

00577
225



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SEPARACION Y CUANTIFICACION DE FAMILIAS
DE COMPUESTOS DEL GASOLEO PESADO DE CARGA
ANTES Y DESPUES DE UN PROCESO DE
HIDROTRATAMIENTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A
Q. NORMA RUTH LOPEZ SANTIAGO

ASESORA: DRA. LUZ ELENA VERA AVILA
SUPERVISORAS TECNICAS: M. EN C. ROSARIO COVARRUBIAS
I.Q. YOLANDA FIGUEROA GOMEZ



MEXICO. D. F.

SEPTIEMBRE DE 1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273-139

1999



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

5009

JURADO ASIGNADO

Presidente:

Dra. Elvira Santos Santos

Primer Vocal:

M. en C. Santiago Capella Vizcaíno

Secretario:

Dra. Evangelina Camacho Frías

Primer Suplente:

M. en C. Lilia Castro Ortiz

Segundo Suplente:

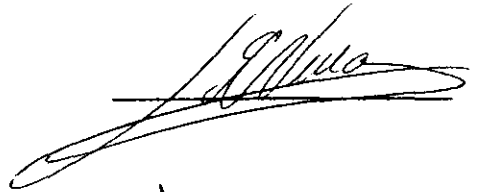
M. en C. Carmen Labastida Rubio

Lugar donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Cromatografía de Líquidos del Departamento de
Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.**

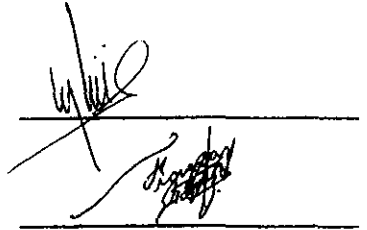
Asesor del tema:

Dra. Luz Elena Vera Avila



Supervisoras Técnicas:

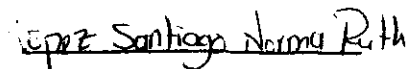
M. en C. Ma. del Rosario Covarrubias Herrera



I.Q. Yolanda Figueroa Gómez

Sustentante:

Q. Norma Ruth López Santiago



Agradecimientos

Agradezco a la Dirección General de estudios de Posgrado (DEGEP) por la beca que me otorgó durante el 1ero y 2do semestre de los estudios de maestría.

Mi gratitud para el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de maestría.

También agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por el apoyo otorgado para la realización del trabajo de Tesis por medio del Proyecto FIES 97-02-II.

A la Dra. Luz Elena Vera, quien dirigió con paciencia y enseñanza el presente trabajo, quien además me orientó y brindó apoyo desde que los cursos de prerrequisitos para la maestría, Dra. Luz, mil gracias.

Un agradecimiento muy merecido para la Dra. Elvira Santos, a quien desde que conozco siempre me ha brindado apoyo, enseñanza, y oportunidades, Dra. Elvira, muchísimas gracias.

Agradezco a todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo:

I.Q. Yolanda Figueroa (IMP), M. en C. Lilia Castro (IMP, Pachuca), I.Q. Hector Palencia, de forma especial a la M. en C. Rosario Covarrubias, a toda la gente IMP, y a los sinodales quienes realizaron observaciones valiosas.

Dedicatoria

Dedicó este trabajo a mis padres, hermanos, sobrinos, mi tío Salvador y a Dios, pero hay una persona que merece la mayor parte del crédito:

Enrique

Te dedicó este trabajo especialmente a ti, por que sin tu apoyo e infinita paciencia no hubiera sido posible estudiar la maestría, ni hacer esta Tesis.

Abreviaturas

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
UV	Ultra-Violeta
nm	Nanometros
FCC	Fluidid Catalitic Cracking
MA	Compuestos monoaromáticos
DA	Compuestos diaromáticos
PA	Compuestos poliaromáticos
FDT	Compuestos frontera entre diaromáticos y triaromáticos
P	Compuestos polares
S	Compuestos saturados
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
t	Tiempo
min	Minuto
n-C ₁₅	Pentadecano
n-C ₂₀	Eicosano
D.I.	Diámetro interno
tr _{n(x)}	Tiempo de retención normalizado
tr _{observado}	Tiempo de retención actual de un pico en el cromatograma de la muestra
tr _(ref.std.)	Tiempo del estándar de referencia
r	Coefficiente de correlación lineal
a	Estimador de ordenada al origen
b	Estimador de la pendiente
LDD	Límite de detección
LDC	Límite de cuantificación
n	Número de observaciones
t _{calculada}	Valor calculado de la t de Student
t _{critica}	Valor de tablas de la t de Student
API	American Petroleum Institute

Contenido

Resumen	1
Abstrac	3
Introducción	5
Referencias	8
Objetivos	10
Objetivo principal	10
Objetivos específicos	10
Capítulo I. Generalidades y antecedentes	11
1. <i>Monografía del petróleo</i>	11
1.1 Características del petróleo	11
1.2 Clasificación del petróleo	12
1.3 Composición elemental	14
1.4 Distribución de los compuestos en el petróleo	20
1.5 Fracciones del petróleo	22
Referencias	23
2. <i>Monografía del gasóleo pesado</i>	25
2.1. Características del gasóleo	25
2.2 Composición	25
Referencias	32
3. <i>Hidrotratamiento</i>	33
3.1 Descripción y aplicaciones	33
3.2 Funcionamiento	35
3.3 Transformaciones involucradas	38
Referencias	40
Capítulo II. Desarrollo experimental	42
4. <i>Equipo y accesorios</i>	42
5. <i>Estándares Soluciones y muestras</i>	43
6. <i>Metodología</i>	46
6.1 Arreglo instrumental para el análisis por Cromatografía de Líquidos de alta eficiencia	46

6.2 Separación de fracciones de gasóleo	48
6.3 Aislamiento de compuestos polares	50
6.4 Selección de estándares	50
6.5 Pruebas preliminares de gasóleo	51
6.6 Estudio de la linealidad de la relación Respuesta Vs Concentración para los estándares	51
6.7 Cuantificación del gasóleo A	52
6.8 Aplicación al gasóleo B	53
6.9 Limpieza y regeneración de la columna	54
Referencias	56
Capítulo III Resultados y discusión	57
7. Pruebas realizadas: Separación de fracciones y selección de estándares	57
7.1 Separación del gasóleo para carga en diferentes fracciones de familias de compuestos para su análisis por HPLC	57
7.2 Selección de estándares	60
8. Estudio de linealidad	73
8.1 Linealidad de las curvas de Respuesta Vs Concentración de los estándares en UV 254nm	73
8.2 Linearidad de las curvas de Respuesta Vs Concentración de los estándares en IR	80
9. Cuantificación de % de familias de compuestos en el gasóleo A	85
10. Aplicación del método	86
Conclusiones	93
Anexo	95

Lista de figuras

Capítulo I	
1a Compuestos saturados comúnmente encontrados en el petróleo	16
1b Compuestos aromáticos típicos del petróleo	17
1c Estructuras de algunos compuestos con azufre	18
1d Estructuras de compuestos con nitrógeno	19
1e Estructuras de compuestos con oxígeno típicos del petróleo	20
1f Distribución de clases de compuestos en el petróleo como función del punto de ebullición	21
2a Compuestos saturados en la fracción de gasóleo pesado	27
2b Compuestos aromáticos en gasóleo pesado	29
2c Estructuras de tipos de compuestos con heteroátomos en gasóleo pesado	31
3a Unidad representativa del hidrotratamiento	37
Capítulo II	
6a Diagrama del sistema: Flujo Normal	47
6b Diagrama del sistema: Backflush	48
Capítulo III	
7a Fracción de compuestos saturados: Índice de refracción	58
7b Fracción de compuestos saturados: UV 210 nm	58
7c Fracción de aromáticos	59
7d Fracción de aromáticos	59
7e Fracción de polares	60
7f Cromatograma del gasóleo A, UV 254nm	66
7g Cromatograma del gasóleo A, Índice de refracción	66
7h Cromatograma del gasóleo A, UV 210 nm	67
7i Cromatograma de los estándares, UV 254nm	69
7j Cromatograma de los estándares, Índice de Refracción	70
8a Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector UV 254 nm en función de la concentración de fluoreno	74
8b Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector UV 254 nm en función de la concentración de fenantreno	76
8c Representación gráfica de la variación de la respuesta del	77

detector UV 254 nm en función de la concentración de pireno	
8d Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Compuestos polares	78
8e Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de eicosano	81
8f Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Tolueno	82
8h Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Naftaleno	84
10a Cromatograma del gasóleo B sin hidrotatar en UV 254 nm	88
10b Cromatograma del gasóleo B sin hidrotatar en Índice de refracción	88
10c Cromatograma del gasóleo B hidrotatado en UV 254 nm	90
10d Cromatograma del gasóleo B hidrotatado en Índice de refracción	90

Lista de tablas

Capítulo I	
1.1 Composición elemental del petróleo	14
1.2 Fracciones de la destilación del petróleo	23
3.1 Aplicaciones del hidrot ratamiento al gasóleo	34
3.2 Productos del gasóleo a partir del hidrot ratamiento	35
6.1 Volúmenes de corte de la separación en columna abierta	49
6.2 Concentraciones de los estándares para las curvas de calibración en índice de refracción	52
6.3 Concentraciones de los estándares para las curvas de calibración en UV 254 nm	52
6.4 Mezcla única de estándares para la cuantificación de la muestra en índice de refracción	53
6.5 Mezcla única de estándares para la cuantificación de la muestra en UV 254 nm	53
Capítulo III	
7.1 Tiempos de retención de estándares de compuestos saturados	61
7.2 Tiempos de retención de estándares de compuestos monoaromáticos (MA)	62
7.3 Tiempos de retención de estándares de compuestos diaromáticos(DA)	62
7.4 Tiempos de retención de estándares de compuestos frontera entre diaromáticos y triaromáticos (FDT)	63
7.5 Tiempos de retención de estándares de compuestos triaromáticos (TA)	63
7.6 Tiempos de retención de estándares de compuestos poliaromáticos (PA)	64
7.7 Intervalos de tiempos de retención para cada familia	65
7.8 Equivalencia de picos de gasóleo en los cromatogramas	71
7.9 Estándares y modos de detección seleccionados	72
8.1 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de fluoreno	73
8.2 Estadística de la regresión de la curva de calibración (FDT)	74
8.3 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b	74

(FDT)	
8.4 Límites de confianza para los coeficientes a y b (FDT)	74
8.5 Límite de detección y límite de cuantificación (FDT)	74
8.6 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de fenantreno	75
8.7 Estadística de la regresión de la curva de calibración (TA)	75
8.8 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (TA)	75
8.9 Límites de confianza para los coeficientes a y b (TA)	76
8.10 Límite de detección y límite de cuantificación (TA)	76
8.11 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de pireno	76
8.12 Estadística de la regresión de la curva de calibración (PA)	77
8.13 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (PA)	77
8.14 Límites de confianza para los coeficientes a y b (PA)	77
8.15 Límite de detección y límite de cuantificación (PA)	78
8.16 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Compuestos polares	78
8.17 Estadística de la regresión de la curva de calibración (P)	79
8.18 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (P)	79
8.19 Límites de confianza para los coeficientes a y b (P)	79
8.20 Límite de detección y límite de cuantificación (P)	79
8.21 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Eicosano	80
8.22 Estadística de la regresión de la curva de calibración (S)	80
8.23 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (S)	80
8.24 Límites de confianza para los coeficientes a y b (S)	80
8.25 Límite de detección y límite de cuantificación (S)	81
8.26 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Tolueno	81
8.27 Estadística de la regresión de la curva de calibración (MA)	82
8.28 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (MA)	82

8.29 Límites de confianza para los coeficientes a y b (MA)	82
8.30 Límite de detección y límite de cuantificación (MA)	83
8.31 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Naftaleno	83
8.32 Estadística de la regresión de la curva de calibración (DA)	83
8.33 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (DA)	83
8.34 Límites de confianza para los coeficientes a y b (DA)	84
8.35 Límite de detección y límite de cuantificación (DA)	84
9.1 Resultados de la cuantificación del gasóleo A	86
10.1 De picos del gasóleo B sin hidrotatar	87
10.2 Resultados de la cuantificación del gasóleo B sin hidrotatar	89
10.3 De picos del gasóleo B hidrotatado	89
10.4 Resultados de la cuantificación del gasóleo B hidrotatado	91

Resumen

Se desarrolló un método analítico por HPLC para la cuantificación porcentual de clases de compuestos en el gasóleo pesado. La finalidad de este análisis es la determinación de los cambios químicos ocasionados por el proceso de hidrot ratamiento para evaluar su eficacia y, eventualmente, servir de guía para su optimización.

La separación cromatográfica se llevó a cabo en condiciones isocráticas, empleando n-hexano como fase móvil y una columna de fase amino químicamente unida, intercalada entre dos puertas de una válvula de conmutación. Este arreglo experimental permitió realizar una inversión del flujo durante la separación, con el fin de eluir los compuestos polares fuertemente retenidos. El análisis cuantitativo se efectuó en dos etapas, utilizando las mismas condiciones experimentales pero diferente detector y concentración de la muestra.

El método desarrollado presenta la ventaja sobre otros métodos similares anteriormente propuestos de que permite el fraccionamiento de la muestra en siete diferentes grupos para un análisis más detallado de su

composición. Así, se determinó la composición porcentual de compuestos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, de frontera entre diaromáticos y triaromáticos, triaromáticos, poliaromáticos (cuatro o más anillos) y polares en el gasóleo pesado antes y después de su hidrotreatmento.

Abstract

An HPLC method for the percent quantitation of compound classes in heavy gasoil, before and after an hydrotreatment process, was developed. The goal of this analysis was to determine the chemical changes provoked by the process in order to evaluate its efficiency and eventually, to be a guide for its optimization.

The chromatographic separation was carried out under isocratic conditions using hexane as mobile phase and a column packed with a bonded amine phase. The latter was inserted between two ports of a switching valve to include a backflush step during the separation, for the elution of the polar compounds which are strongly retained on the stationary phase. The quantitative analysis was performed in two stages using the same experimental conditions but different detector and sample concentrations.

The advantage of the developed method over other similar methods previously proposed, is that it allows the fractionation of the sample in seven different compound classes for a more detailed analysis of its

composition. Thus, the percent composition of saturate, monoaromatics, diaromatics, a frontier between diaromatics and triaromatics, triaromatics, polyaromatics (≥ 4 rings) and polar compounds was determined in heavy gasoil, before and after an hydrotreatment process.

Introducción

La demanda actual de combustibles, aunada a la incorporación de legislaciones cada vez más estrictas desde el punto de vista ambiental, plantea el problema del abastecimiento de combustibles de uso masivo, como la gasolina a costos razonables, que al mismo tiempo cumplan con ciertas especificaciones en cuanto al contenido de azufre, benceno, hidrocarburos poliaromáticos, olefinas y aditivos^{1,2,3}. Sin embargo, al ser los petróleos mexicanos muy ricos en hidrocarburos aromáticos y no en ligeros que son los que dan origen a las gasolinas, el suministro proporcionado por los cortes de petróleo es insuficiente. Entre estos cortes se encuentra el que se denomina gasóleo pesado, el cual aún se usa, entre otras cosas, para quemarse en las plantas generadoras de electricidad.

Los destilados pesados son una mezcla de compuestos de una gran variedad de clases químicas que van desde los hidrocarburos saturados hasta los compuestos polares. Las fracciones pesadas del petróleo contienen una cantidad relativamente grande de compuestos polinucleares y compuestos con nitrógeno y oxígeno⁴⁻⁷. Este tipo de compuestos causan serios

problemas tanto en los procesos de refinación como en la calidad de los productos obtenidos de las mismas^{4,5}.

La utilización no convencional de las fracciones pesadas, requiere de datos detallados de la composición. *Dada la complejidad de este tipo de materiales el implementar métodos de separación por clases de compuestos es prioritario*⁷. La caracterización a nivel molecular de las fracciones de combustible fósil es inmensamente complicada, pero es esencial para comprender la química involucrada en los procesos que se efectúan a las fracciones pesadas del petróleo (como el gasóleo) y para un mejor desarrollo de los productos que de él se obtienen y del uso que se les dé. Los procedimientos de cambios químicos se efectúan principalmente en las fracciones pesadas⁸, y, conforme se incrementa el uso de estas fuentes alternativas de combustible, se van requiriendo nuevos métodos de separación y caracterización⁵.

El problema general de los combustibles fósiles es la dificultad de análisis químicos, ya que son una mezcla compleja de compuestos. Han sido reportados trabajos de análisis de composición, por medio de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC), la cual separa a los componentes de acuerdo a su polaridad⁴⁻¹⁵. De manera general se plantea la separación de la fracción de tipo pesada (como el gasóleo), en grupos por

clase de compuestos: saturados, aromáticos y polares, y pocos autores reportan una separación de las clases de compuestos en saturados, monoaromáticos, diaromáticos, poliaromáticos y compuestos polares (en ese orden de elución)^{6,8,12}. Después de la inyección de la muestra los primeros en eluir son los compuestos saturados, seguidos por los compuestos aromáticos en orden de complejidad, y finalmente por inversión del flujo son eluidos los compuestos polares^{6,8,12,14,15}. El principio de la separación más utilizada por los diferentes equipos de investigación esta basado en el uso de una columna de fase normal (de tipo amino)^{4-10, 18} y una fase móvil no polar (como el hexano y/o heptano)^{4-6,9,10,18}, empleando como medios de detección Índice de Refracción (para los compuestos saturados^{4-15,18}) y UV (usualmente a 210 nm y/o 254 nm)⁴⁻¹⁵.

Actualmente se han desarrollado procesos como el FCC (Fluidid Catalitic Cracking), que permiten utilizar este tipo de cortes en la producción de gasolinas, pero antes de que las fracciones pesadas, como el gasóleo, sean sometidas a procesos como éste, deben ser sometidas a un proceso de hidrotratamiento para disminuir el contenido de compuesto polares (ya que envenenan a los catalizadores) y de compuestos poliaromáticos con el fin de aumentar la efectividad del proceso FCC^{16,17}.

No obstante, en nuestro país la parte analítica se encuentra poco

desarrollada, por lo cual no se ha efectuado una caracterización detallada de este tipo de combustibles. Lo anterior es cada vez más necesario puesto que en PEMEX se empieza a valorar la necesidad de contar con este tipo de estudios que en otros países han permitido el desarrollo del FCC, tal como se hace mención en el taller de Actualización Tecnológica sobre FCC efectuado en San Juan del Río Querétaro en junio de 1997¹⁹. En el IMP se ha trabajado desde hace algún tiempo en la caracterización de diferentes fracciones, pero no se ha estudiado el gasóleo pesado y otras fracciones más pesadas²⁰.

Referencias

1. Unzelman G., NPRA 1994. Annual Meeting. Mar 20-22, 1994.
2. California Environmental Protección Agency, Clean Burning Gasoline, Air Resources Board, 1995.
3. Kent J., Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, Cap. 14, 7th edition, Van Nostrand Reinhold Company, USA 1974, pp.405-407
4. Lancas F., J. of High Resolution Chromatography, 1989, 469, 241-251
5. Matsunaga A. Anal. Chem., 1983, 55, 1375-1379
6. Cookson D., et al, J. Chromatogr. , 1984, 312, 237-246.
7. Grizzle P., et al, Anal. Chem., 1986, 58, 2389-2396
8. Hsu C., et al, Energy & Fuels, 1991, 5, 395-398

9. Bouquet M., et al, Symposium on Analytical Chemistry of Heavy Oil/Residues, 1989, 339-354
10. Félix G., et al, J. Liquid Chromatog. 1987, 10, 2115-2135
11. Sarowha S., Energy & Fuels, 1997, 11, 566-569
12. Qian K, et al, Anal. Chem., 1992, 64, 2327-2333
13. Thomson J., Characterization of High Boiling Sludge Waxes from underground Crude Oil Storage Reservoir, Symposium on analytical Chemistry of Heavy Oils/Resids, Dallas, USA 1989, 275-281
14. Suatoni J. , J. Chromatog. Sci, 1975,13,367-369
15. Suatoni J. Chromatography in Petroleum Analysis, Marcel Dekker, USA 1979, pp 121-136.
16. Prostein R., Synthetic Fuels, McGraw-Hill, Singapore 1985
17. Speight J., The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel DekkerIn., USA 1991.
18. Proyecto de norma ISO, Determination of Hydrocarbon Types in Diesel and Petroleum Distillates by High Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection.
19. Taller de Actualización Tecnológica sobre FCC. PEMEX - Refinación/IMP. San Juan del Río Querétaro. Junio 19-20, 1997.
20. Información proporcionada por los Ingenieros Químicos Yolanda Figueroa y Hector Palencia

Objetivo principal

Desarrollar una metodología analítica que permita determinar los cambios químicos por grupo de compuestos que ocasiona un hidrotratamiento al gasóleo pesado, con el fin de evaluar la eficiencia del proceso y, eventualmente, servir como guía para su optimización.

Objetivos específicos

1. Desarrollo de un método de caracterización rápida por HPLC de gasóleo pesado, susceptible de ser empleado en planta.

2. Estudio químico del gasóleo pesado obtenido de crudos mexicanos antes de efectuar el hidrotratamiento.

2.1. Cuantificación porcentual de los diferentes grupos de compuestos del gasóleo.

3. Estudio químico del gasóleo pesado sometido al proceso de hidrotratamiento.

3.1. Cuantificación porcentual de los diferentes grupos de compuestos del gasóleo tratado

4. Establecer los principales cambios que el hidrotratamiento ocasiona al gasóleo, por grupo de compuestos.

Capítulo I

Generalidades y antecedentes

1. Monografía del petróleo

1.1 Características del petróleo

La palabra petróleo proviene del latín *petroleum* (*petra*, piedra y *oleum*, aceite), la palabra petróleo significa aceite de piedra¹. También es llamado aceite crudo, aceite de roca o simplemente crudo².

El petróleo puede encontrarse impregnado en el subsuelo de tipo arenoso y calcáreo en los 3 estados de la materia: gaseoso (gas natural), líquido (crudo), y sólido (asfaltos)¹. Su color varía entre el ámbar y el negro, su densidad es menor que la del agua. En estado gaseoso es incoloro, puede hallarse sólo o mezclado con petróleo líquido dentro de un mismo yacimiento. En el subsuelo se encuentra por lo general el petróleo líquido encima de una capa de agua, hallándose en la parte superior una capa de gas^{1,3}.

1.2 Clasificación del petróleo

Los crudos varían dramáticamente en color, olor y propiedades de flujo. Estas propiedades incluso reflejan el origen del crudo. Históricamente, las propiedades físicas como punto de ebullición, gravedad específica, olor y viscosidad son usadas para clasificar a los crudos³.

Los crudos son llamados ligeros, pesados o extra pesados de acuerdo con su densidad relativa (gravedad específica)^{2,3}. Los crudos ligeros son ricos en compuestos de bajo punto de ebullición e hidrocarburos parafínicos, tienen baja gravedad específica y viscosidad. Los crudos pesados contienen grandes cantidades de compuestos de alto punto de ebullición, tienen una mayor viscosidad y gravedad específica, así mismo contienen una mayor cantidad de compuestos con heteroátomos. Los extra pesados tienen una alta viscosidad, la mayoría son semisólidos y contienen altos niveles de heteroátomos.

Basándose en la composición de sus fracciones los crudos pueden ser clasificados en uno de los siguientes grupos: de base parafínica, de base parafínica-nafténica, de base intermedia de aromáticos, de base asfáltica y de base mixta^{4,5,5a}.

➤ *Petróleos de base parafínica.* Contienen mayoritariamente alcanos normales e isoalcanos con pequeñas cantidades de naftenos y un bajo

contenido de azufre y nitrógeno¹⁰, la cantidad de resinas y asfaltenos es menor del 10%, los hidrocarburos aromáticos son pocos y generalmente son mono y di aromáticos, su gravedad específica es alrededor de 0.85^{5a}.

- *Petróleos de base parafínica-nafténica.* Contienen alcanos lineales y cicloalcanos, la cantidad de resinas y asfaltenos esta entre un 5-15%, y tienen un bajo contenido de azufre (0-1%). Los compuestos aromáticos son de un 25-40% de los hidrocarburos. Su densidad y viscosidad es un poco más alta que la de los petróleos de base parafínica^{4-5a}.
- *Petróleos de base aromática intermedia.* Los hidrocarburos aromáticos representan de un 40-70%, los asfaltenos y las resinas se encuentran entre un 10-30%, el contenido de azufre es cercano al 1%.
- *Petróleo de base asfáltica y base mixta.* Estos contienen hidrocarburos asfálticos en sus fracciones pesadas; mientras que los petróleos de base mixta contienen en sus fracciones pesadas tanto hidrocarburos parafínicos como nafténicos.

Cabe mencionar que algunos autores como Lewis Hatch & Sami Matar^{6,7} y James Kent¹⁰, mencionan en sus publicaciones, otro tipo de crudo de

acuerdo a su base: los crudos de base aromática, los cuales tienen un alto contenido de hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular y naftenos .

1.3 Composición elemental

El petróleo es un material de origen natural formado por una mezcla compleja de hidrocarburos, los cuales frecuentemente contienen cierta cantidad de nitrógeno, azufre y oxígeno, junto con pequeñas cantidades de níquel, vanadio y hierro ^{2,3}.

Usualmente la razón H/C de los crudos se encuentra entre 1.5-2, la composición elemental se muestra en la tabla 1.1:

Tabla 1.1 Composición elemental del petróleo³

Elemento	Porcentaje
C	84 - 87
H	11 - 14
S	<0.1- 8
N	<0.1-1.6
O	<0.1-1.8

El níquel, el vanadio y el fierro están presentes como trazas ≈ 1000 ppm³.

El crudo tiene un rango extremadamente amplio de compuestos de muy variado tamaño molecular. La variedad es tan grande que una descripción completa de cada componente del crudo no es posible, sin embargo la

composición molecular del petróleo puede describirse en términos de 3 clases de compuestos: compuestos saturados, compuestos aromáticos y compuestos con heteroátomos. Cada una de estas clases tiene diferentes familias de compuestos relacionados³.

a) Compuestos saturados^{3,6 y 7.}

Los saturados incluyen n-alcanos o parafinas normales, isoparafinas, alcanos ramificados y cicloalcanos o naftenos. Las isoparafinas son aquellas que tienen como sustituyente un metilo en el carbono número 2 de la cadena. Las parafinas ramificadas son aquellas que tienen como sustituyentes grupos alquilo en cualquier carbono de la cadena. Las isoparafinas sustituidas más abundantes son las 3-metil y 4-metil, en ese orden. Las parafinas di y tri sustituidas son menos comunes y se encuentran preferentemente en las fracciones de alto punto de ebullición del petróleo. Las cicloparafinas o naftenos son hidrocarburos cíclicos saturados, y muchas de ellas tienen grupos metilo como sustituyentes. Las fracciones de petróleo con bajo punto de ebullición contienen cantidades apreciables de ciclopentanos y ciclohexanos; en contraste con las parafinas ramificadas, las cicloparafinas más abundantes tienen 2 o más sustituyentes. La figura 1a muestra algunos ejemplos de compuestos saturados usualmente encontrados en el petróleo.

poliaromáticos (PA) se encuentran con mayor frecuencia en las fracciones de mayor punto de ebullición. La figura 1b muestra compuestos aromáticos típicos del petróleo.

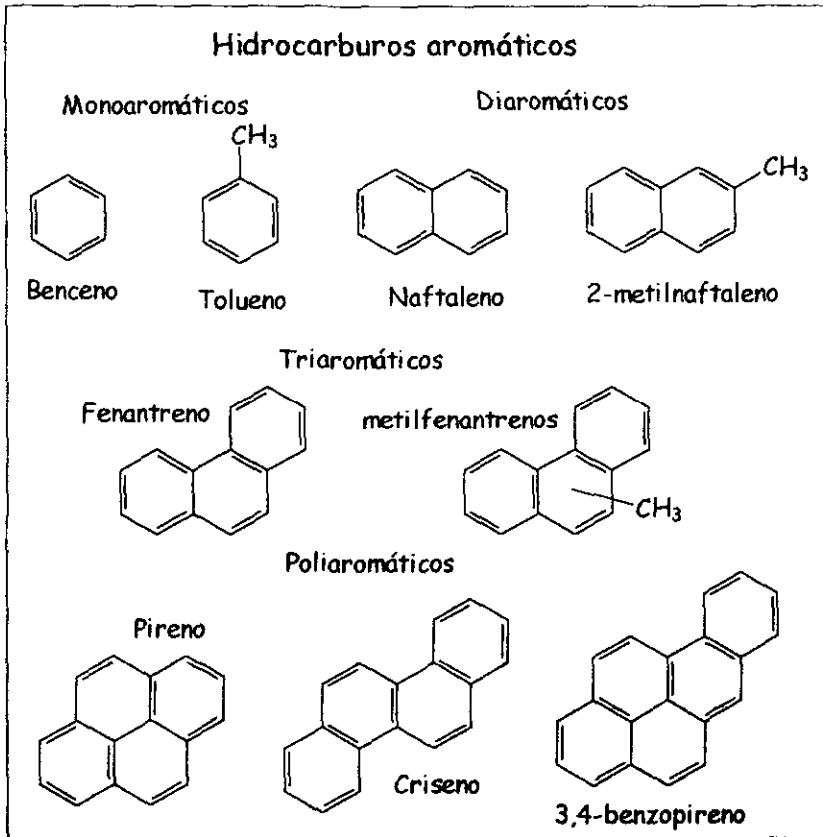


Figura 1b. Compuestos aromáticos típicos del petróleo⁵.

c) Compuestos con heteroátomos^{3,6,7 y 8}

Los compuestos con heteroátomos son aquellos que contienen en su molécula azufre, nitrógeno u oxígeno.

- Los compuestos de azufre se clasifican en polares (tioles o mercaptanos, sulfuro de hidrógeno) y no polares (tioéter y tiofenos). Los primeros son compuestos corrosivos a causa de su carácter ácido, pero pueden ser removidos por tratamiento químico, mientras que los compuestos no ácidos son usualmente removidos como sulfuro de hidrógeno durante el proceso de hidrotratamiento. En la figura 1c se muestran algunas estructuras de este tipo de compuestos.

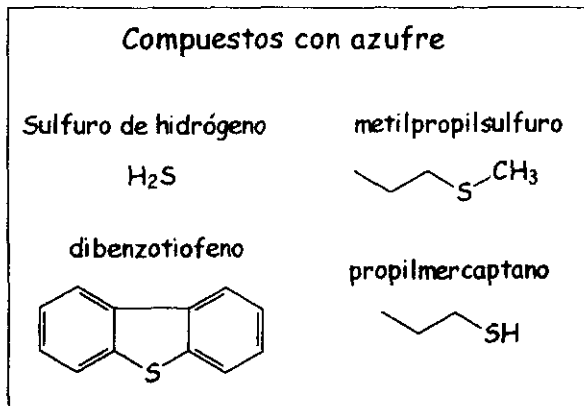


Figura 1c. Estructuras de algunos compuestos con azufre⁶.

- Los compuestos de nitrógeno son clasificados de acuerdo a su carácter básico (piridinas, quinolinas, isoquinolinas, acridinas) o no básico (pirroles, indoles, carbazoles, porfirinas). El hidrotratamiento es usado para reducir el contenido de estos compuestos, ya que algunos de ellos

envenenan a los catalizadores. En la figura 1d se muestran las estructuras de estos compuestos.

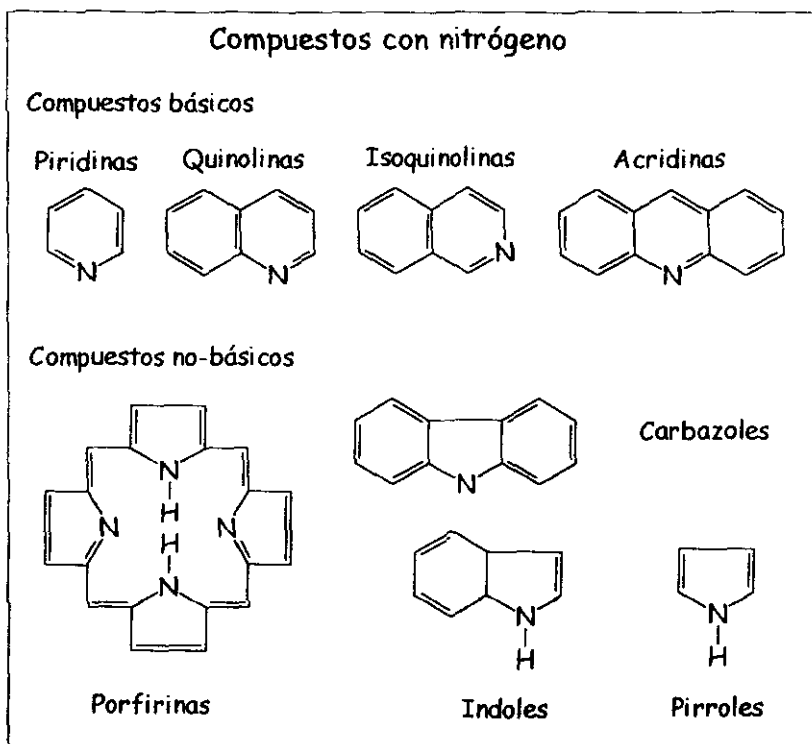


Figura 1d. Estructuras de compuestos con nitrógeno⁷

- Los compuestos con oxígeno son generalmente más complejos, usualmente se encuentran en forma ácida como fenoles y ácidos carboxílicos, y en forma no ácida como éteres, estéres, amidas, cetonas, benzofuranos y dibenzofuranos. La figura 1e muestra a los grupos representativos de compuestos con oxígeno.

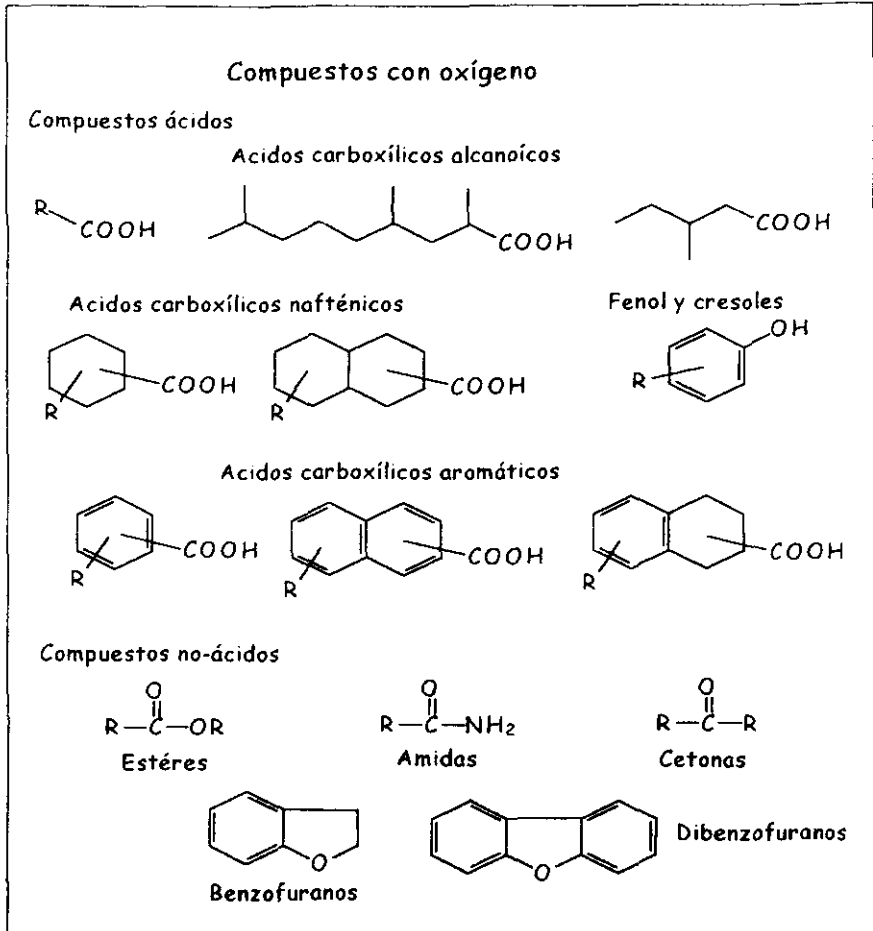


Figura 1e. Estructuras de compuestos con oxígeno típicos del petróleo ^{7,8}

1.4 Distribución de compuestos en el petróleo³

Las moléculas en el crudo incluyen diferentes tipos estructurales. Cuando el crudo es destilado quedan diferentes cantidades de cada tipo de

compuestos en cada corte. Una distribución típica de las clases de compuestos con el punto de ebullición, es la mostrada en la figura 1f.

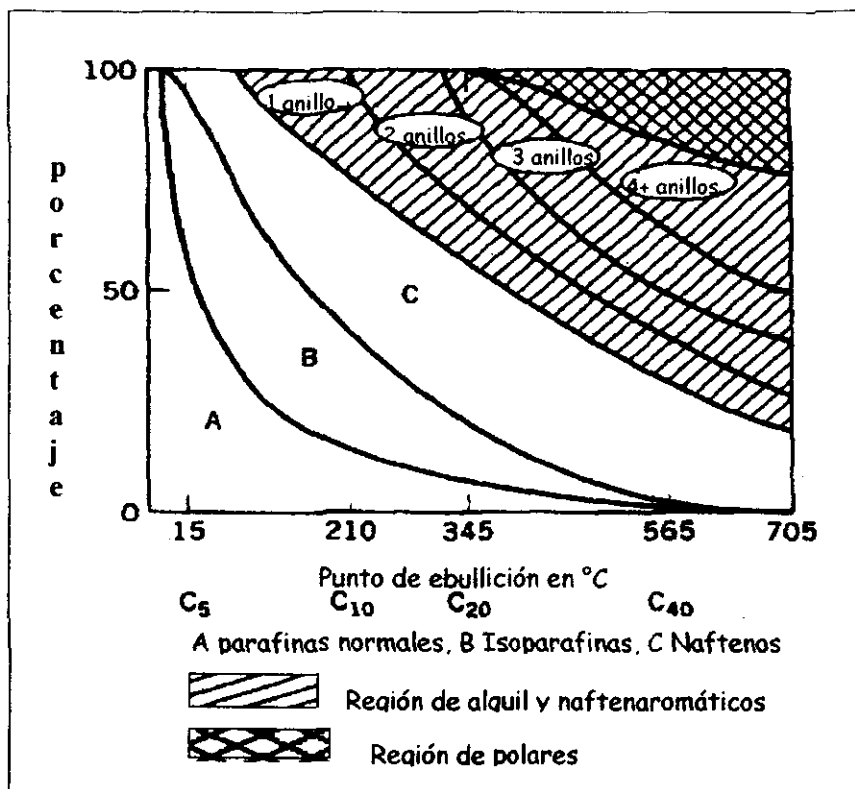


Figura 1f. Distribución de clases de compuestos en petróleo como función del punto de ebullición³

Cuando se tienen fracciones de bajos puntos de ebullición predominan los compuestos saturados no polares que existen en formas isoméricas limitadas; en las fracciones de alto punto de ebullición se incrementa el contenido de una gran variedad de clases de compuestos, lo cual aumenta la

posibilidad de isómeros y el número de ellos. Conforme el punto de ebullición se incrementa crece el contenido de compuestos aromáticos.

Los compuestos polares que típicamente tienen oxígeno y nitrógeno, aparecen apenas como impurezas en las fracciones de bajo punto de ebullición y comienzan a ser significativos en las fracciones de alto punto de ebullición. Los metales, el nitrógeno y oxígeno se encuentran comúnmente en las fracciones de alto punto de ebullición.

1.5 Fracciones del petróleo^{9,10}

El petróleo es separado en fracciones por destilación. La composición de cada fracción está relacionada con su intervalo de puntos de ebullición. En la destilación fraccionada, la mezcla de compuestos es suavemente calentada; el vapor es enfriado y recondensado en líquido, por lo que la mayoría de los compuestos con el menor punto de ebullición se vaporizan rápidamente; el condensado a partir de la fracción que destila es rico en los componentes más volátiles de la mezcla. Así continua la destilación progresivamente hasta llegar al punto de ebullición más alto. Una clasificación de la fracciones obtenidas es la que se muestra en la tabla 1.5.1. Después de obtenidas las fracciones requieren de diferentes tratamientos, como la remoción de impurezas o los tratamientos químicos, para obtener las características necesarias para la elaboración de productos comerciales.

Tabla 1.2. Fracciones de la destilación del petróleo¹⁰

Fracción	Intervalo de ebullición (°C)
Destilados ligeros	
Gasolina	27-193
Naftas	93-232
Jet Fuel	82-232
Keroseno	177-288
Aceites ligeros	204-316
Destilados medios	
Diesel	193-343
Aceites pesados	288-427
Destilados pesados	
Gasóleo ligero	230-300 ¹¹
Gasóleo pesado	300-400 ¹¹
Aceites lubricantes	316-530
Ceras	≈ 329
Residuos	
Aceites lubricantes	≈ 482
Asfalto	≈ 482
Residuo	≈ 482
Coke	≈ 482

Referencias.

1. PEMEX, *El Petróleo*, Petróleos Mexicanos, México 1988, pp. 1-11.
2. George A., Arpad O., *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, USA 1995, pp. 4-8.
3. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 18, 18th Edition, Wiley-Interscience, USA 1996, pp. 352-359.

4. Plutor Petroleum Extension Service, *Fundamentals of Petroleum*, Third edition, USA 1986, pp. 330.
5. Humparey J.S et al, *Separation Technologies: Advances and Priorities, Final Report*, US Department of Energy, Office of Industrial Technologies, USA 1991, pp. 24-26
- 5a. Tissot B. P., *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Second Edition, Germany 1984, 215-223.
6. Hatch L., Matar S., *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf Publishing Company, USA 1981, pp. 9-14
7. Hatch L., Matar S., *Hydro. Process.*, 1977, vol. 56, num. 6, pp 189-194.
8. National Institute for Petroleum and Energy Research, *Analysis of heavy oil: Method Development and Application to Cerro Negro Heavy Petroleum*, USA 1989, pp. 10-15 y 26-28.
9. Cummings B. Et al, *Organic Chemistry*, Second edition, Publishing Company, USA 1988, pp. 78-81.
10. Kent J., *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, Cap. 14, 7th edition, Van Nostrand Reinhold Company, Usa 1974, pp. 405-407
11. Gasóleo, *Enciclopedia Microsoft Encarta 1999*, Microsoft Corporation.

2. Monografía del gasóleo pesado

2.1 Características del gasóleo^{1,2}

Gasóleo o gasoil^o es una mezcla de hidrocarburos obtenida por destilación fraccionada del petróleo crudo. Se emplea como combustible para motores de compresión (diesel) y para la calefacción doméstica. El proceso básico al que se somete el petróleo crudo en una refinería consiste en separarlo en sus principales componentes por medio de la destilación fraccionada¹. El gasóleo ligero es la fracción que hierve entre 230 y 300 C mientras que el gasóleo pesado es la fracción que hierve entre 300 y 400 C, es de color café, y tiene una densidad² de ≈ 0.86 Kg/L. En una refinería, el gasóleo pasa directamente a los depósitos de almacenamiento, aunque en algunos casos es necesario eliminarle el azufre; en otras ocasiones, parte del gasóleo más pesado pasa a la unidad de craqueo catalítico, donde se descompone en gasolina y gas, productos con mayor demanda que el propio gasóleo¹.

2.2 Composición

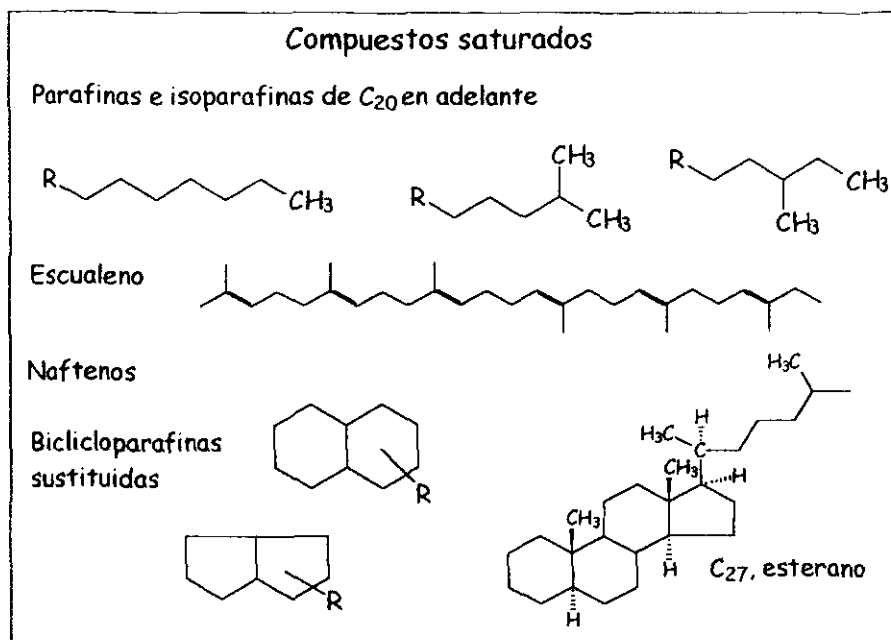
Como se indica en la figura 1f, los compuestos saturados contribuyen $\approx 55\%$ al gasóleo, los compuestos aromáticos constituyen una porción considerable del gasóleo y la proporción de compuestos polares presentes, es generalmente mayor que los niveles de trazas³.

^o En adelante cuando se mencione gasóleo, deberá entenderse exclusivamente que se esta refiriendo al gasóleo pesado

Compuestos saturados.

Se ha encontrado que en las fracciones pesadas, como el gasóleo, el porcentaje de compuestos saturados oscila entre un 56-74%^{4,5}. En el gasóleo la distribución de parafinas, isoparafinas y naftenos^{3,4}, dentro de los compuestos saturados, depende fuertemente de la fuente de petróleo³⁻⁵.

En el gasóleo, la fracción correspondiente a saturados consiste principalmente de isoparafinas y naftenos, un poco de compuestos isoprenoides como el escualeno (C_{30}), el licopano (C_{40}), y carotanos (C_{40}) y algunos esteranos y hopanos, también han sido detectados³. Los naftenos constituyen $\approx 46\%$ ⁵ de la fracción del gasóleo y son alrededor del 60%³ de los saturados en el crudo normal. En la mayoría de los gasóleos las n-parafinas de C_{20-24} están presentes en suficiente cantidad para detectar los diferentes picos por cromatografía de gases. Un análisis de esta fracción muestra que las parafinas más identificadas son los 2- y 3-metil parafinas³. Por espectrometría de masas se ha encontrado que los naftenos tienen 2 o más anillos fusionados y que incluso los naftenos de 6 anillos tienen sustituyentes³. En la figura 2a se muestran algunas estructuras de estos compuestos.

Figura 2a. Compuestos saturados en la fracción de gasóleo pesado^{3,5}

Compuestos aromáticos

Se ha reportado que los compuestos aromáticos en las fracciones pesadas como el gasóleo van de un 25-43.6%^{4,5}. Los aromáticos pueden tener de 1 a 6 anillos fusionados, incluso con anillos nafténicos adicionales o sustituyentes alquilo. Los mono y diaromáticos representan > 50% de los aromáticos en las muestras de gasóleo³. Estudios realizados por RMN indican alrededor de 3.5 sustituyentes por monoaromático, mientras que por espectrometría de masas se han encontrado evidencias de alquilnaftalenos⁶ e incluso más de 4 anillos nafténicos fusionados en algunos compuestos aromáticos³.

Las series más abundantes de compuestos en las regiones de monoaromáticos y diaromáticos son C_nH_{2n-6} (bencenos), C_nH_{2n-16} (acenaftenos, dinaftenonaftalenos o vinilbifenilos), respectivamente⁷. Mientras que en la región de los triaromáticos las series de compuestos más abundantes son C_nH_{2n-18} (fenantrenos)⁷.

Los anillos aromáticos fusionados forman una clase de compuestos conocida como hidrocarburos aromáticos polinucleares o poliaromáticos (PA).

El nivel total de PA de 3-6 anillos en el gasóleo es de un 2 a 25%, sin embargo, la concentración de isómeros individuales que se han cuantificado corresponde generalmente a las partes por millón. Al mismo tiempo los componentes individuales más abundantes reportados son los fenantrenos con sustituyentes C_{1-3} ^{3,7}. Así mismo se han encontrado compuestos como los benzo[g,h,i]fluorantenos en la región de los tetraaromáticos⁷.

Al igual que en el petróleo ciertas estructuras aromáticas están favorecidas. Por ejemplo, los alquilfenantrenos sobre los alquilantracenos están favorecidos 100:1. Adicionalmente, los derivados alquilo aparecen de forma más abundante que los anillos solos. En los PA de muchos anillos existen más dificultades de detección individual, ya que se incrementa el número de isómeros, pero los análisis en algunos crudos sugieren que los

crisenos están favorecidos sobre los pirenos³. En la figura 2b, se muestran algunas estructuras de compuestos aromáticos.

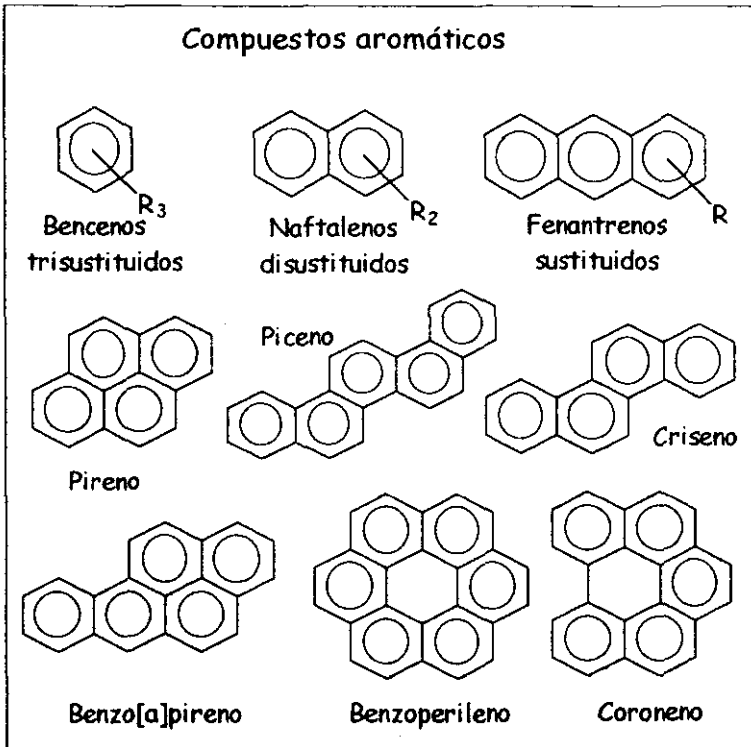


Figura 2b. Compuestos aromáticos en gasóleo pesado^{3,6,7}

Compuestos con heteroátomos

Los compuestos con heteroátomos son constituyentes significativos en la fracción de gasóleo.

➤ *Compuestos con azufre*^{3,6,7}.

En el gasóleo de un 5% a un 25% de las moléculas contienen azufre. Los resultados del proyecto API-60 muestran que un 60% de los compuestos con azufre son tiofenos, sulfuros alquilaromáticos y diarilsulfuros³. Las moléculas de benzotiofenos y dibenzotiofenos tienen de 0 a 6 anillos nafténicos^{3,6}, cuyas fórmulas para los compuestos más abundantes son $C_nH_{2n-10}S$ (benzotiofenos), $C_nH_{2n-16}S$ (dibenzotiofenos) y $C_nH_{2n-22}S$ (benzonaftalentiofenos)⁷. De un 20 a un 36% de los compuestos con azufre existen en formas tiocicladadas de uno a 8 anillos nafténicos.

➤ *Compuestos con nitrógeno*^{3,8,9}

Los niveles de nitrógeno en los crudos son generalmente de un orden de magnitud menor que los niveles de azufre. En los gasóleos el nitrógeno se encuentra en compuestos de alto peso molecular que incluyen en su molécula piridinas, quinolinas, benzoquinolinas, amidas, indoles, benzoacridinas o carbazoles^{3,8,9}. Entre las moléculas que tienen 2 nitrógenos, como los diazo⁸ compuestos, predominan los compuestos con 3 o más anillos aromáticos. Típicamente una tercera parte de estos compuestos son básicos, como las piridinas, los demás están presentes como especies neutras, como las amidas y carbazoles.

➤ **Compuestos con oxígeno**^{3,8,9}

Los niveles de oxígeno en el gasóleo son paralelos al contenido de nitrógeno. Los compuestos con oxígeno más identificados son los fenoles y los ácidos carboxílicos, frecuentemente llamados ácidos nafténicos. También se han identificado compuestos aromáticos con oxígeno como los furanos y sus análogos y dihidrobenzofuranos.

En la figura 2c se muestran algunas estructuras tipo de compuestos con heteroátomos.

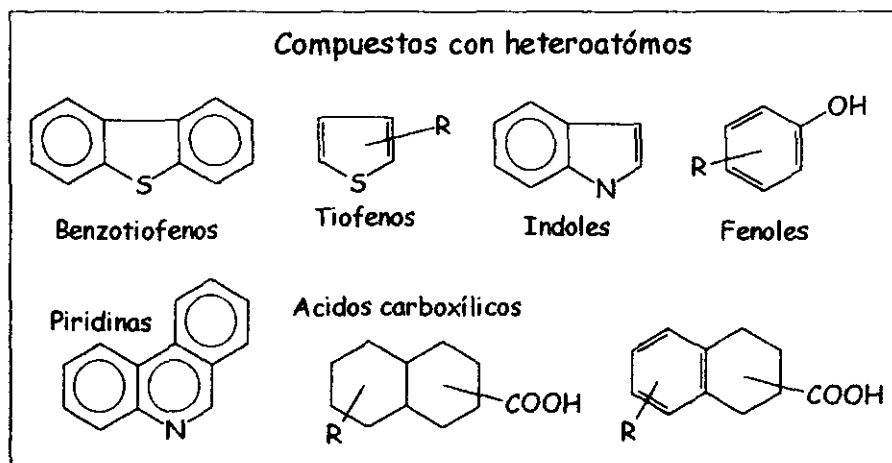


Figura 2c. Estructuras tipo de compuestos con heteroátomos en gasóleo pesado^{3,8,9,10}

Referencias.

1. Gasóleo, Enciclopedia Microsoft Encarta 1999, Microsoft Corporation.
2. Ashford R., Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Wavelength Publications, England 1994, 444-445.
3. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 18, 18th Edition, Wiley-Interscience, USA 1996, pp. 356-357 y 364-367.
4. Sarowha S.L. et al, Energy & Fuels, 1997, 11, 566-569.
5. Thompson C.J. et al, Characteristics of World's Crude Oils and Results of API Research Project 60, National Technical Information Service, USA 1976, pp. 11-15.
6. Hsu C., et al, Energy & Fuels, 1991, 5, 395-398.
7. Qian K., et al, Anal. Chem., 1992, 64, 2327-2333.
8. Mcklay J. F., et al, Anal. Chem., 1976, 48, 891-898.
9. Snyder L.R., Anal. Chem., 1969, 41, 314-323.
10. Hatch L., Matar S., Hydrocarbon Processing, 1977, vol. 56, núm. 6, pp 189-194.

3. Hidrotratamiento

3.1 Descripción y aplicaciones

El hidrotratamiento pertenece al grupo de procesos de refinación conocidos como Hidroprocesos, que incluyen al hidrocracking, en los cuales el corte de alimentación es calentado con hidrógeno a alta temperatura y alta presión¹⁻⁶. El hidrotratamiento es un tipo especial de hidrogenación².

Los propósitos del hidrotratamiento son^{1,3}:

- a) La conversión selectiva del material deseado
- b) La eliminación de los componentes no deseados de la fuente de alimentación al proceso para mejorar la calidad de los productos del petróleo
- c) Convertir a los materiales de menor grado en productos valiosos
- d) Transformar los residuos sólidos en combustibles líquidos.

Las aplicaciones del hidrotratamiento son numerosas y las fuentes de alimentación van desde las fracciones ligeras como la gasolina hasta los residuos pesados. La aplicación del hidrotratamiento incluye:

- a) El pretratamiento de nafta
- b) La desulfurización de los destilados
- c) El mejoramiento de la calidad de los Jet fuels, kerosenos y diesel

- d) Mejorar el color, olor y la estabilidad de almacenamiento de los combustibles y productos
- e) *Como un pretratamiento para el cracking catalítico, removiendo metales, compuestos con azufre y nitrógeno y reduciendo compuestos poliaromáticos²*

Como se menciona anteriormente el hidrotratamiento se aplica a diferentes cortes del petróleo, en el caso del gasóleo se emplea para los objetivos que se muestran en la tabla 3.1. En la tabla 3.2 se muestran los productos que se obtienen después de aplicar el hidrotratamiento al gasóleo.

Tabla 3.1 Aplicaciones del hidrotratamiento al gasóleo^{1,2}

Proceso	Gasóleo atmosférico ^{**}	Gasóleo de vacío
Reducción de aromáticos	✓	✓
Remoción de azufre		✓
Remoción de nitrógeno		✓
Remoción de metales		✓
Remoción de parafinas	✓	

^{**} Su intervalo de ebullición va de 350-510°C, con descomposición a temperatura ambiente^{6a}

Tabla 3.2 Productos del gasóleo a partir del hidrotratamiento¹

Gasóleo atmosférico	Gasóleo de vacío
Diesel	Alimento para Cracking catalítico
Jet fuel	Keroseno, diesel, Jet fuel
Nafta	Nafta , aceites lubricantes

3.2 Funcionamiento

El hidrotratamiento como ya se dijo, es un proceso catalítico que disminuye el contenido de azufre, nitrógeno¹⁻⁵ y oxígeno⁷ en los hidrocarburos, transformando éstos en H₂S, amoníaco y H₂O, respectivamente, así mismo, reduce la presencia de compuestos poliaromáticos².

El proceso puede ser resumido en 5 pasos⁶:

- I. Se calienta la fuente de alimentación al proceso, con hidrógeno en un reactor.
- II. Se pone en contacto la mezcla con un catalizador
- III. Una vez llevadas a cabo las reacciones, siguen 1 o 2 pasos de separación de líquidos, gases y residuos
- IV. Se separan por destilación los productos ligeros, de los pesados, según las especificaciones
- V. Se purifica el hidrógeno para ser reutilizado

Catalizadores⁹. Los catalizadores para hidrotratamiento están compuestos básicamente por sulfuros de molibdeno o tungsteno

promovidos por níquel o cobalto y soportados en alúmina. En sus fases activas se encuentran iones de cobalto o níquel alrededor de los bordes de cristales de MoS_2 o WS_2 , en este lugar se lleva cabo la promoción del efecto que permite la activación de las reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrogenitrogenación.

Condiciones de temperatura y presión. La temperatura tiene una gran influencia en las reacciones que se llevan a cabo, prácticamente cada reacción de hidrogenación puede ser revertida por incremento de la temperatura. Si hay un segundo grupo funcional presente, a altas temperaturas, se pierde la selectividad y se pueden obtener productos no deseados. El hidrotratamiento se lleva a cabo entre 300 y 345°C y a una presión de hidrógeno de 100 a 3000 psi, dependiendo de los requerimientos^{1,2}.

Componentes. En la figura 3a se muestra una representación general de una unidad de hidrotratamiento, cuyos componentes son:

- 1) Calentadores e intercambiadores de calor
- 2) Sección del reactor, el cual contiene el catalizador
- 3) Sección de separación líquido - gas,
- 4) Torre de separación o estabilización de productos líquidos.

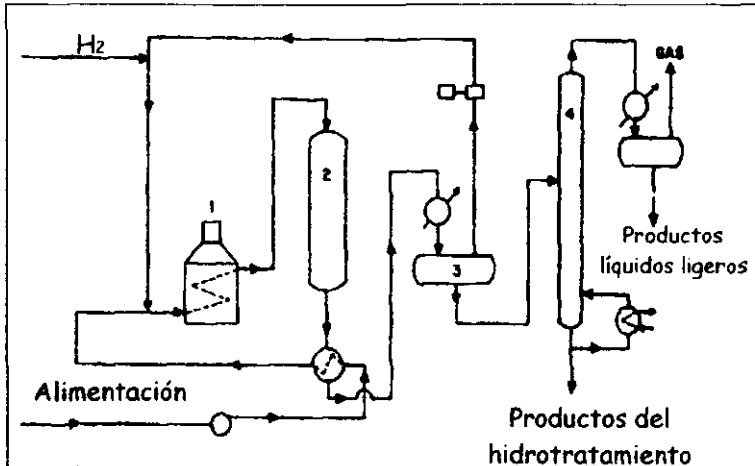


Figura 3a. Unidad representativa de hidrotratamiento.
(1) calentador, (2) Reactor, (3) Separador, (4) Torre²

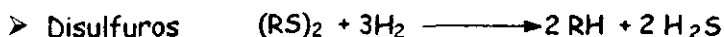
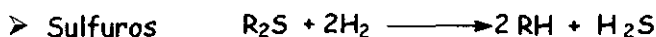
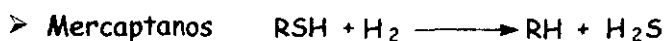
Funcionamiento. La fuente líquida es precalentada con un intercambiador de calor y fluye hacia el calentador, al mismo tiempo el hidrógeno empieza a circular hacia el mismo sitio (en exceso de 2 a 10 veces la cantidad estequiométrica¹); una vez calentada la mezcla fluye hacia el reactor donde entra en contacto con el catalizador. Al salir del reactor, el corte tratado es enfriado y separado del exceso de hidrógeno y éste es reciclado al reactor. Posteriormente, el producto es enviado a la torre de separación o estabilización para remover H_2 , H_2S , NH_3 , H_2O y los hidrocarburos ligeros. Cuando se tienen grandes cantidades de gases disueltos es conveniente tener un

separador primario para mantener la presión baja. Los productos del hidrotreatmento una vez estabilizados, libres de disolventes y de las especies no deseadas, son dirigidos o colectados para su siguiente proceso. El catalizador empleado se regenera *in situ* y cuando ya ha tenido varias regeneraciones es reemplazado.

3.3. Transformaciones involucradas^{1,2,7,8}

Las reacciones comúnmente involucradas en el proceso de hidrotreatmento son:

(a) Remoción de azufre de sus combinaciones orgánicas con producción de H_2S



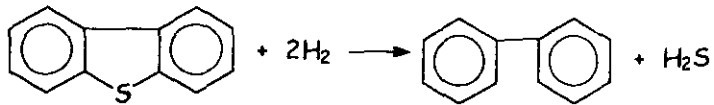
➤ Tiofenos



➤ Benzotiofenos

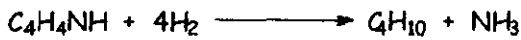


➤ Dibenzotiofenos

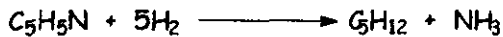


(b) Remoción de nitrógeno como amoníaco (NH₃) de sus combinaciones orgánicas

➤ Pirrol



➤ Piridina



(c) Remoción de oxígeno de sus combinaciones orgánicas como H₂O

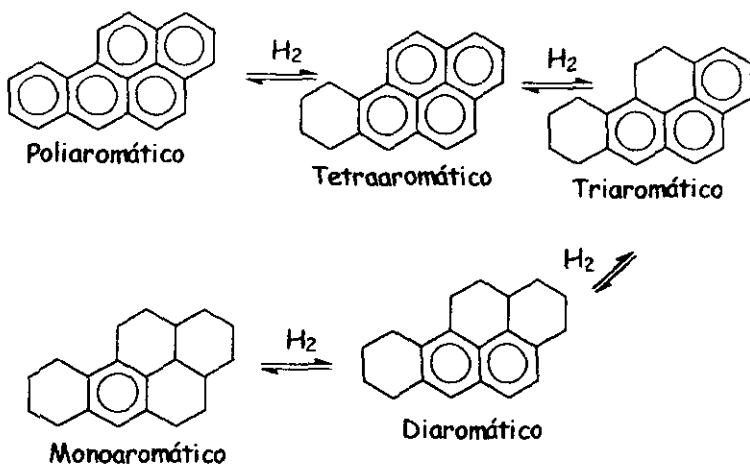
➤ Fenol $C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$

➤ Peróxidos:



(d) Hidrogenación de monoaromáticos a naftenos para mejorar la calidad de algunos combustibles

(e) Hidrogenación de aromáticos policíclicos a compuestos de un solo anillo, o bien la saturación de uno o varios anillos .



(f) Remoción de compuestos organometálicos de vanadio y níquel

Referencias.

1. KirK-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 18, 18th Edition, Wiley-Interscience, USA 1996, pp. 445-448.
2. Considine D. M., Energy Technology Handbook, Chapter: Petroleum Technologies, McGraw Hill Book Company, USA 1977, pp. 3-227, 3-235 a 3-237

3. Humparey J.S et al, Separation Technologies: Advances and Priorities. Final Report, US Department of Energy, Office of Industrial Technologies, USA 1991, pp. 24-26
4. Hatch L., Matar S., From Hydrocarbons to Petrochemicals, Gulf Publishing Company, USA 1981, pp. 9-14
5. Plutor Petroleum Extension Service, Fundamentals of Petroleum, Third edition, USA 1986, pp. 330.
6. Kent J., Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, Cap. 14, 7th edition, Van Nostrand Reinhold Company, Usa 1974, pp. 405-407
- 6a. Ashford R., Ashford's Dictionary of Industrial Chemical, Wavelength Publications, England 1994, 444-445.
7. James G., Refino del Petróleo: Tecnología y Economía, Editorial Reverte, España 1980, pp. 125-128
8. Qian K., et al, Anal. Chem., **1992**, *64*, 2327-2333.
9. Marchal N, et al, Hydrotreating Technology for Pollution Control: Catalysts, Catalysis and Process, Edited by Marcel Dekker, USA 1996, pp. 277-289

Capítulo II

Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el procedimiento seguido para la separación y cuantificación de las familias de compuestos en el gasóleo pesado de carga a un proceso de hidrotratamiento, así como en el gasóleo hidrotratado.

4. Equipo y accesorios

- Sistema cromatográfico (HPLC)

Columna: 250 x 4.6 mm, Hypersil APS-1, 5 μ m

Detector UV-VIS: SPD-10A, Vp, Shimadzu

Detector IR: Waters Differential Refractometer R401
Differential Refractometer Electronic Unit

Integrador: Hewlett Packard, Modelo HP 3396^a

Inyector: Rheodyne 7125, de rizo con capacidad nominal 20 μ L

Sistema de bombeo: Gilson, bomba modelo 305, módulo manométrico modelo 805

- Accesorios y material de laboratorio

Columna de vidrio de 60 cm de largo x 2 de diámetro, boca con capacidad de 100 mL

Tapón para la boca de la columna

Manguera de hule de 1.5 m de largo

Rotavapor

Baño de ultrasonido para degasificar disoluciones y fases móviles, Sonicator, modelo SC-100

Jeringa de inyección Hamilton Modelo 710, con capacidad de 100 μ L

Estufa común de laboratorio

Material común de laboratorio

5. Estándares, soluciones y muestras

Reactivos

- Estándares

n-Pentadecano

n-Hexadecano

n-Heptadecano

n-Octadecano

n-Nonadecano

n-Eicosano

Tolueno.- The Thetha Corp. Media, P.A

Naftaleno.-Chem. Service, al 99.5%

Fluoreno.- Chem. Service, al 99.5%

Fenantreno.- Chem. Service, al 99.5%

Pireno.- Chem. Service, al 99.5%

Benzo-(a)-pireno.- Chem. Service, al 99.5%

p-Xileno.- The Thetha Corp. Media, P.A

1-metilnaftaleno.- The Thetha Corp. Media, P.A, al 10% en p-xileno

Difenilmetano.- The Thetha Newton Square, P.A, al 10% en p-xileno

Bifenilo.- The Thetha Newton Square, P.A, al 10% en p-xileno

Dibencilo.- The Thetha Newton Square, P.A, al 10% en p-xileno

Acenafteno.- Chem. Service, al 99.5%

Antraceno.- Chem. Service, al 99.5%

Disolventes

Benceno.- The Thetha Newton Square, P.A

Cloroformo.- Sigma, Grado espectrofotométrico

Acetonitrilo.- Prolabo, grado HPLC

Metanol.- Omnisolv, grado HPLC

Hexano.- Chromanorm, Prolabo, grado HPLC

Cloruro de metileno.- J.T. Baker, grado HPLC

Otros

Silica gel.- Grado 923, 100-200 de malla, Aldrich Chemical company

Alúmina.- Activada neutra, grado estándar, malla 158, 58A°, área superficial 155m²/g, Aldrich Chemical Company

Preparación de soluciones

Las soluciones patrón y las muestras se prepararon en hexano y sólo cuando se indica contienen un mínimo de tolueno o p-xileno, para ayudar a solubilizar.

- a) Eicosano.- 50.62 mg/mL
- b) Naftaleno.- 50.5 mg/mL
- c) Tolueno.- 50.24 mg/mL
- d) Fluoreno.- 2.92 mg/mL
- e) Fenantreno.- 49.66 mg/mL
- f) Pireno.- 51.8 mg/mL (con un mínimo de tolueno para disolver)
- g) Fracción de polares.- 300µg/mL
- h) Benzo-(a)-pireno.- 1.1 mg/mL (en un mínimo de tolueno para disolver)
- i) n-Pentadecano.- 10mg/mL
- j) n-Hexadecano.- 10mg/mL
- k) n-Heptadecano.- 10mg/mL
- l) n-Octadecano.- 10 mg/mL
- m) n-Nonadecano.- 10 mg/mL
- n) Estándares que se encuentran originalmente en p-xileno. Se tomaron 5µL y se llevaron a 10 mL con hexano

Datos de las muestras

- Gasóleo A. Procedente de la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaimes de Salina Cruz, Oaxaca.
- Gasóleo B. Procedente de la refinería Ing. Antonio Dovalí Jaimes de Salina Cruz, Oaxaca.
- Gasóleo B hidrotratado. Es el gasóleo B, después de ser sometido al proceso de hidrotratamiento, el cual se llevó a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo en la Sección de Química del Petróleo, bajo las siguientes condiciones:
 - Temperatura: 360° C
 - Presión: 1500 psi
 - Con LH SV de 2.0
 - Relación H/C: 3000 ft/barril
 - Con el catalizador: DS-14

6. Metodología

6.1 Arreglo instrumental para el análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)

Condiciones cromatográficas

Fase móvil: Hexano

Volumen de inyección: 20 µL

De t=0 min a t=34.9 min:

Velocidad de flujo: 0.3 mL/min.

Sentido del flujo normal

Al $t=35$ min, flujo en sentido contrario (backflush), girando la válvula de conmutación

Del $t=35$ a fin de la corrida:

Velocidad de flujo: 0.5 mL/min.

Sentido del flujo inverso

Diagrama del montaje experimental^a

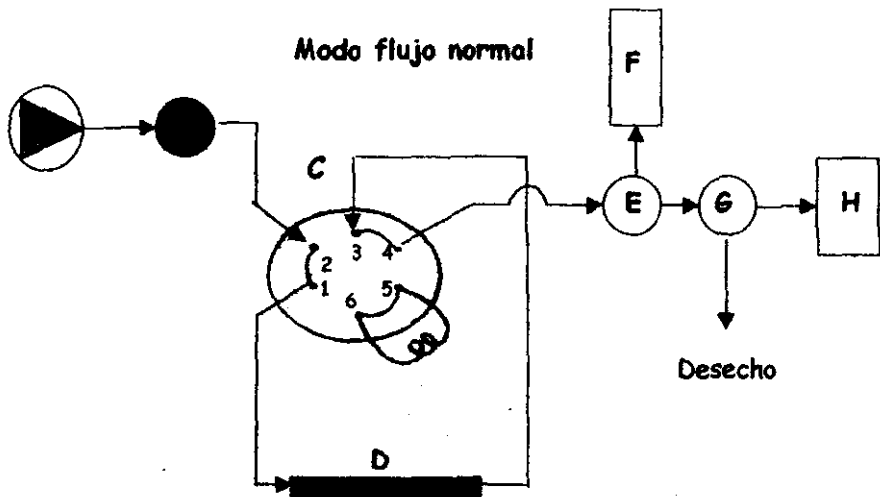
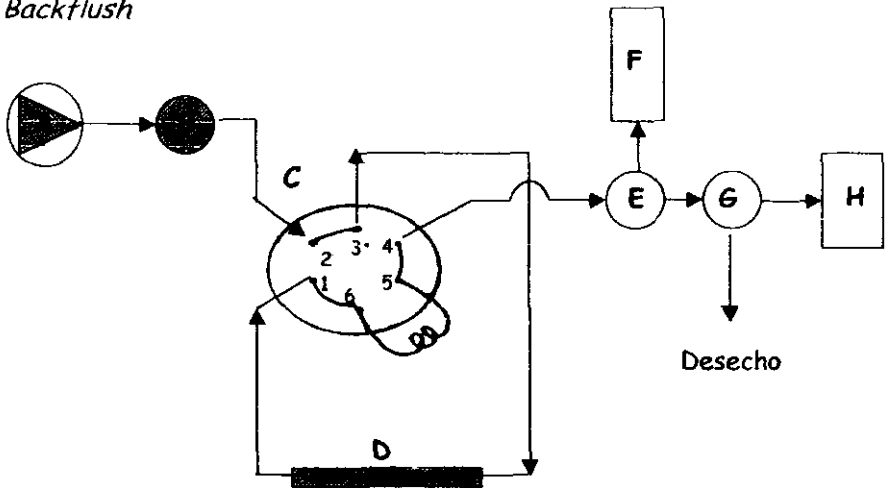


Figura 6a. Diagrama del sistema: Flujo normal^a

^a En las figuras 6a. y 6b. A: Bamba, B: Inyector, C: Válvula de conmutación, D: Columna de fase normal, E: Detector de UV a 254 nm, F: Integrador, G: Detector de IR, H: Integrador.

Modo BackflushFigura 6b. Diagrama del sistema: Backflush¹*6.2 Separación de fracciones del gasóleo¹**➤ Separación del gasóleo en columna abierta*

La separación de fracciones del gasóleo por familias se llevó a cabo por cromatografía en columna abierta de acuerdo con el siguiente procedimiento¹:

La columna es empacada con ≈ 50 g de sílica y ≈ 10 g de alúmina (previamente activadas) y se humecta con 10 mL de hexano. Una vez humectadas la sílica y la alúmina y antes de que todo el hexano se haya absorbido, se inyecta sobre la sílica ≈ 1 mL de gasóleo, previamente pesado. A continuación se lava la boca de la columna 4 veces con 3 mL de hexano

cada una. Luego se van añadiendo los eluyentes (tomando en cuenta que siempre se debe agregar el siguiente eluyente, cuando sólo queda muy poco del anterior). El orden de los eluyentes es:

105 mL de hexano

80 mL de hexano-benceno (95:5)

40 mL de diclorometano

120 mL de Cloruro de metileno-Metanol (90:10)

Para facilitar la elución y disminuir el tiempo de separación se empuja con aire, para lo cual el tapón de la columna es conectado a una bomba de aire por medio de una manguera y es colocado y sellado en la boca de la columna con unas pinzas.

Los volúmenes que se colectan a la salida son:

Tabla 6.1. Volúmenes de corte de la separación en columna abierta

Fracción	Volumen (mL)	Tipo de compuestos
1	35	Saturados
2	15	Interfase
3	120	Aromáticos
4	40	Interfase
5	Resto	Polares

Para recuperar la fracción correspondiente a cada familia se elimina el disolvente con la ayuda de un rotavapor.

Para obtener una mejor separación de las fracciones se varió el volumen de Corte, se hicieron pruebas cortando a volúmenes de 10 mL y 5 mL.

6.3 Aislamiento de compuestos polares^{1,6}

Para el aislamiento de compuestos polares del gasóleo el procedimiento es similar al anterior, a excepción de:

Tamaño de muestra: 2 mL

Serie de eluyentes:

Se prehumecta con 10 mL de hexano

Se agregan 50 mL de benceno

80 mL de CH_2Cl_2

50 mL de CH_2Cl_2 -Metanol (70:30)

Se colectan sólo los últimos 30 mL, y a esta última fracción se le elimina el disolvente para recuperar los compuestos polares.

6.4 Selección de estándares^{2,3,5}

Se inyectaron diferentes compuestos estándar, para tener una referencia de los tiempos de retención en que aparecen los picos de las diferentes familias.

Saturados: de n-C15 a n-C20

Monoaromáticos: Benceno, Tolueno, p-xileno

Diaromáticos: Naftaleno, 1-metilnaftaleno, difenilmetano, bifenilo, dibencilo,

Frontera de diaromáticos triaromáticos: Fluoreno, acenafteno

Triaromáticos: Fenantreno y antraceno

Poliaromáticos: Pireno y benzo-(a)-pireno

6.5 Pruebas preliminares de gasóleo^{3,4,5}

Se efectuaron pruebas empleando como detector índice de refracción, UV 210 nm y UV 254 nm. Se varió la velocidad de flujo de la fase móvil y la concentración de la muestra inyectada buscando obtener la mayor resolución entre los picos observados por cada modo de detección. Así mismo, se determinó el tiempo más apropiado para realizar la conmutación del flujo.

6.6 Estudio de la linealidad de la relación Respuesta Vs Concentración para los estándares.

De acuerdo con los resultados de las pruebas preliminares se seleccionaron los estándares y modo de detección más adecuado para el análisis cuantitativo de cada familia de compuestos en el gasóleo. El intervalo de concentraciones de los estándares para trazar las curvas de Respuesta Vs Concentración se seleccionó tomando en consideración las respuestas obtenidas para la muestra con cada detector de modo que éstas últimas

quedaran incluidas dentro del intervalo de cuentas de áreas cubierto por la curva, tal como se muestra en las tablas 6.2 y 6.3.

Tabla 6.2. Concentraciones de los estándares para las curvas de calibración en índice de refracción

Estándar	1	2	3	4
Eicosano	4 mg/mL	6 mg/mL	8 mg/mL	10 mg/mL
Tolueno	2 mg/mL	4 mg/mL	6 mg/mL	8 mg/mL
Naftaleno	2 mg/mL	4 mg/mL	6 mg/mL	8 mg/mL

Tabla 6.3. Concentraciones de los estándares para las curvas de calibración en UV 254 nm

Estándar	1	2	3	4
Fluoreno	1 µg/mL	4 µg/mL	6 µg/mL	8 µg/mL
Fenantreno	1 µg/mL	2 µg/mL	4 µg/mL	8 µg/mL
Pireno	0.1 µg/mL	0.4 µg/mL	0.6 µg/mL	0.8 µg/mL
Polares	4 µg/mL	6 µg/mL	8 µg/mL	10 µg/mL

6.7 Cuantificación del gasóleo A^{2,6}

Una vez comprobada la relación lineal concentración - respuesta en el intervalo de interés se decidió realizar la cuantificación de la muestra mediante una única mezcla de estándares de concentración apropiada para cada detector, tablas 6.4 y 6.5.

Tabla 6.4. Mezcla única de estándares para la cuantificación de la muestra en índice de refracción

Compuesto	Concentración
Eicosano	9.33 mg/mL
Tolueno	6.99 mg/mL
Naftaleno	2.29 mg/mL

Tabla 6.5. Mezcla única de estándares para la cuantificación de la muestra en UV 254 nm

Compuesto	Concentración
Fluoreno	1.98 µg/mL
Fenantreno	0.51 µg/mL
Pireno	0.49 µg/mL
Polares	4.20 µg/mL

El gasóleo fue preparado de la siguiente forma:

IR: Se pesaron 23.2 mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano

UV 254 nm: Se pesaron 13.6 mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano, de ahí se tomó una alícuota de 18 µL y se aforó a 5 mL con el mismo disolvente. Esta última disolución fue inyectada para el análisis.

6.8 Aplicación al gasóleo B

Para el análisis de familias de compuestos en caso real (gasóleo B antes y después de ser hidrotratado), se emplearon las mismas concentraciones de cada estándar en la mezcla única.

El gasóleo B sin hidrotreatar fue preparado de la siguiente forma:

IR: Se pesaron 30.1 mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano

UV 254 nm: Se pesaron 29.9 mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano, de ahí se tomó una alícuota de 8 μ L y se aforó a 5 mL con el mismo disolvente. Esta última disolución fue inyectada para el análisis.

El gasóleo B hidrotreatado fue preparado de la siguiente forma:

IR: Se pesaron 22.2 mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano

UV 254 nm: Se pesaron 21.7mg de gasóleo y se aforaron a 1 mL con hexano, de ahí se tomó una alícuota de 11 μ L y se aforó a 5 mL con el mismo disolvente. Esta última disolución fue inyectada para el análisis.

6.9 Limpieza y regeneración de la columna

Durante el desarrollo de este trabajo se observó que después de algunas inyecciones de la muestra de gasóleo en la columna, los cromatogramas obtenidos mostraban nuevas señales en forma de picos muy anchos y ondulaciones de la línea base. Así mismo, la resolución entre los picos de la muestra se deterioraba progresivamente y se presentaban algunos cambios en los tiempos de retención, este efecto fue más notable cuando se trabajó con el detector de índice de refracción el cual requiere muestras más concentradas debido a su baja sensibilidad.

Los fenómenos observados y el hecho de que, en el análisis cuantitativo de las muestras de gasóleo, la suma de los porcentajes de las fracciones cuantificadas fue siempre inferior a 100, permiten concluir que algunos de los compuestos presentes en el gasóleo interaccionan muy fuertemente con la fase estacionaria amino, acumulándose en la columna. Al llegar a cierto grado de saturación, dichos compuestos empiezan a eluir perturbando los análisis en curso y generando las señales observadas.

Por lo anterior fue necesario efectuar lavados periódicos de la columna para limpiarla y regenerarla. Después de ensayar diversos disolventes de lavado se optó por utilizar una secuencia de éstos, la cual dio buenos resultados. El método finalmente establecido para el lavado y regeneración de la columna fue el siguiente:

1. Se hacen pasar 20 mL de cada uno de los disolventes siguientes, en el orden marcado, a través de la columna a un flujo de 1 mL/min:

Hexano, cloroformo, metanol, acetonitrilo, cloroformo, hexano

2. Al concluir con los 20 mL del último disolvente, el sistema se deja recirculando con un volumen de por lo menos 50 mL de hexano, durante 12 horas a un flujo de 0.5 mL/min

3. Posteriormente se descarta el disolvente recirculado y se añade hexano fresco, con lo cual la columna queda limpia y regenerada para continuar con el trabajo analítico.

Cabe mencionar que en este trabajo, el análisis cuantitativo de cada muestra siempre se hizo con respecto a la mezcla de estándares inyectada inmediatamente antes o después de la muestra en cuestión. De esta manera se minimizan los errores debidos a cambios ligeros en los tiempos de retención por evolución de la columna durante su uso.

Referencias

1. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatic and Nonaromatic Fractions of High Boiling Oils by Elution Chromatography ASTM D25449-85, 1986, pp 253-258,
2. Proyecto de norma ISO, Determination of Hydrocarbon Types in Diesel and Petroleum Distillates by High Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection
3. Sarowha S., Energy & Fuels, 1997, 11, 566-569
4. Bouquet M., et al, Symposium on Analytical Chemistry of Heavy Oil/Residues, 1989, 339-354
5. Grizzle P., et al, Anal. Chem., 1986, 58, 2389-2396
6. Cookson D., et al, J. Chromatogr., 1984, 312, 237-246

Capítulo III

Resultados y discusión

7. Pruebas realizadas: Separación de fracciones y selección de estándares

7.1 Separación del gasóleo para carga en diferentes fracciones, por familias de compuestos, para su análisis por HPLC.

Con el gasóleo de carga se intentó efectuar la separación en columna abierta de las siguientes familias: saturados, monoaromáticos, diaromáticos, poliaromáticos y polares, con la finalidad de usar la fracción correspondiente a cada familia como estándar para efectuar el análisis cuantitativo del gasóleo por HPLC y tener así el mismo tipo de compuestos en los estándares y en la muestra.

Se realizaron diferentes ensayos de la separación en columna abierta variando los volúmenes de corte para cada fracción, esto es, cortando cada 10 mL e incluso cada 5 mL. Sin embargo, los resultados obtenidos al inyectar las fracciones separadas en el cromatógrafo de líquidos,

mostraron que la única fracción en la que se obtuvo una sola familia aislada con una pureza aceptable fue la de compuestos polares (Figuras 7a a 7e).

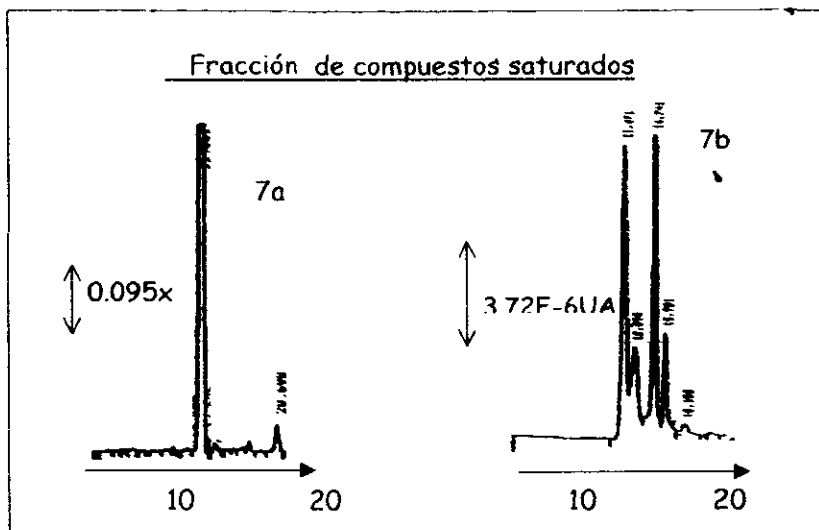


Figura 7a y 7b. Cromatogramas de la fracción de compuestos saturados, correspondiente a los 5 primeros mililitros colectados. La 7a corresponde a índice de refracción y la 7b a UV 210 nm. Condiciones experimentales: columna (250 X 4.6 mm D.I.) empacada con fase amino Hypersil APS-1, 5 μ m; fase móvil hexano; flujo 0.3 mL/min.

En las figuras 7a y 7b, correspondientes a la fracción de compuestos saturados, se puede apreciar que ésta parece ser pura en índice de refracción pero al analizarla de manera simultánea por UV a 210 nm se puede observar la presencia de compuestos aromáticos en ella (Sección 7.2).

En las figuras (7c y 7d) se muestran distintos cromatogramas de cortes

correspondientes a compuestos aromáticos, en los que se observa que si bien sólo son compuestos aromáticos, éstos no corresponden a un tipo en particular. De hecho, el trabajo realizado posteriormente (sección 7.2) permitió deducir que había tanto compuestos diaromáticos (DA), compuestos fróntera entre diaromáticos y triaromáticos (FDT), y triaromáticos (TA).

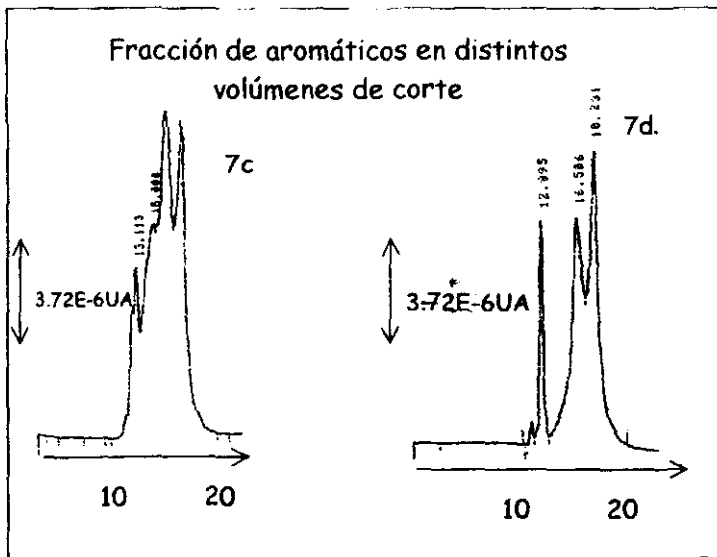


Figura 7c y 7d. Cromatogramas de la fracción de compuestos aromáticos, correspondientes a los volúmenes (en mililitros) acumulados de 60 y 80, respectivamente. Condiciones experimentales: como en 7a y 7b, excepto UV 254 nm.

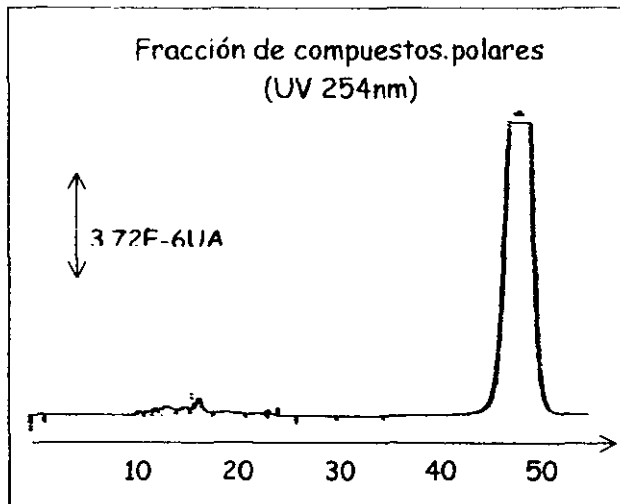


Figura 7e. Cromatograma de la fracción de compuestos polares,

correspondiente a los últimos 5 mL colectados en la separación de columna abierta. UV 254 nm

Condiciones experimentales: columna (250 X 4.6 mm D.I.) empacada con fase amino Hypersil APS-1, 5 μ m; fase móvil hexano; flujo 0.3 mL/min; conmutación de válvula a los 23 min.







7.2 Selección de estándares y condiciones experimentales

Al no obtener resultados favorables en la separación de fracciones por columna abierta, se decidió realizar la cuantificación del gasóleo usando compuestos puros representativos de cada familia. Este procedimiento está basado principalmente en el proyecto de norma *ISO Determination of Hydrocarbon Types in Diesel and Petroleum Distillates by High Performance Liquid Chromatography with Refractive Index Detection*, en la cual se determinan compuestos monoaromáticos (MA), DA y poliaromáticos (PA) en diesel y destilados de petróleo que hierven entre 150-400°C.

Para tener una referencia de los tiempos de retención en que aparecen los picos de las diferentes familias se inyectaron diversos compuestos estándar (Tablas 7.1 a 7.6).


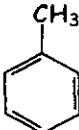
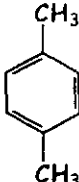
Los resultados reportados en las tablas 7.1 a 7.6 muestran claramente que en las condiciones cromatográficas empleadas (columna amino, fase móvil hexano y flujo 0.3 mL/min), los compuestos pertenecientes a una misma familia se agrupan en tiempos de retención similares, definiendo intervalos de tiempo bastante bien diferenciados para cada familia.

Tabla 7.1 Tiempos de retención de estándares de compuestos saturados

<u>Saturados</u>	
Pentadecano 11.41 	Hexadecano 11.39 
Heptadecano 11.37 	Octadecano 11.36 
Nonadecano 11.34 	Eicosano 11.16 

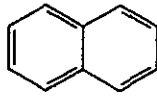
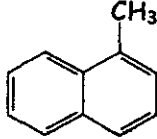
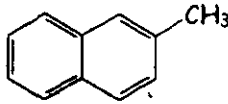
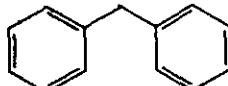
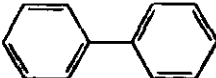

Condiciones cromatográficas: columna (250 x 4.6 mm D.I.) empacada con Hypersil APS-1, 5 µm, fase móvil hexano, flujo 0.3 mL/min, detector de índice de refracción.

Tabla 7.2. Tiempo de retención de estándares de compuestos MA

Monoaromáticos		
Benceno 12.41	Tolueno 12.44	p-Xileno 12.34
		

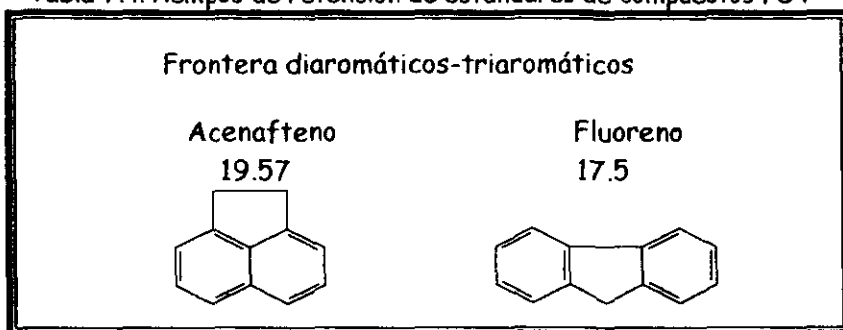
Condiciones cromatográficas como en la tabla 7.1, excepto el detector UV a 254 nm

Tabla 7.3. Tiempos de retención de estándares de compuestos DA

Diaromáticos		
Naftaleno 15.15	1-metilnaftaleno 15.25	2-metilnaftaleno 15.02
		
Difenilmetano 16.28	Bifenilo 15.99	Dibencilo 16.32
		

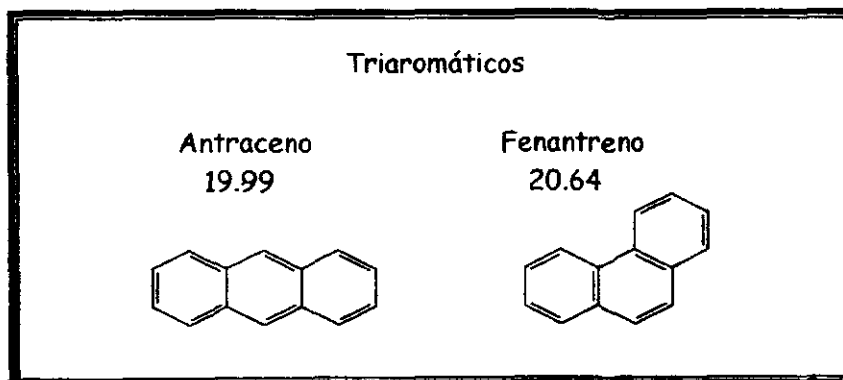
· Condiciones cromatográficas como en la tabla 7.2

Tabla 7.4. Tiempos de retención de estándares de compuestos FDT



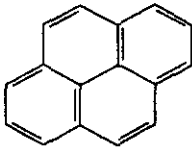
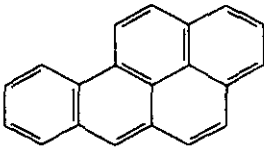
Condiciones cromatográficas como en la tabla 7.2

Tabla 7.5. Tiempos de retención de compuestos TA



Condiciones cromatográficas como en la tabla 7.2

Tabla 7.6. Tiempos de retención de compuestos PA

Poliaromáticos	
Pireno 23.63	Benzo(a)pireno 32.13
	

Condiciones cromatográficas como en la tabla 7.2

Con base en estos experimentos se delimitaron los siguientes intervalos de tiempo para cada familia, tabla 7.7.

Para el trabajo posterior se decidió utilizar un solo compuesto representativo de cada familia. Los compuestos elegidos fueron: eicosano, tolueno, naftaleno, fluoreno, fenantreno y pireno. En el caso de la familia de "polares" no se definió un compuesto único representativo sino que se usó como estándar de referencia la fracción completa de polares que fue aislada previamente en la columna abierta (sección 7.1).

Tabla 7.7 Intervalos de tiempos de retención para cada familia

Familia	Intervalos de tiempo de retención (min)
Saturados (S)	11-12
Monoaromáticos (MA)	12-13.5
Diaromáticos (DA)	13.5-17
Frontera de Diaromáticos - Triaromáticos (FDT)	17-19.7
Triaromáticos	19.7-23
Poliaromáticos (PA)	23-31
Polares*	50-60

*Inversión del sentido del flujo a los 35 minutos

A continuación se efectuaron pruebas preliminares con el gasóleo (el gasóleo que se empleó para llevar a cabo estas pruebas será llamado en adelante gasóleo A), para comparar la forma de los cromatogramas obtenidos con los diferentes modos de detección reportados en la literatura (UV 254 nm, índice de refracción y UV 210 nm). Las figuras 7f a 7h muestran los cromatogramas obtenidos por los 3 modos de detección, utilizando las mismas condiciones experimentales que se usaron previamente para la inyección de estándares (columna amino, fase móvil hexano y flujo de 0.3 mL/min)

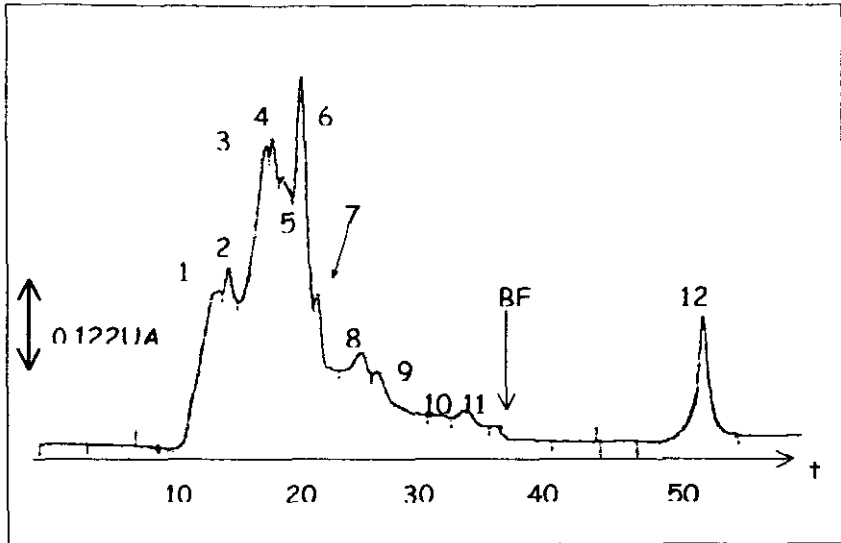


Figura 7f. Cromatograma del Gasóleo A, UV 254 nm

Condiciones experimentales: columna (250 X 4.6 mm D.I.) empacada con fase amino Hypersil APS-1, 5 μ m; fase móvil hexano; flujo 0.3 mL/min; conmutación de válvula a los 34.9 min y cambio de flujo a 0.5 mL/min; muestra de gasóleo A 50 μ g/mL en hexano

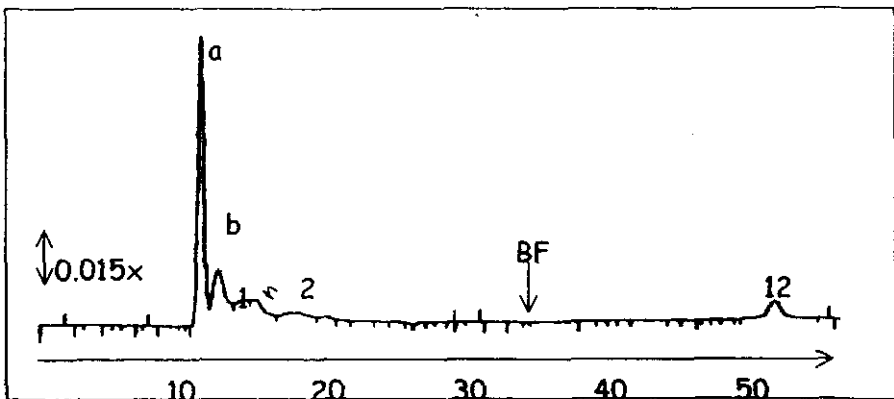


Figura 7g. Cromatograma del Gasóleo A, Índice de refracción

Condiciones experimentales: como en la figura 7f, excepto: muestra de gasóleo A 20 mg/mL en hexano

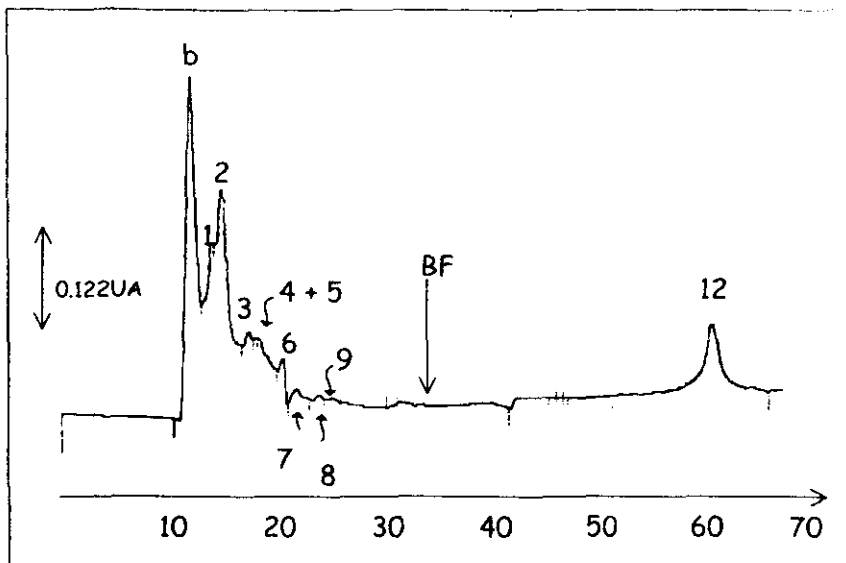


Figura 7h. Cromatograma del Gasóleo A, UV 210nm

Condiciones experimentales: como en la figura 7f, excepto: el flujo se mantuvo en 0.3mL/min a lo largo de la corrida y muestra de gasóleo A 19.5 μ g/mL en hexano

En los cromatogramas anteriores se identificaron en total 14 picos los cuales se clasificaron de acuerdo con sus tiempos de retención en las diferentes familias (tabla 7.7).

Estas pruebas preliminares sirvieron también para determinar el tiempo más adecuado para efectuar la conmutación del flujo que permite la elución, en un solo pico, de los compuestos muy retenidos, clasificados genéricamente como "polares" (pico 12). Este tiempo se fijó al minuto 35. Así mismo, se optó por aumentar la velocidad de flujo a 0.5 mL/min después de la conmutación de la válvula con el fin de disminuir el tiempo de

análisis. Con estas condiciones, la inyección del estándar de polares (fracción aislada en la columna abierta) dio un solo pico con un tiempo de retención de 52.12 min.

Por otra parte, debido a las variaciones que se observaron en los tiempos de retención por evolución de la columna durante su uso (entre dos procesos de regeneración), se consideró adecuado trabajar con tiempo de retención normalizados para los picos de la muestra en los diferentes cromatogramas obtenidos a lo largo de este estudio. Para ello se tomaron como referencia los tiempos reportados en las tablas 7.2 a 7.6 para los estándares representativos de cada familia. Para la familia de los polares se tomó como referencia el tiempo de 52.12 min. Posteriormente, cada muestra inyectada fué inmediatamente precedida o antecedita por la inyección de una mezcla de estándares, la cual sirvió como base para clasificar cada pico del cromatograma de la muestra en las diferentes familias. Los tiempos de retención normalizados para cada pico de la muestra se calcularon por medio de la siguiente relación (ecuación 1):

$$trn_{(x)} = \frac{tr_{observado(x)} * tr_{(ref.std.)}}{tr_{observado(std.)}} \quad (1)$$

donde $trn_{(x)}$ es el tiempo de retención normalizado para alguno de los 16 picos identificados en la muestra, $tr_{observado(x)}$ es el tiempo de retención

actual de ese pico en el cromatograma de la muestra; $t_{r(\text{ref. std.})}$ es el tiempo tomado como referencia para el estándar asignado a ese pico y $t_{r(\text{observado}(\text{std.}))}$ es el tiempo de retención actual de dicho estándar en el cromatograma de la mezcla de estándares.

En la tabla 7.8 se reportan los tiempos de retención normalizados para los 14 picos identificados en los cromatogramas 7f-7h. Como ilustración, las figuras 7i y 7j muestran los cromatogramas obtenidos con una mezcla de estándares con el detector de UV a 254 nm e índice de refracción, respectivamente.

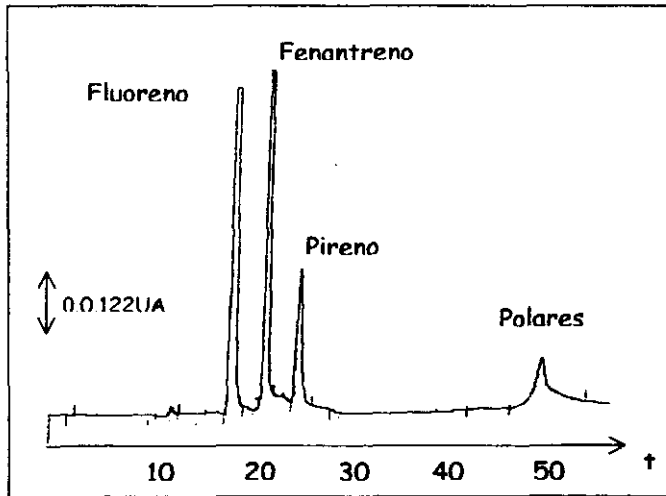


Figura 7i. Cromatograma de los estándares, UV 254nm
 Condiciones experimentales como en 7f excepto: fluoreno 1.98 $\mu\text{g/mL}$, fenantreno 0.51 $\mu\text{g/mL}$,
 pireno 0.49 $\mu\text{g/mL}$, polares 4.20 $\mu\text{g/mL}$ en hexano

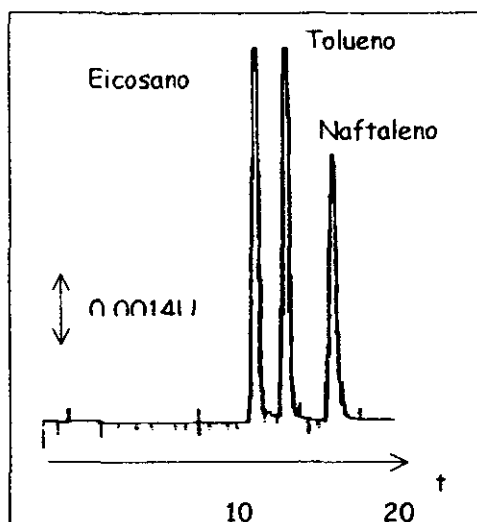


Figura 7j. Cromatograma de los estándares, Índice de Refracción

Condiciones experimentales como el la figura 7i excepto: eicosano 9.33 mg/mL, tolueno 6.99 mg/mL, Naftaleno 2.29 mg/mL. Para este cromatograma el tiempo de corrida es de 20 min, no se realiza inversión de flujo y la velocidad de este se mantiene constante a 0.3 mL/min

Tomando en consideración los resultados de la tabla 7.8, los diferentes picos se agruparon por familias y con la ayuda de los cromatogramas 7f-7h se determinó el modo de detección más conveniente para la cuantificación de cada familia. Se tomó como criterio principal la facilidad para definir los puntos de corte (valles) que separan a una fracción correspondiente a una familia dada de las fracciones adyacentes.

Tabla 7.8. Equivalencias de picos del gasóleo en los cromatogramas

Familia	Pico	Estándar representativo	tr n	Cromatograma
S	a	Eicosano	11.18	7g
MA	b	Tolueno	12.08	7g
DA	1	Naftaleno	14.47	7g
DA	2	Naftaleno	15.23	7g
FDT	3	Fluoreno	17.52	7f
FDT	4	Fluoreno	18.05	7f
FDT	5	Fluoreno	18.81	7f
TA	6	Fenantreno	20.14	7f
TA	7	Fenantreno	21.64	7f
PA	8	Pireno	24.50	7f
PA	9	Pireno	25.64	7f
PA	10	Pireno	31.63	7f
PA	11	Pireno	32.20	7f
Polares*	12*	Fracción de polares aislada del gasóleo	55.54	7f

*Inversión del sentido del flujo a los 35 min y cambio de la velocidad de flujo a 0.5mL/min

Así en el cromatograma 7g obtenido con el detector de índice de refracción se pueden definir con bastante claridad los puntos de corte que separarán las familias de saturados, monoaromáticos y diaromáticos. Además se tiene la "ventaja" de que, debido a su baja sensibilidad, este detector no alcanza a detectar los compuestos de las familias siguientes lo que evita interferencias en la cuantificación de la familia de diaromáticos. Por lo tanto, este modo de detección se consideró conveniente para el

análisis cuantitativo de las tres familias mencionadas. Para la cuantificación de las otras familias se optó por utilizar la detección UV a 254 nm porque los picos y los puntos de corte están mejor definidos que en UV a 210 nm y porque la respuesta relativa para las familias de triaromáticos y poliaromáticos es mayor. Cabe mencionar que para la familia de compuestos frontera entre diaromáticos y triaromáticos se tuvieron algunas dudas respecto a cuál de las dos longitudes de onda era más adecuada para la cuantificación. El análisis repetitivo de la muestra a ambas longitudes de onda mostró una mejor precisión en la integración de esta fracción (cuentas de área) utilizando los cromatogramas obtenidos a 254nm.

La tabla 7.9 resume las conclusiones derivadas de las pruebas preliminares con las muestras del gasóleo A y los estándares analizados.

Tabla 7.9. Estándares y modos de detección seleccionados

Estándar	Tipo de compuesto	Picos de la muestra	Modo de detección
Eicosano	Saturados (S)	a	IR
Tolueno	Monoaromáticos (MA)	b	IR
Naftaleno	Diaromáticos (DA)	1+2	IR
Fluoreno	Frontera de DA-TA (FDT)	3+4+5	UV 254 nm
Fenantreno	Triaromáticos (TA)	6+7	UV 254 nm
Pireno	Poliaromáticos (PA)	8 a 11	UV 254 nm
Polares	Fracción de polares	12	UV 254 nm

8. Estudio de linealidad

Una vez establecidas las condiciones cromatográficas para la separación de la muestra y definidos los estándares a utilizar para la cuantificación porcentual de las familias de compuestos en el gasóleo, se procedió a realizar un estudio de linealidad con los estándares. Para ello, se trazaron las curvas Respuesta vs Concentración inyectada para cada uno, empleando las condiciones cromatográficas definidas y el modo de detección asignado en la tabla 7.9. Las concentraciones de los estándares para el estudio de linealidad se seleccionaron tomando en consideración las respuestas obtenidas para la muestra en cada detector, de modo que estas últimas quedaron incluidas dentro del intervalo de cuentas de área cubierto por la curva.

8.1 Linealidad de las curvas de Respuesta vs Concentración de los estándares en UV 254nm

a) Compuestos frontera entre diaromáticos y triaromáticos

Tabla 8.1 Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Fluoreno, con n=8

Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Área promedio(Cuentas)	Réplicas
1	954980	2
4	3769807	2
6	5510362	2
8	7050359	2

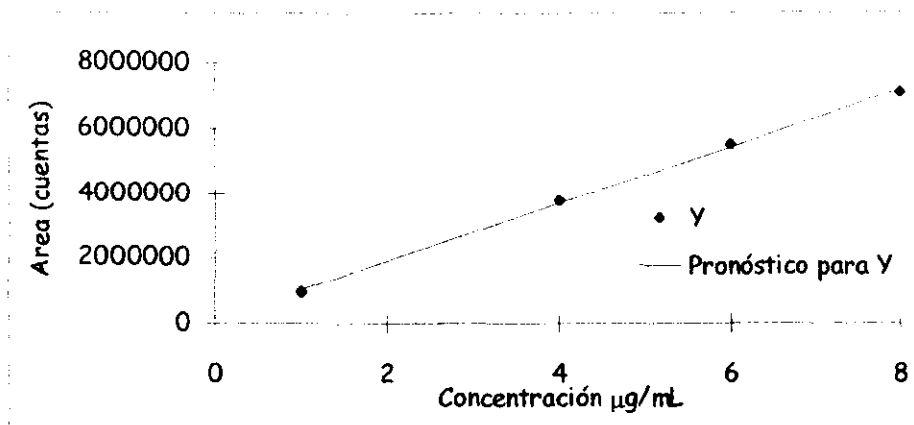


Figura 8a. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254nm en función de la concentración de Fluoreno

Tabla 8.2 Estadística de la regresión de la curva de calibración (FDT)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9990
Coefficiente de determinación r^2	0.9980
Error típico	116145
Ecuación del sistema	$y = 167464 + 874508x$

Tabla 8.3 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r , a y b (FDT)

Coeficiente	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Decisión
r	134.90	1.94	Rechazar H_0
a	1.95	2.44	Aceptar H_0
b	55.07	2.44	Rechazar H_0

Tabla 8.4. Límites de confianza para los coeficientes a y b (FDT)

Coeficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	85879	-4675	377602
b	15879	835653	913363

Tabla 8.5. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (FDT)

Límite de	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)
Detección	0.29
Cuantificación	0.98

b) Compuestos triaromáticos

Tabla 8.6. Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Fenantreno con $n=16$.

Concentración (mg/mL)	Área promedio (cuentas)	Réplicas
1	2550801	4
2	4751969	4
4	9928374	4
8	19702282	4

Tabla 8.7. Estadística de la regresión de la curva de calibración (TA)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9996
Coefficiente de determinación r^2	0.9993
Error típico	179945
Ecuación del sistema	$y = 671096 + 2685354x$

Tabla 8.8 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r , a y b (TA)

Coefficiente	$t_{\text{calculada}}$	$t_{\text{crítica}}$	Decisión
r	146.93	1.76	Rechazar H_0
a	-0.16	2.16	Aceptar H_0
b	146.94	2.16	Rechazar H_0

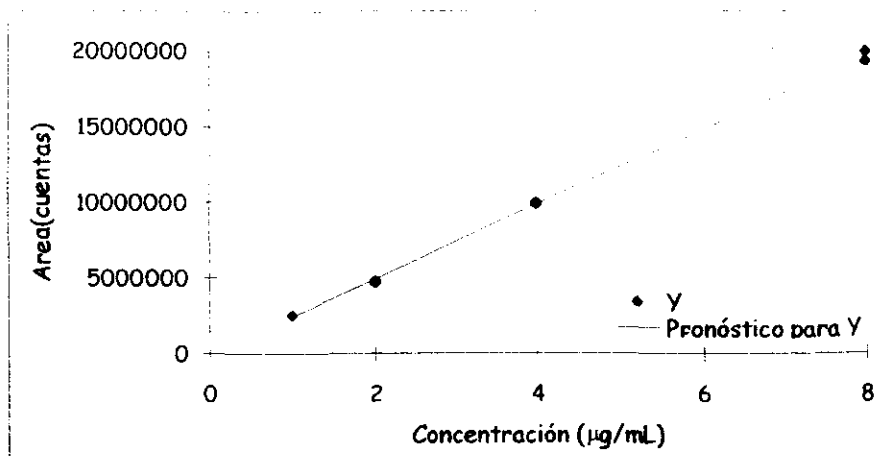


Figura 8b. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254nm en función de la concentración de Fenantreno

Tabla 8.9 Límites de confianza para los coeficientes a y b (TA)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	77352	-178566	153241
b	16780	2429615	2501594

Tabla 8.10. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (TA)

Límite	Concentración (µg/mL)
Detección	0.09
Cuantificación	0.31

c) Compuestos poliaromáticos

Tabla 8.11. Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Pireno con n= 8

Concentración (µg/mL)	Área promedio(Cuentas)	Réplicas
0.1	636950	2
0.4	2527503	2
0.6	3690757	2
0.8	4713978	2

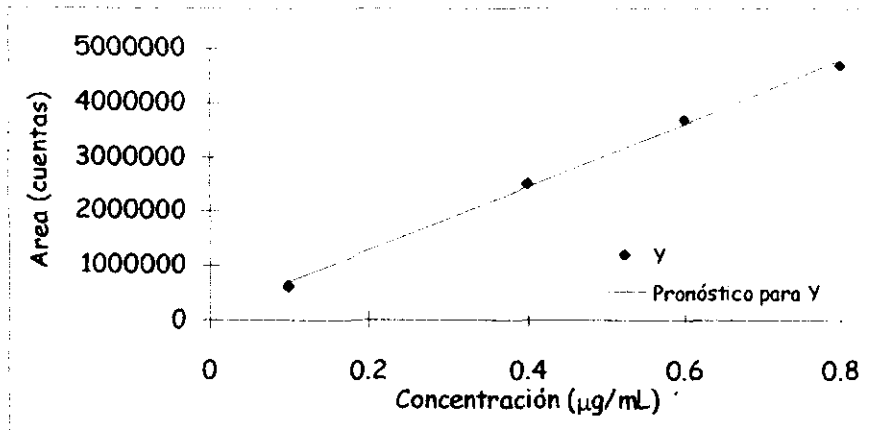


Figura 8c. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Pireno.

Tabla 8.12. Estadística de la regresión de la curva de calibración (PA)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9989
Coefficiente de determinación r^2	0.9978
Error típico	81937
Ecuación del sistema	$y = 113386 + 5850341x$

Tabla 8.13 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r , a y b (PA)

Coefficiente	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Decisión
r	23.30	1.94	Rechazar H_0
a	1.87	2.44	Aceptar H_0
b	52.22	2.44	Rechazar H_0

Tabla 8.14. Límites de confianza para los coeficientes a y b (PA)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	60585	-34861	261633
b	112022	5576232	6124450

Tabla 8.15. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (PA)

Límite	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)
Detección	0.03
Cuantificación	0.10

d) Compuestos polares

Tabla 8.16. Variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Compuestos polares con n= 8

Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Área promedio (Cuentas)	Réplicas
4	485086	2
6	653324	2
8	963189	2
10	1133508	2

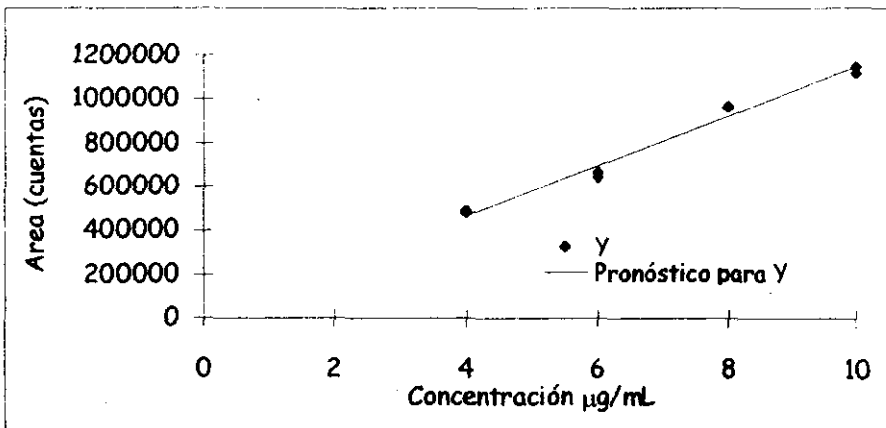


Figura 8d Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de UV 254 nm en función de la concentración de Compuestos polares

Tabla 8.17. Estadística de la regresión de la curva de calibración (P)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9916
Coefficiente de determinación r^2	0.9834
Error típico	37854
Ecuación del sistema	$y = 19480 + 112757x$

Tabla 8.18 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r , a y b (P)

Coefficiente	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Decisión
r	46.14	1.94	Rechazar H_0
a	0.44	2.44	Aceptar H_0
b	18.83	2.44	Rechazar H_0

Tabla 8.19. Límites de confianza para los coeficientes a y b (P)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	43983	-88142	127102
b	5985	98111	127402

Tabla 8.20. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (P)

Límite	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)
Detección	1.17
Cuantificación	3.90

De acuerdo con las tablas anteriores por medio de las pruebas de hipótesis efectuadas sobre los coeficientes r y b , quedó demostrada la correlación lineal entre x y y . De la misma manera, con la prueba de hipótesis para la ordenada al origen quedó demostrado que los sistemas son exactos. Además las concentraciones de los estándares empleadas para la cuantificación de compuestos en el gasóleo quedaron incluidas dentro de los límites de cuantificación.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

8.2 Linealidad de las curvas de calibración de los estándares en IR

a) Compuestos saturados

Tabla 8.21. Variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de Eicosano, con n=8

Concentración (mg/mL)	Área promedio(Cuentas)	Réplicas
4	409110	2
6	696145	2
8	990292	2
10	1162397	2

Tabla 8.22. Estadística de la regresión de la curva de calibración (S)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9929
Coefficiente de determinación r ²	0.9859
Error típico	39379
Ecuación del sistema	$y = -79417 + 127700x$

Tabla 8.23 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (S)

Coefficiente	t _{calculada}	t _{critica}	Decisión
r	20.50	1.94	Rechazar Ho
a	-1.74	-2.44	Aceptar Ho
b	20.51	2.44	Rechazar Ho

Tabla 8.24. Límites de confianza para los coeficientes a y b (S)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	45755	-191376	32541
b	6226	112465	142936

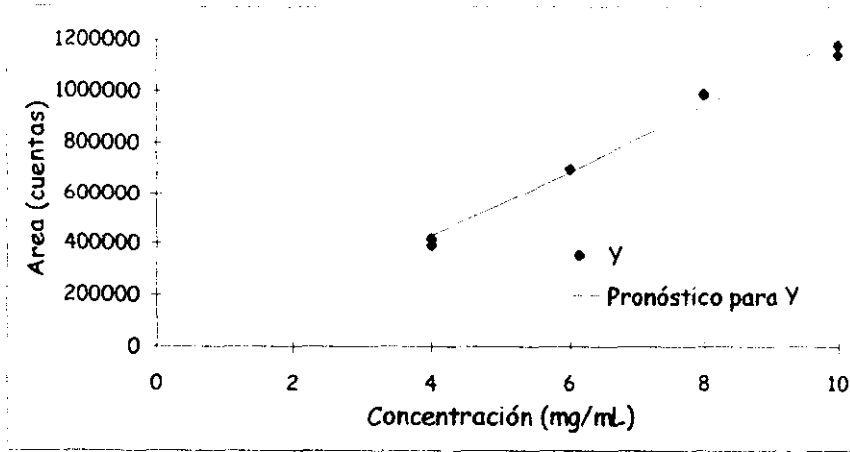


Figura 8e. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de eicosano.

Tabla 8.25. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (S)

Límite	Concentración (mg/mL)
Detección	1.07
Cuantificación	3.58

b) Compuestos monoaromáticos

Tabla 8.26 Variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de tolueno-con n=8

Concentración (mg/mL)	Área promedio (Cuentas)	Réplicas
2	256355	2
4	404475	2
6	647816	2
8	845115	2

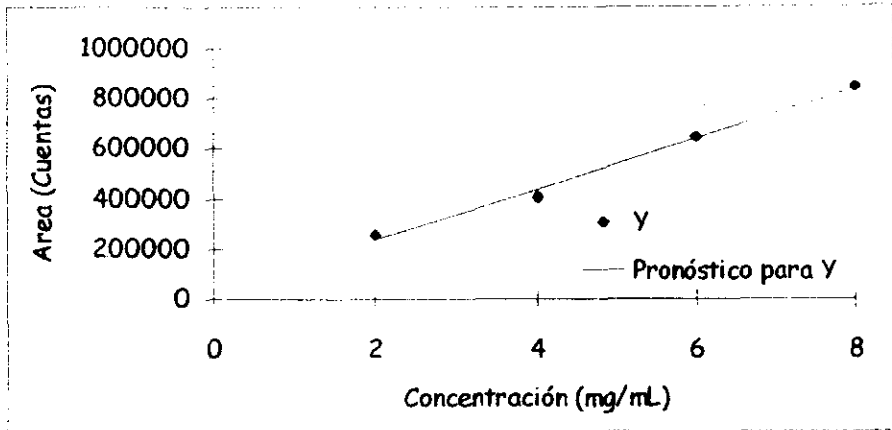


Figura 8.f. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de tolueno.

Tabla 8.27. Estadística de la regresión de la curva de calibración (MA)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9960
Coefficiente de determinación r^2	0.9920
Error típico	23217
Ecuación del sistema	$y = 36034 + 100481x$

Tabla 8.28 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (MA)

Coefficiente	$t_{calculada}$	$t_{critica}$	Decisión
r	27.37	1.86	Rechazar H_0
a	1.79	2.44	Aceptar H_0
b	27.37	2.44	Rechazar H_0

Tabla 8.29. Límites de confianza para los coeficientes a y b (MA)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	20107	-13165	85234
b	3671	91499	109464

Tabla 8.30. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC) (MA)

Límite	Concentración (mg/mL)
Detección	0.60
Cuantificación	2.00

c) Compuestos diaromáticos

Tabla 8.31 Variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de Naftaleno con n= 12

Concentración (mg/mL)	Área promedio (Cuentas)	Réplicas
2	393307	3
4	838665	3
6	1318873	3
8	1657529	3

Tabla 8.32. Estadística de la regresión de la curva de calibración (DA)

Coefficiente de correlación múltiple r	0.9974
Coefficiente de determinación r ²	0.9948
Error típico	37497
Ecuación del sistema	$y = -16125 + 213644x$

Tabla 8.33 Resultados de las pruebas de hipótesis de los coeficientes r, a y b (DA)

Coefficiente	t _{calculada}	t _{critica}	Decisión
r	44.13	1.81	Rechazar Ho
a	-0.61	-2.22	Aceptar Ho
b	44.13	2.22	Rechazar Ho

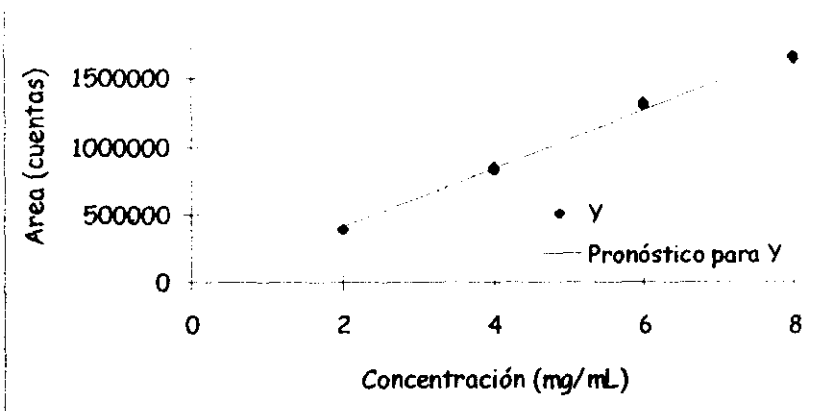


Figura 8h. Representación gráfica de la variación de la respuesta del detector de Índice de refracción en función de la concentración de Naftaleno

Tabla 8.34. Límites de confianza para los coeficientes a y b (DA)

Coefficiente	s	Límite inferior	Límite superior
a	26514	-75203	42952
b	4841	202858	224430

Tabla 8.35. Límite de detección (LDD) y Límite de cuantificación (LDC)

Límite	Concentración (mg/mL)
Detección	0.37
Cuantificación	- 1.24

De igual manera que en 8.1, con las pruebas estadísticas efectuadas a los coeficientes r y b queda demostrada la correlación lineal de entre x y y . Y así mismo con la prueba de hipótesis para la ordenada al origen quedó demostrado que los sistemas son exactos. Así mismo las concentraciones de los estándares empleadas para la cuantificación de compuestos en el gasóleo quedan incluidas dentro de los límites de cuantificación.

9. Cuantificación de % de familias de compuestos en el gasóleo A

Una vez comprobada la relación lineal concentración - respuesta en el intervalo de interés, se decidió realizar la cuantificación del gasóleo A (que sirvió para el desarrollo del método) mediante una única mezcla de estándares de concentración apropiada para cada detector (como se describe en la parte experimental).

El análisis cuantitativo se efectuó inyectando 4 veces la muestra más concentrada del gasóleo (23.2 mg/mL), empleando el detector de índice de refracción e intercalando inyecciones de la mezcla de estándares (eicosano, tolueno y naftaleno) entre cada muestra.

Se siguió el mismo procedimiento para la muestra más diluida (48.96 µg/mL), empleando el detector UV a 254 nm. En este caso, el número de inyecciones de la muestra fue de 5, y cuantificando con respecto a la mezcla de estándares establecida para este detector (fluoreno, fenantreno, pireno y polares).

Tabla 9.1 Resultados de la cuantificación del gasóleo A (n=4, para IR y de n=5 para UV 254 nm.)

<i>Compuesto</i>	<i>Media</i>	<i>s</i>	<i>Detector</i>
Saturados	45.20	1.36	IR
Monoaromáticos	16.37	0.36	IR
Diaromáticos	11.17	1.20	IR
FDT	6.33	0.19	UV 254 nm
Triaromáticos	1.06	0.10	UV 254 nm
Poliaromáticos	2.94	0.32	UV 254 nm
Polares	7.77	1.11	UV 254 nm
Suma de %	90.83		

La suma de porcentajes muestra que la metodología desarrollada para el análisis del gasóleo nos permite ver en el gasóleo A, un 91% de los componentes. El 9 % restante son probablemente compuestos polares que se quedan muy retenidos en la columna y no eluyen, aún después de la conmutación del flujo, lo cual causa que la columna se ensucie con frecuencia.

10. Aplicación del método

Como se ha dicho, el objetivo del trabajo de tesis fue el desarrollar una metodología que permitiera el análisis porcentual de las familias de compuestos en el gasóleo antes y después de ser sometido a un proceso de hidrotratamiento. En este punto se describe el resultado de dicha aplicación.

a) Gasóleo B, sin hidrotrotar

Siguiendo la misma mecánica de análisis que con el gasóleo A, en este gasóleo se enumeraron los diferentes picos y se clasificaron de acuerdo a sus tiempos de retención, tanto en Índice de refracción como en UV 254 nm (figuras 10a y 10b, respectivamente y tabla 10.1).

Tabla 10.1. de picos del gasóleo B sin hidrotrotar

Familia	Pico	Estándar representativo	tr n	Cromatograma
S	a	Eicosano	11.12	10b
MA	b	Tolueno	11.91	10b
DA	1	Naftaleno	13.65	10b
DA	2	Naftaleno	15.17	10b
FDT	3	Fluoreno	16.31	10a
FDT	4	Fluoreno	16.82	10a
TA	5	Fenantreno	18.39	10a
PA	6	Pireno	20.85	10a
PA	7	Pireno	21.68	10a
Polares	8	Fracción de polares aislada del gasóleo	49.00	10a

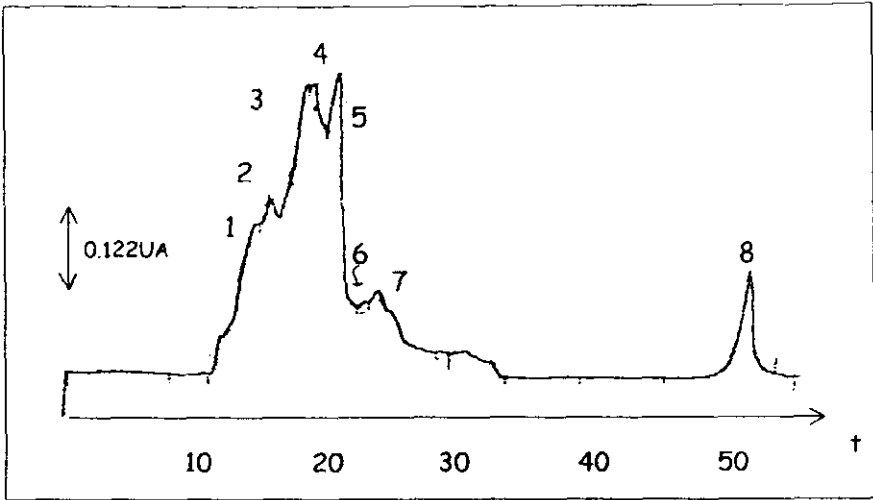


Figura 10a. Cromatograma del Gasóleo B sin hidrotreatar en UV 254 nm
 Condiciones experimentales: columna (250 X 4.6 mm D.I.) empacada con fase amino Hypersil APS-1, 5 mm; fase móvil hexano; flujo 0.3 mL/min; conmutación de válvula a los 34.9 min y cambio de flujo a 0.5 mL/min; muestra de gasóleo B 47.8 µg/mL en hexano

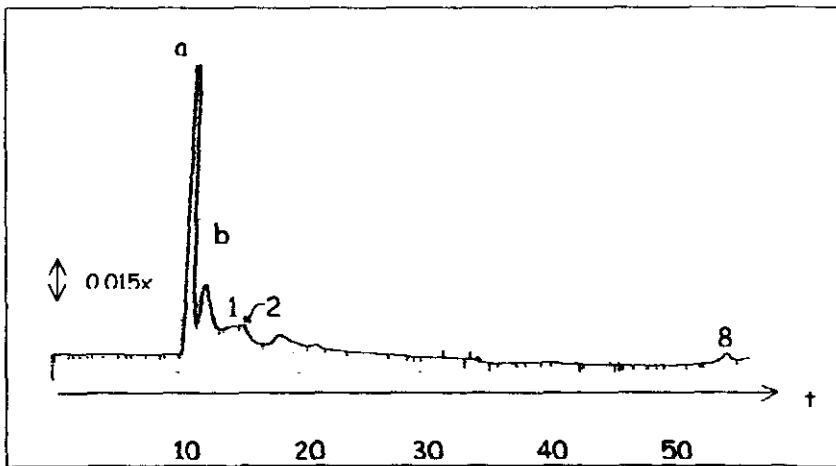


Figura 10b. Cromatograma del Gasóleo B sin hidrotreatar en Índice de refracción
 Condiciones experimentales: como en la figura 10a, excepto muestra de gasóleo B 30.1 mg/mL en hexano

Los resultados obtenidos de dicha cuantificación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 10.2 Resultados de la cuantificación del Gasóleo B, sin hidrotratar, n=4 para IR y n=5 para UV 254nm

<i>Compuesto</i>	<i>Media</i>	<i>S</i>	<i>Detector</i>
Saturados	50.56	1.26	IR
Monoaromáticos	18.86	1.32	IR
Diaromáticos	13.02	0.58	IR
FDT	5.81	0.15	UV 254 nm
Triaromáticos	0.95	0.06	UV 254 nm
Poliaromáticos	2.55	0.08	UV 254 nm
Polares	8.11	1.79	UV 254 nm
Suma de %	99.86		

b) Gasóleo B hidrotratado

De igual manera se procedió para el gasóleo B hidrotratado.

Tabla 10.3. de picos del Gasóleo B hidrotratado

Familia	Pico	Estándar representativo	tr n	Cromatograma
S	a	Eicosano	11.19	10d
MA	b	Tolueno	12.04	10d
DA	1	Naftaleno	15.32	10d
FDT	2	Fluoreno	16.10	10c
TA	3	Fenantreno	18.11	10c
PA	4,5	Pireno	23,27.12	10c
Polares	6	Fracción de polares aislada del gasóleo	50.08	10c

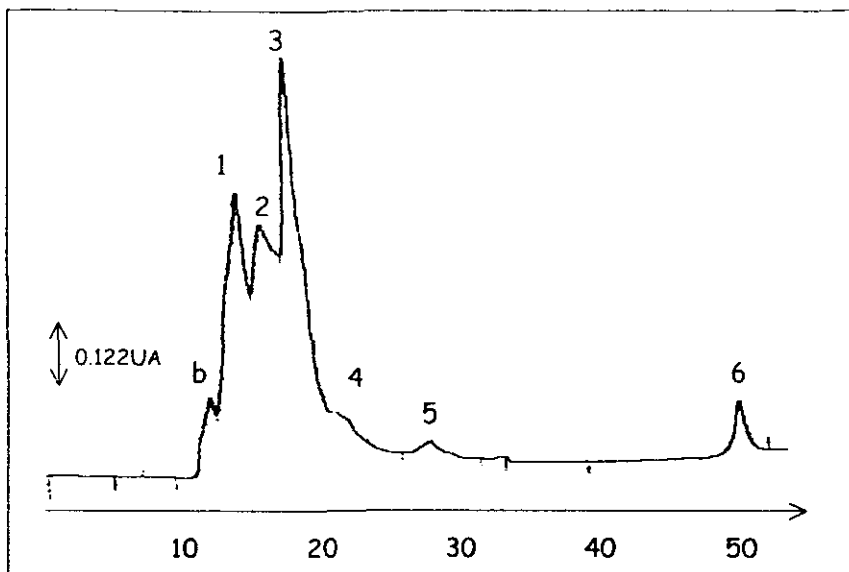


Figura 10c. Cromatograma del Gasóleo B hidrotratado en UV 254 nm
 Condiciones experimentales: como en la figura 10a, excepto muestra de gasóleo B hidrotratado
 47.74 μ g/mL

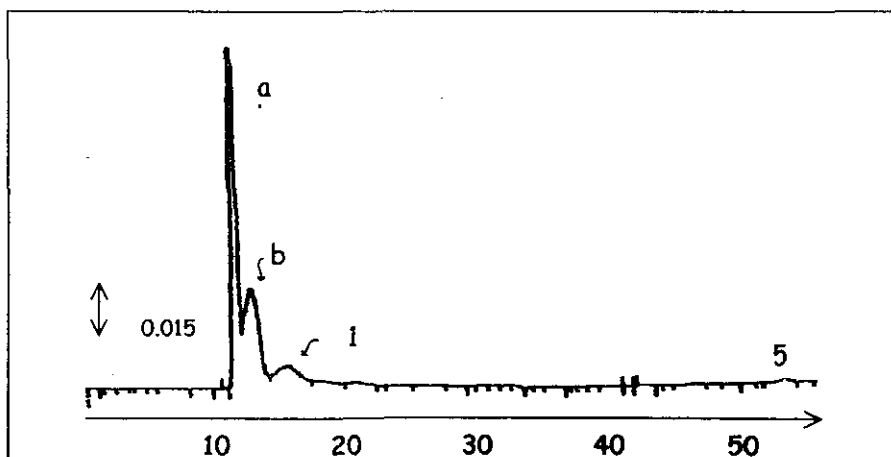


Figura 10d. Cromatograma del Gasóleo B hidrotratado en Índice de refracción
 Condiciones experimentales: como en la figura 10a, excepto muestra de gasóleo B hidrotratado
 22.2 mg/mL

Tabla 10.4 Resultados de la cuantificación del Gasóleo B, Hidrotratado, con $n=4$ para IR y $n=5$ par UV 254nm

Compuesto	Media	s	Detector
Saturados	51.89	2.13	IR
Monoaromáticos	25.31	1.74	IR
Diaromáticos	8.77	1.78	IR
FDT	1.66	0.37	UV 254 nm
Triaromáticos	1.00	0.12	UV 254 nm
Poliaromáticos	1.47	0.16	UV 254 nm
Polares	5.51	0.04	UV 254 nm
Suma de %	95.61		

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos observar que el método desarrollado para el análisis del gasóleo antes y después de ser hidrotratado, nos permite observar la variación de % de cada familia. En principio, el proceso de hidrotratamiento, debe producir una disminución en la proporción de compuestos polares y aromáticos mayores (triaromáticos y poliaromáticos), transformándolos en aromáticos de menor tamaño y éstos a su vez en compuestos saturados. Los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado en cuanto a la disminución de las fracciones de polares y poliaromáticos. Sin embargo, no hay cambios notables en la proporción de saturados por lo que el proceso de hidrotratamiento aplicado parece no ser capaz de transformar los aromáticos pequeños a saturados.

Por otra parte se debe señalar que el tiempo de análisis de la muestra por el método desarrollado es de:

65 minutos para el aislamiento de compuestos polares de la muestra

55 minutos para gasóleo por UV a 254 nm

5 minutos de requilibración de la columna al sentido de flujo normal

55 minutos para los estándares de UV 254 nm

5 minutos de requilibración de la columna al sentido de flujo normal

55 minutos para el gasóleo en IR

5 minutos de requilibración de la columna al sentido de flujo normal

20 minutos para los estándares de IR

4 horas con 25 minutos por determinación.

Así mismo, si tenemos en consideración que tanto el gasóleo A como el B proceden de una misma fuente (Refinería Ing. Antonio Dovalí Jaime de Salina Cruz, Oaxaca), y observamos que tienen la misma tendencia en cuanto a forma de los cromatogramas y proporciones parecidas de cada familia de compuestos, el cromatograma obtenido mediante las condiciones de separación establecidas puede funcionar a manera de huella digital del gasóleo, para conocer su lugar de origen.

Conclusiones

Las conclusiones a las que se han llegado después de realizar el trabajo experimental son:

1. Es posible realizar la cuantificación de grupos de familias de compuestos en el gasóleo pesado (antes y después de ser hidrotratado) mediante el uso de estándares apropiados a cada familia.
2. Las condiciones de separación establecidas permiten diferenciar en el gasóleo pesado entre compuestos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, una frontera entre compuestos diaromáticos y triaromáticos, triaromáticos, poliaromáticos y compuestos polares, antes y después de ser hidrotratado
3. El método desarrollado permite conocer en un tiempo de análisis relativamente corto (4horas con 25 minutos, por cada determinación) las variaciones porcentuales en los diferentes grupos producidos por el proceso de hidrotratamiento al que es sometido un gasóleo pesado.

4. También, la similitud del perfil de los cromatogramas obtenidos para dos muestras de gasóleo provenientes de la misma fuente, utilizando el método desarrollado, es una indicación de que estos cromatogramas podrían utilizarse como huella digital del gasóleo para conocer su lugar de origen.
5. Los cambios en composición por grupo de compuestos que sufre el gasóleo pesado por el hidrotratamiento se pueden resumir de la siguiente forma:

Grupo de compuestos	Cambio
Saturados	Aumentaron en un 1.33%
Monoaromáticos	Aumentaron en un 6.45%
Diaromáticos	Disminuyeron en un 4.25%
Triaromáticos	Disminuyeron en un 4.15%
Frontera entre diaromáticos y triaromáticos	Aumentaron en un 0.05%
Poliaromáticos	Disminuyeron en un 1.08%
Polares	Disminuyeron en un 2.6%

Anexo

Estadística empleada para el análisis de resultados

En el estudio de linealidad, una vez obtenidos los puntos de cada curva de calibración se requiere deducir una ecuación que relacione a la variable dependiente o respuesta "y" (*área del pico*), con la variable independiente "x" (concentración de cada estándar). La relación que ajusta el conjunto de datos experimentales se caracteriza por una ecuación de predicción llamada ecuación de regresión. En este caso, como se trata de una "x" y "y" sencillas es una situación de regresión de "y" sobre "x".

Para llevar a cabo el estudio, la curva se representará siempre con la respuesta del instrumento sobre el eje vertical "y" y la concentración del estándar sobre el eje horizontal "x", debido a que los procedimientos que se describen a continuación suponen que todos los errores se presentan en los valores de "y" y que las concentraciones de los estándares "x" se encuentran libres de error.

El término de regresión lineal, significa que la media de $y|x$ (variable aleatoria "y" que corresponde a un valor fijo de "x") está relacionada linealmente con x , y que la ecuación que las relaciona es la recta en su forma usual dada por:

$$\mu_{y|x} = \alpha + \beta x \quad (2)$$

En donde α es la ordenada al origen, β es la pendiente y $\mu_{y|x}$ es la media de $y|x$ y así mismo son los parámetros por estimar a partir de los resultados experimentales. Indicando a sus estimadores por a y b , respectivamente, a la estimación de $\mu_{y|x}$ por \hat{y} , obtenemos la línea de regresión muestral:

$$\hat{y} = a + bx \quad (3)$$

1. Coeficiente de correlación

Para estimar si los puntos experimentales se ajustan o no a dicha línea recta, es necesario calcular el coeficiente de correlación momento - producto con la siguiente ecuación de acuerdo con la Guía de Validación de Métodos Analíticos:

$$r = \frac{[n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)]}{\sqrt{[n(\sum x^2) - (\sum x)^2][n(\sum y^2) - (\sum y)^2]}} \quad (4)$$

donde, r es el coeficiente de correlación momento-producto y n es el número de observaciones.

El coeficiente puede tomar valores en el intervalo de $-1 \leq r \leq 1$, describiendo $r=1$ o $r=-1$, correlaciones perfectas, entonces cuando no existe una correlación lineal entre "x" y "y", el valor de r es de cero.

La prueba estadística para verificar si el coeficiente de correlación es realmente significativo, considerando el número de pares de valores empleados en su cálculo, es mediante el cálculo del valor de la t de Student, usando la ecuación (Miller y Miller, 1993):

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (5)$$

El valor calculado de t se compara con el tabulado al nivel de significancia deseado para una prueba t de 2 colas con $(n-2)$ grados de libertad.

Hipótesis nula

H_0 : Que no existe correlación lineal entre "x" y "y"

Contra la hipótesis alterna

H_A : Que sí existe una correlación lineal entre "x" y "y"

Si el valor calculado de t es mayor que el tabulado en tablas, la hipótesis nula se rechaza y queda demostrada entonces la hipótesis alterna de que sí existe una correlación lineal entre "x" y "y"

2 Estimadores de la pendiente y la ordenada al origen

Al igual que el coeficiente de correlación r los estimadores de la pendiente y la ordenada al origen se calcularon con Microsoft Excell 97, el cual emplea las siguientes ecuaciones según el método de mínimos cuadrados:

$$b = \frac{n(\sum_i xy)(\sum_i x)(\sum_i y)}{[n\sum_i (x^2)] - (\sum_i x)^2} \quad (6)$$

$$a = \frac{[(\sum_i y)(\sum_i (x^2))] - [(\sum_i x)(\sum_i xy)]}{[n\sum_i (x^2)] - (\sum_i x)^2} \quad (7)$$

El error estándar o típico ($S_{y|x}$) de la estimación σ , para cada curva de calibración, se calculó mediante la ecuación (Miller y Freund, 1992):

$$S_{y|x} = \sqrt{\frac{S_{yy} - [(S_{xy})^2 / S_{xx}]}{n - 2}} \quad (8)$$

donde

$$S_{xx} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \quad (9)$$

$$S_{yy} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (10)$$

$$S_{xy} = \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \quad (11)$$

Una vez calculados los valores de los estimadores a y b , se calculó el intervalo de confianza para cada variable, para lo cual se emplearon las ecuaciones siguientes (Miller y Freund, 1992):

$$a \pm t_{\alpha/2} S_a \quad (12)$$

$$b \pm t_{\alpha/2} S_b \quad (13)$$

donde

$$S_a = S_{y|x} \sqrt{\left(\frac{1}{n} + \frac{x^2}{S_x} \right)} \quad (14)$$

$$S_b = \frac{S_{y|x}}{\sqrt{S_x}} \quad (15)$$

S_a y S_b son estimadores de la desviación estándar de la ordenada al origen y la pendiente respectivamente.

a) Prueba de hipótesis para la pendiente

β es la pendiente de la línea de regresión, esto es, β es el cambio promedio de las "y" correspondiente a un incremento unitario en "x". Si la pendiente tiene un valor de cero, $\beta=0$, entonces la línea de regresión es horizontal y la media de "y" no depende linealmente de "x" (Miller y Freund, 1992).

Hipótesis nula

$$H_0: \beta=0$$

Contra la hipótesis alterna

$$H_A: \beta \neq 0$$

Se usa la prueba t para contrastar la hipótesis nula H_0 (Miller y Freund, 1992):

$$t_0 = \frac{(b - 0)}{S_b} \quad (16)$$

Se rechaza H_0 si el valor calculado para el estadístico t_0 :

Es mayor que el valor del estadístico, $t_{\alpha/2}$

Es menor que el valor del estadístico, $-t_{\alpha/2}$

Al nivel de probabilidad estudiado

Entonces quedará demostrada la hipótesis alterna, esto es, que realmente existe una relación entre "y" y "x".

b) Prueba de hipótesis para la ordenada al origen

α representa la intersección de la línea de regresión con el eje de las ordenadas y nos permite evaluar la exactitud en un análisis de correlación. Por lo que, si la ordenada al origen tienen un valor de cero, $\alpha=0$, significará que no hay respuesta en el eje de las ordenadas cuando el valor de la variable independiente, x , es nulo.

Hipótesis nula

$$H_0 : \alpha = 0$$

(la intersección con el eje de las ordenadas es cero)

Contra la hipótesis alterna

$$H_A : \alpha \neq 0$$

(la intersección con el eje de las ordenas es diferente de cero)

Se realiza al igual que en el caso anterior la prueba t , pero ahora con la siguiente ecuación:

$$t_0 = \frac{(\alpha - 0)}{S_\alpha} \quad (17)$$

Se rechaza H_0 si el valor calculado para el estadístico t_0 :

Es mayor que el valor del estadístico, $t_{\alpha/2}$

Es menor que el valor del estadístico, $-t_{\alpha/2}$

Al nivel de probabilidad estudiado

Si se comprueba que la ordenada al origen obtenida, para cada caso, no difiere estadísticamente de cero, se aceptará entonces la hipótesis nula y esto significa que los métodos son exactos.

El nivel de confianza empleado en todos los casos fue del 95%.

3 Límites de detección y cuantificación

Límite de detección (LDD). Es la mínima concentración de una sustancia en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada, bajo las condiciones de operación establecidas⁵. El LDD se calcula utilizando la ecuación de la recta de regresión de los puntos experimentales Respuesta Vs Concentración y asignando a "y" el valor de "y_{LDD}" según:

$$y_{LDD} = y_B + 3s_B \quad (18)$$

donde y_B es la señal promedio del blanco y s_B es su desviación estándar. Cuando no es posible, o resulta muy complicado, medir la respuesta del blanco, es usual estimar y_B por el valor de la ordenada al origen de la recta de regresión y s_B por el valor de la desviación estándar de dicha ordenada al origen. Por lo tanto:

$$y_{LDD} = a + 3S_a = a + bx_{LDD} \quad (19)$$

de donde:

$$x_{LDD} = \frac{3S_a}{b} \quad (20)$$

Límite de cuantificación (LDC). Es la menor concentración de una sustancia en una muestra que puede ser determinada, con

precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas⁵.

De manera similar al caso anterior, el LDC se calcula utilizando la recta de regresión y asignando a "y" el valor y_{LDC} según:

$$y_{LDC} = y_0 + 10S_y \quad (21)$$

Utilizando como estimadores la ordenada al origen y su desviación estándar se obtiene finalmente:

$$x_{LDC} = \frac{10S_x}{b} \quad (22)$$

Referencias

1. Miller J.C, Miller J.N., Estadística para Química Analítica, 2da edición, Addison-Wesley Iberoamericana, USA 1993, pp. 87-119.
2. Miller I., Freund J. E., Probabilidad y estadística para Ingenieros, 4ta edición, Prentice Hall Hispanoamericana, México 1992, pp. 326-385.
3. Microsoft Excel 97, Microsoft corporation.
4. Capella Vizcaíno S., Notas del curso de Estadística de la Maestría en Ciencias Químicas (orientación Química Analítica), durante el semestre 98-1
5. Comité de Elaboración de Guías Oficiales de Validación de la Dirección General de Control de Insumos para la Salud, SSA, Guía de Validación de Métodos Analíticos, 1990, pp. 3,4,11-12