	0.048	0.075
CV (%)	0.32	0.37

Tabla 4.1.3

El CV es pequeño, por lo tanto el sistema cromatográfico es repetible, lo que permite una automatización confiable del proceso de análisis.

Precisión en las áreas y en las alturas. La tabla 4.1.3.1 muestra los datos de repetibilidad de las áreas y las alturas en seis corridas sucesivas de aceite blanco, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

Se puede observar que la repetibilidad de las áreas es menor que las alturas.

Desviación Estandar Relativa (%) N = 6		
Compuesto	Area	Altura
Aceite blanco	3.11	1.29

Tabla 4.1.3.1

La repetibilidad puede verse afectada principalmente por las dificultades de integración (picos coaleados), la posible no linealidad del sistema y el uso de un disolvente muy volátil como disulfuro de carbono como diluyente

4.1.4 Selectividad del detector (FID). Es sabido que los factores de respuesta relativos de los hidrocarburos saturados e insaturados en CG-FID son prácticamente iguales (≈ 1), sin embargo, el valor hallado experimentalmente para CFS-FID es significativamente mayor de 1.0, (Figura 4 1 2) Esta diferencia de selectividad provoca un error sistemático por defecto en la cuantificación del contenido total de aromáticos, si se utiliza la relación de áreas sin corregir como propone la ASTM

4.1.5 Análisis de aceite básico.

Análisis de aceite básico refinado por CFS. Habiendo corroborado que el método es prometedor para la determinación de insaturados en aceites básicos y que requiere verificarse las diferencias de respuestas entre saturados y aromáticos (quizá con una muestra de calibración de composición conocida), así como optimizar las condiciones de separación para mejorar la resolución en las muestras y disminuir el tiempo de análisis, se procedió al análisis del aceite básico de acuerdo a los cálculos propuestos por el método, es decir tomando la relación de áreas sin corregir por diferencias del factor de respuesta

En la Figura 4.1.5 se muestra el cromatograma de una muestra de aceite básico por CFS. Se observa la presencia de tres señales, las cuales corresponden a hidrocarburos saturados, olefinas y compuestos aromáticos respectivamente. En la Tabla 4.1.5 se muestran los resultados del análisis de dicho aceite por CFS.

Hidrocarburos	Tiempo de retención (min)	% de Aromáticos
Parafinas	14.529	79.1
Olefinas	17.989	2.7
Aromáticos	19.185	18.2

Tabla 4.1.5

Es importante señalar que no hay picos posteriores al último de 19 min. lo cual indica que no hay cantidades apreciables de componentes poliaromáticos.

Análisis de aceite básico refinado por CG/MS. Siguiendo el procedimiento indicado en la sección 3.1.2 de la parte experimental, se analizaron seis alícuotas de la muestra de aceite básico refinado. Se obtuvieron los cromatogramas con monitoreo total de iones (SCAN), uno de los cuales se muestra en la figura 4.1.5.1. A partir de estos cromatogramas se obtuvieron los correspondientes al ion 105, característico de los alquilbencenos y que constituyen la parte aromática predominante de los aceites básicos refinados; uno de los cuales se presenta en la figura 4.1.5.2.

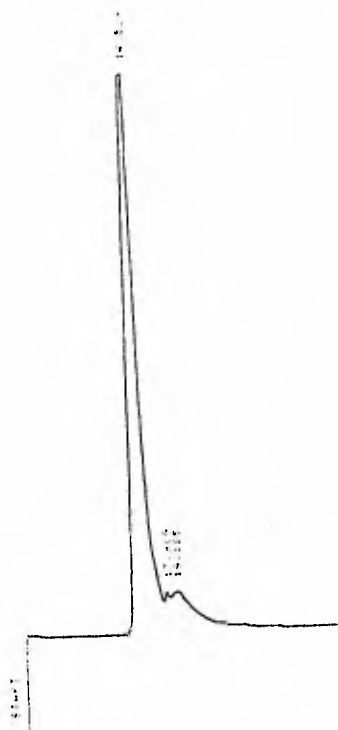


Fig. 4.1.3. Cromatograma (HPLC) correspondiente al ácido láctico refinado

File: A:\TECNOL1.D
Operator: JM
Date Acquired: 21 Jun 84 11:00 PM
Method File: TECNOL.M
Sample Name: SOL. DE TR N 11 AL 101 EN HEXANOS
Misc Info: RINTE: 90 MI. MIN. 10L
ALS vial: 1

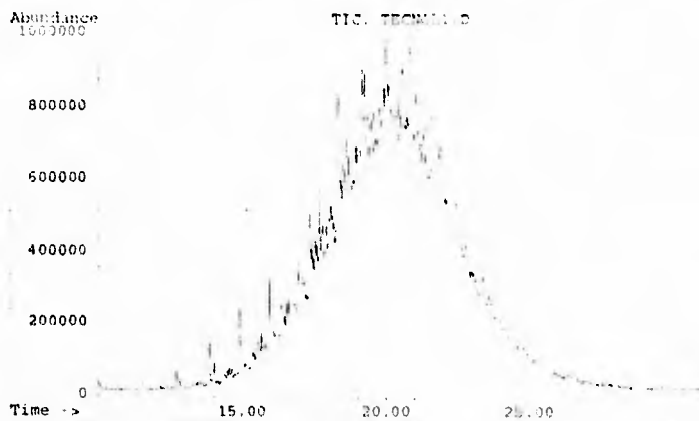


Fig. 1.1.5.1 Cromatograma GC/MS. Espectro iónico total, modo SCAG correspondiente al aceite básico refinado.

File: A1100001.M
Operator: JM
Date Acquired: 21 Jun 94 1:29 pm
Method File: TECHNL.M
Sample Name: S.L. DE HENEL AS 201 EN HEXANOS
Misc Info: FLUJO: 50 MI MIN. 100
ALS Vial: 1

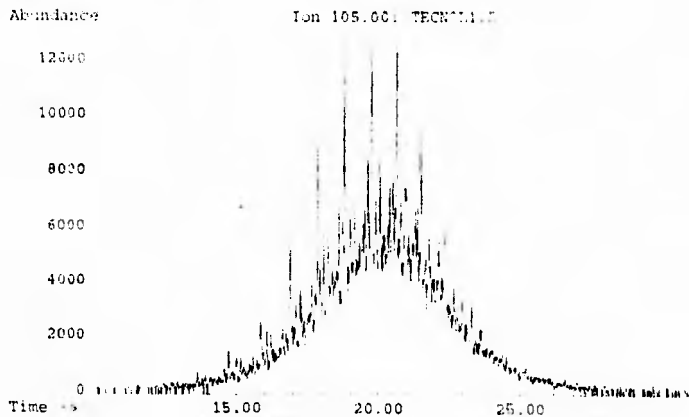


FIG. 4.1.5.2 Cromatograma CG/MS. Espectro del ion 105, modo SCAN correspondiente al aceite básico refinado

No fue posible obtener señales claras de extractos iónicos correspondientes a otros grupos funcionales debido a la complejidad de la muestra y a los espectros de los hidrocarburos presentes en mayor proporción a otros grupos

En la tabla 4.1.5.1 se muestran los resultados de las seis réplicas.

Área relativa del ion 105 (%) N = 6		
Promedio	Desv. Est.	Int Con ($\alpha=0.05$)
0.869	0.024	0.869 \pm 0.02

Tabla 4.1.5.1

Se puede observar que la repetibilidad de los resultados del método de análisis CG/MS es aceptable (CV = 2.7%), siendo la área relativa del ion 105 de 0.87 \pm 0.02 ($\alpha=0.05$).

Determinación del contenido de materia no sulfonable (ASTM D 483 - 92) en aceite básico refinado. Este análisis fue hecho en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

Materia no sulfonable. 92.7 % en volumen.

Pese a que los tres métodos de análisis no son comparables entre sí, servirán de base para determinar el grado de refinación del aceite básico tratado.

4.2 Estudio de la formación de fases en el sistema aceite básico/CO₂ supercrítico.

Con el fin de establecer el tiempo en el que se alcanzan condiciones de equilibrio en la composición del sistema aceite - CO₂ supercrítico y verificar la presencia de un sistema bifásico, se realizaron los siguientes experimentos utilizando el sistema y el procedimiento descritos en la sección 3.2.1 de la parte experimental. Cabe recordar que el aceite empleado en esta parte del estudio, es un aceite que ha sido exhaustivamente refinado y terminado, llamado comúnmente aceite blanco o *nigol*, el cual proviene del aceite básico.

4.2.1 Determinación del tiempo de equilibrio en el sistema aceite- CO₂ supercrítico.

Sistema abierto. En modo de tratamiento directo/dinámico de aceite básico, se obtuvieron los resultados que aparecen en la siguiente figura, la cual representa la variación en la composición, con respecto al tiempo de tratamiento, de hidrocarburos saturados en la fase superior la cual corresponde al sistema aceite - CO₂ supercrítico.

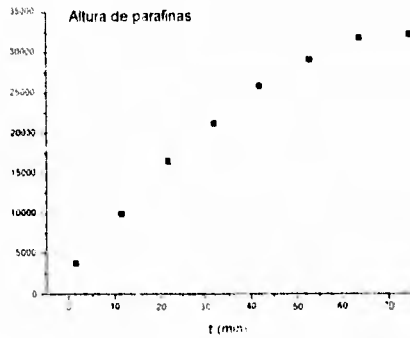


Figura 4.2.1 Variación de la composición de la fase superior.

Tratamiento directo/dinámico. 40 °C. 100 atm

En la figura 4.2.1 se observa que la concentración de aceite básico en la parte superior de la celda de tratamiento aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor constante a partir de los 70 minutos aproximadamente, lo cual indica que las condiciones de equilibrio no se alcanzan rápidamente.

Sistema cerrado. La siguiente figura se muestran los resultados del tratamiento directo/estático del aceite básico con CO₂ supercrítico

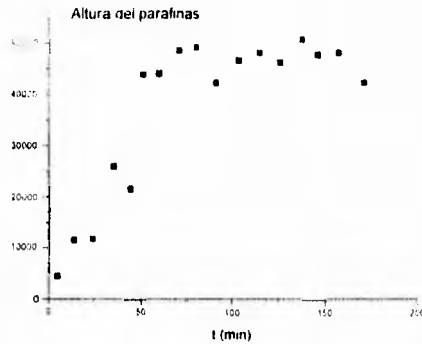


Figura 4 2.1.1. Variación de la composición de la fase superior.

Tratamiento directo/estático 40 °C, 100 atm.

Se aprecia que la curva de difusión del aceite en la fase supercritica en modo de tratamiento estático, alcanza igualmente el máximo a los 70 minutos.

Dado que los tiempos en alcanzar el equilibrio son semejantes bajo los dos modos de tratamiento empleados (directo/dinámico y directo/estático), indican al parecer, que estos son independientes del modo de tratamiento empleado

Puesto que no hay agitación en la celda de tratamiento, el tiempo de equilibrio está gobernado exclusivamente por fenómenos de difusión de los hidrocarburos en el CO₂ supercritico. Se preveen tiempos menores bajo régimen convectivo

Los perfiles de solubilidad a 200 atm (no mostrados) como es de esperarse, muestran un tiempo menor para alcanzar las condiciones de equilibrio, 20 min

4.2.2 Estudio de la formación de fases y composición relativa de estas.

Para determinar la posible formación de fases y composición relativa de estas, se tomaron alícuotas de la parte superior e inferior de la celda de tratamiento y se compararon las alturas de las señales cromatográficas correspondientes a los componentes parafínicos en estas dos posiciones. Los tratamientos fueron hechos en modo dinámico a 100 y 200 atm de presión y a 40 °C de temperatura.

Estos resultados se muestra en la Tabla 4.2.2 y las Figuras 4.2.2 y 4.2.2.1.

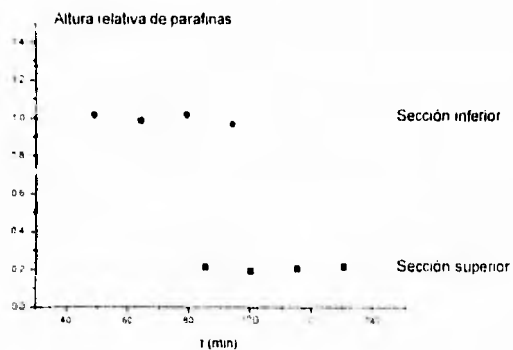


Figura 4.2.2. Altura relativa del pico de hidrocarburos parafínicos en la sección superior e inferior de la celda de tratamiento. A 40 °C y 100 atm. Las líneas centrales corresponden al valor promedio y las externas a los límites de una desviación estándar.

Se puede observar que 2 ml de aceite en una celda de tratamiento de 4 ml a 100 atm y 40 °C, la solubilidad de los hidrocarburos saturados de alto peso molecular en CO₂ supercrítico es limitada ya que la altura relativa de la señal cromatográfica que es proporcional a la cantidad de estos es diferente en las dos posiciones de recolección dentro de la celda de tratamiento. Con la consiguiente formación de dos fases de composición diferente, una fase superior, menos densa, constituida por el aceite/CO₂ y otra inferior, más densa, formada por la matriz misma.

La siguiente figura representa la composición relativa de las fases a 200 atm y 40 °C

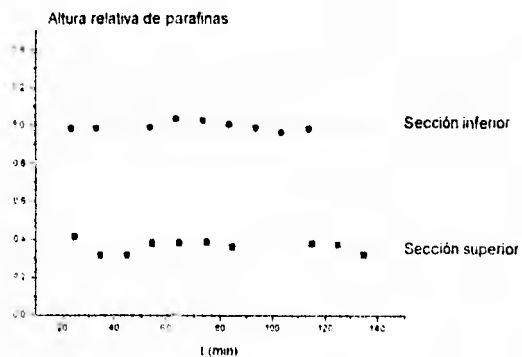


Figura 4.2.2.1 Altura relativa del pico de hidrocarburos parafínicos en la sección superior e inferior de la celda de tratamiento. A 40 °C y 200 atm. Las líneas centrales corresponden al valor promedio y las externas a los límites de una desviación estándar.

En la figura 4.2.2.1 se aprecia que a 200 atm hay un incremento en la altura relativa de la señal cromatográfica correspondiente a la toma de la sección superior y por tanto, una disminución en la diferencia de las señales relativas de las dos secciones. Esto es debido a un aumento en la capacidad disolvente del CO₂ supercrítico hacia los hidrocarburos al aumentar la presión, sin embargo aún a 200 atm se advierte la presencia de dos fases.

Para determinar la composición relativa de las fases menos densas formadas, se estimaron las razones de reparto de estas con respecto a la fase líquida que permaneció en la parte inferior de la celda de tratamiento. La siguiente tabla muestra estos resultados.

Presión	100 atm		200 atm	
Fase	Superior	Inferior	Superior	Inferior
Altura relativa promedio	0.21	1.00	0.37	1.00
Desv. est.	0.011	0.024	0.033	0.024

Tabla 4.2.2. Contenido relativo de aceite básico entre las fases.

La razón de reparto de los hidrocarburos en el CO₂ supercrítico a 40 °C es de 0.21 y 0.37 para 100 y 200 atm, respectivamente.

4.3 Tratamiento directo/dinámico de aceite básico con CO₂ supercrítico.

Con el sistema y procedimiento descrito en la sección 3.2.1 de la parte experimental se evaluó el tratamiento directo de aceite básico refinado con CO₂ en condiciones sub y supercríticas.

En la siguiente tabla se muestra la relación del área del ion 105 con respecto al área iónica total, para cada uno de los tratamientos directos hechos a diferentes condiciones de presión y temperatura

Proporción del ion 105 en el aceite básico original: 0.87

P (atm)/P(°C)	Temp. Amb.	40 °C	80 °C
60 atm	0.93	0.88	---
100 atm	---	1.13	0.87
200 atm	---	1.07	1.03

Tabla 4.3 Área relativa del ion 105 para cada uno de los tratamientos.

Se puede observar en esta tabla que excepto los extractos obtenidos a 60 atm, 40 °C y 100, 80 °C, los demás presentan una proporción del ion 105 significativamente mayor que la muestra original

Los resultados demuestran un enriquecimiento de alquilbencenos en la fase CO₂/aceite hasta de un 30% (100 atm, 40 °C) con respecto a la muestra original del aceite básico. lo

que muestra una limitada pero significativa selectividad del sistema lo cual no se esperaba ya que en los procesos de desasfaltización con CO₂ supercrítico, en los cuales las extracciones o tratamientos son directos/dinámicos la fase menos densa también constituida por el sistema aceite/CO₂ muestra afinidad hacia componentes parafínicos, quedando un residuo líquido rico en componentes poliaromáticos de alto peso molecular (asfaltos)

Las muestras recolectadas de dicho tratamiento fueron, en contra de lo que se esperaba, coloridas; debido a la cantidad y tipo de muestra tratada, no fue posible hallar un método colorimétrico adecuado que permitiera ponderar el color en los diferentes tratamientos directos.

4.4 Tratamiento directo/dinámico de aceite básico con CO₂ supercrítico en presencia de adsorbentes (TFS/Adsorción).

Con el sistema y procedimiento descrito en la sección 3.2.3 de la parte experimental, se estudió el efecto de percolar el aceite básico con CO₂ supercrítico a través de tres adsorbentes sólidos: Florisil, carbon y alúmina

El monitoreo de las muestras tratadas fue hecho mediante tres técnicas: CFS, CG/MS y mediante la determinación del contenido de materia no sulfonable (ASTM D 483 - 92) A diferencia de los dos primeros, este último método proporciona una medida relativa del grado de refinamiento y no del contenido de aromáticos, olefinas, o ambos

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de los análisis mediante las tres técnicas, de las muestras tratadas

Extracciones a 40 °C y 100 atm			
	CFS ¹	CG/MS ²	ASTM D 483-92 ³
Acete básico	18.2	0.87	92.7
Tratamiento con Florisil	13.47	0.55	97
Tratamiento con alúmina	13.90	0.70	96
Tratamiento con Carbón	16.04	0.82	---

¹ Por ciento en peso de aromáticos.

² Area relativa del ion 105 correspondiente a los alquibencenos.

³ Por ciento en volumen del contenido de material no sulfonable.

Tabla 4.4

A pesar de no ser posible la comparación directa de los resultados de los tres métodos de análisis, es posible observar que hay concordancia entre ellos. De los tres adsorbentes utilizados, la mayor retención de material indeseable corresponde al percolado por Florisil, seguido por la alúmina y por último el carbón activado. Este orden coincide con el de las propiedades adsorbentes de los materiales. En el caso del florisil, el incremento del contenido de material no sulfonable alcanza valores de 97% lo cual corresponde a una disminución de componentes sulfonables del 60% en volumen; la CFS señala una disminución del 26% en peso en el contenido de aromáticos y por último la CG/MS indica una disminución relativa de alquibencenos del 37%, todo ello con respecto al aceite básico original. No obstante, es necesario mencionar que la eficiencia de los adsorbentes es mayor

que la que aparentemente se observa al comparar con el aceite inicial ya que el extracto que pasa por el proceso de adsorción se encuentra enriquecido en los compuestos aromáticos

Es importante mencionar que todas las muestras tratadas que fueron recolectadas fueron incoloras y estables con el tiempo (<4 meses)

4.4.1 Evaluación del tratamiento con florisil bajo diferentes condiciones de presión y temperatura

Habiendo encontrado que el florisil presenta la mayor afinidad hacia los componentes indeseables presentes en los aceites básicos, se procedió a evaluar los procesos de adsorción en este a diferentes condiciones de presión y temperatura

Adsorbente: Florisil		
P(atm)/T(°C)	40 °C	80 °C
100 atm	0.55	0.62
200 atm	0.65	0.66

Tabla 4.4.1

De la tabla 4.4.1 se observa que las condiciones elegidas inicialmente para evaluar los tres adsorbentes sólidos fueron las mejores (asumiendo por supuesto que la alúmina y el carbón se comportaran igual al florisil), ya que a 100 atm y 40 °C hubo la mayor disminución relativa de alquilbencenos en los extractos de aceite básico eluidos a través de florisil mediante CO₂ supercrítico, esto se puede explicar a la contribución de dos efectos: disminución de la

retención de los alquilbencenos debida a un aumento en la capacidad disolvente del CO₂ supercrítico y/o al aumento en la temperatura

Pese a haber obtenido muestras incoloras y estables, los resultados de la CFS señalan que el tratamiento directo del aceite básico con CO₂ supercrítico no elimina del todo a componentes alquilbencénicos, quizás debido a sus largas cadenas saturadas las cuales les confieren propiedades predominantemente parafínicas.

Es por ello que cualquier nueva propuesta o modificación que esté encaminada a mejorar este aspecto, tendría -asi lo pensamos- que considerar los siguientes hechos.

1 Burkhard Eckermann en 1990 utilizó n - heptano para reducir la viscosidad del aceite crudo y con ello aumentó la solubilidad del CO₂ en la mezcla, encontrando que, utilizando una relación de heptano aceite de 4 a 1, se reduce virtualmente a cero el contenido de componentes poliaromáticos de alto peso molecular (asfaltenos) en la fase menos densa constituida por el sistema aceite/CO₂.

2 De acuerdo con Levy y colaboradores, en 1989 lograron la separación selectiva de un mezcla de diversos compuestos saturados e insaturados en alúmina utilizando un fluido supercrítico de menor poder solvante en comparación con el CO₂, a saber, el SF₆, el cual sólo extrajo los alcanos, mientras que con CO₂ bajo las mismas condiciones (temperatura ambiente y 375 atm), alcanos y aromáticos fueron extraídos.

En base a lo anterior se propone el estudio del uso de n - heptano como posible modificador (de forma tal que pudiera reducir al fuerza disolvente del CO₂ en condiciones supercríticas) y diluyente (quizá además de aumentar la solubilidad de CO₂ en la mezcla, podría mejorar la selectividad de la separación en la extracción o tratamiento directo), así

como el del uso de alumina como lecho de adsorción en procesos de extracción en condiciones subcríticas de aceite básico mineral

Asimismo, hace falta hallar algún método colorimétrico adecuado al tipo y cantidad de muestra extraída que proporcione una medida relativa del grado de *terminación* del aceite

Capítulo 5

CONCLUSIONES

La evaluación del método de cromatografía de fluidos supercríticos para la determinación de compuestos aromáticos en aceites minerales propuesto por el comité D.02 de la ASTM demostró ser prometedor, sin embargo, se requiere evitar problemas de integración debido a una separación insuficiente, confirmar que los alquibencenos de cadena muy larga realmente eluyen en la parte correspondiente a los aromáticos, así como disminuir el tiempo de análisis.

El tratamiento directo del aceite básico altamente refinado (*nujol*), con CO₂ supercrítico (TFS/CFS en línea) bajo las condiciones propuestas, mostró una limitada solubilidad, con la consiguiente formación de dos fases: una superior formada por el sistema CO₂ supercrítico/aceite y otra inferior formada por el aceite mismo; y cuyo tiempo de equilibrio es independiente del modo de tratamiento empleado. Al carecer de agitación la celda de extracción, el equilibrio está determinado por la velocidad de difusión de los analitos, siendo de 75 minutos a 100 atm. y 20 minutos a 200 atm. se prevén tiempos menores bajo régimen convectivo.

Así mismo, estos tratamiento TFS/MS (*fuera de línea*) mostraron que la fase superior formada por el sistema CO₂ supercrítico/aceite presenta una limitada pero significativa selectividad hacia los compuestos alquibencénicos todavía presentes en el aceite básico prelavado con furfural (hasta un 30% con respecto al aceite original). Las muestras recolectadas de dicho tratamiento fueron, en contra de lo que se esperaba, coloridas.

debido a la cantidad y tipo de muestra tratada no fue posible hallar un método colorimétrico adecuado que permitiera ponderar el color en los diferentes tratamientos directos

El uso de diferentes adsorbentes sólidos para incrementar la eficacia del tratamiento demostró que el florisil en condiciones de CO₂ supercrítico, tiene la mayor afinidad por los compuestos aromáticos obteniéndose un aceite con sólo un 3 % de materia sulfonable. es decir, el sistema TFS/Adsorción llegó a eliminar hasta un 26 % de componentes aromáticos sobre los que ya había quitado el furfural, los cuales se sabe, que son los más difíciles de eliminar; sin embargo, es importante señalar que la eficiencia de la adsorción es mayor que la que aparentemente se observa ya que el extracto que pasa por el lecho de adsorción (recolectado de la parte superior de la celda) se encuentra enriquecido ya en compuestos aromáticos. De igual forma todas las muestras tratadas fueron incoloras y estables con el tiempo

Ante la falta de cantidad suficiente de muestra tratada para ulteriores análisis, se hace imprescindible trabajar a escala de banco donde la celda o reactor de tratamiento tenga el mayor volumen e interface posible, para llevar de manera rápida los equilibrios correspondientes, así como para tener cantidades mayores de aceite tratado para llevar a cabo pruebas de uso común como color, FIA etc.

De igual forma se propone el estudio del uso de n - heptano como posible modificador (de forma tal que pudiera reducir la fuerza disolvente del CO₂ en condiciones supercríticas) y diluyente (quizá además de aumentar la solubilidad de CO₂ en la mezcla, podría mejorar la selectividad de la separación en la extracción directa), así como el del uso de alúmina como

lecho de adsorción en procesos de extracción en condiciones subcríticas de aceite básico mineral, para mejorar la eficacia de adsorción de componentes aromáticos de este

Asimismo, hace falta hallar algún método colorimétrico adecuado al tipo y cantidad de muestra extraída, que proporcione una medida relativa del grado de terminación del aceite

BIBLIOGRAFIA

1. Milton, Lee L., Markides K. E. Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, Provo Utah Chromatography Conferences, Inc. 1990.
2. Ramirez Ponce, Luis, Ixcapa Treviño, Cecilia. Avances y perspectivas de los procesos de extracción supercritica México D.F. Coordinación de la investigación científica (UNAM), 1989.
3. Backlund, S.; Rundt, K. S.; Datager, S. Quantitative supercritical fluid extraction/supercritical fluid chromatography of a phosphonate from aqueous media. Analytical Chemistry, 61(1989), 1986
4. Steven B Hawthorne Analytical - scale supercritical fluid extraction. Analytical Chemistry, 62(1990), 633A
5. Václav Janda, Keith D. Bartle, Anthony A. Clifford Supercritical fluid extraction in environmental analysis. Journal of Chromatography, 642(1993) 283 - 299
6. Joseph M. Levy, Ronald A. Cavalier, Thomas N. Bosch. Multidimensional supercritical fluid chromatography and supercritical fluid extraction. Journal of Chromatography Science, 27(1989) 341
7. R. W. Vannoort J. P. Chervet, H. Lingeman, G. J. Dejong. Coupling of supercritical fluid extraction with chromatographic techniques. Journal of Chromatography, 505(1990) 45 - 77

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

8. V. Camel, A. Tambute, M. Caude. Analytical - Scale supercritical fluid extraction - a promising technique for the determination of pollutants in environmental matrices. *Journal of Chromatography*, 642(1993) 263 - 281
9. Milind D. Deo, Jongsic Hwang and Francis V. Hanson. Supercritical fluid extraction of a crude oil, bitumen - derived liquid and bitumen by carbon dioxide and propane. *Fuel* 71(1992)
10. Burkhard Eckermann and A. Vogelwohl. Deasphaltization and demetaling of heavy crude oils and distillation residues with CO₂. *Chem. Eng. Technol.* 13(1990) 258 - 264
11. I. L. Chester, J. D. Pinkston, D. E. Raynie. Supercritical fluid chromatography and extraction. *Analytical Chemistry* 64(1992) 153R - 170R
12. Matthew W. Brooks and Peter C. Uden. Extraction and analysis of diesel fuel by supercritical fluid extraction and microbore supercritical fluid chromatography. *Journal of Chromatography*, 637(1993) 175- 179
13. Eav N. Chen, Jr., Patrice D. Cusatis and Edward J. Popiel. Validation of aromatic ring distribution in diesel fuel refinery streams by supercritical fluid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 637(1993) 181 - 186
14. Thomas A. Norris and Michael G. Rawdon. Determination of hydrocarbon types in petroleum liquids by supercritical fluid chromatography with flame ionization detection. *Anal. Chem.* 56(1984) 1767 - 1769

15. D. Thiebaut, J. P. Chervet, R. W. Vannoort, G. J. De Jong. Supercritical - fluid extraction of aqueous samples and on - line coupling to supercritical - fluid chromatography. *Journal of Chromatography*, 477(1989) 151 - 159
16. C. J. Robinson. Low - resolution mass spectrometric determination of aromatics and saturates in petroleum fractions. *Analytical Chemistry*, 43(1971) 1425
17. Bruner, G. Furlani, F. Mangani. Sample enrichment for gas chromatographic - mass spectrometric analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in water and in organic mixtures. *Journal of Chromatography*, 302(1984) 167 - 172
18. C. J. Robinson, Glenn L. Cook. Low - resolution mass spectrometric determination of aromatic fractions from petroleum. *Analytical Chemistry*, 41,(1969) 1548
19. S. W. Lee, S. Coulombe, B. Glavincevski. Investigation of methods for determining aromatics in middle - distillate fuels. *Energy and Fuels*, 4(1990), 20 - 23
20. F. P. Di Sanzo, R. E. Yoder. Determination of aromatics in jet and diesel fuels by supercritical fluid chromatography with flame ionization detection (SFC - FID): A quantitative study. *Journal of Chromatography Science*, 29(1991), 4- 7
21. Robert M. Cambell, Nebojsa M Djordjevic, Karin E. Markides, Milton L. Lee. Supercritical fluid chromatographic determination of hydrocarbon groups in gasolines and middle distillate fuels. *Analytical Chemistry*, 60(1988), 356 - 362

22. M. Petersen. Packed columns in supercritical fluid chromatography. *Journal of Chromatography*, 505(1990), 3 - 18
23. H. E. Schwartz, R. G. Brownlee. Hydrocarbon group analysis of gasolines with microbore supercritical fluid chromatography and flame ionization detection. *Journal of Chromatography*, 353(1986), 77 - 93
24. S. Win Lee, Bryan J. Fuhr, Larry R. Holloway, Charles Reichert. Development of a supercritical fluid chromatographic method for determination of aromatics in heating oils and diesel fuels. *Energy and Fuels*, 3(1989), 80 - 84
25. Steven B. Hawthorne, David J. Miller, Kristin M. Hegvik. Field Evaluation of the SFE - Infrared method for total petroleum hydrocarbon (TPH) determinations. *Journal of Chromatography Science*, 31(1993), 26
26. Jasenka Muhič, Vlasta Srlica, Branca Mimica. Characterization of middle petroleum fractions by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Analytical Chemistry*, 54(1982), 1871 - 1874
27. Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1991, method ASTM D2425, Standard test method for hydrocarbon types in middle distillates by mass spectrometry.
28. Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1991, method ASTM D156, Standard test method for Saybolt color of petroleum products (Saybolt chromometer method)

29. Annual Book of ASTM Standards. vol 05 02. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1991. method ASTM D483 Standard test method for unsulfonated residue of petroleum plant spray oils
30. Annual Book of ASTM Standards. vol 05 02. American Society for Testing and Materials Philadelphia, PA, 1991, method ASTM D565 Standard test method carbonizable substances in white mineral oil.
31. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1990, método en aprobación, method ASTM. Standard test method for the determination of the aromatic content of diesel fuels by supercritical fluid chromatography
32. R. M. Mortier, S. Orzulik Chemistry and technology of lubricants VCH, Publishers, Inc. NY, 1990

F

7



L