

10530 4



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

**IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS  
QUE CONTIENEN NITRÓGENO EN DIESEL POR  
HPLC-UV Y CG-MS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**PRESENTA:**

**ABEL GODINEZ CAMPOS**

**ASESOR DE TESIS:**

**DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2002**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art 28 del Reglamento General de Exámenes nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Identificación de compuestos aromáticos que contienen nitrógeno  
en diesel por HPLC-UV y CG-MS.

que presenta el pasante: Abel Godínez Campos  
con número de cuenta: 9656753-9 para obtener el título de :  
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de julio de 2002

PRESIDENTE Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

VOCAL Q. Victoria Hernández Palacios

SECRETARIO Dra. Adriana Morales Pérez

PRIMER SUPLENTE Dra. Alma Revilla Vázquez

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Benjamin Velasco Bejarano

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**EL PRESENTE TRABAJO SE LLEVÓ A CABO EN EL LABORATORIO DE  
EMISIÓN DE PLASMA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO (IMP),  
BAJO LA ASESORÍA DE LA Q. NATIVIDAD PANIVINO CALVO.**

## DEDICATORIA

**Este trabajo esta dedicado a dos de las personas más maravillosas que Dios ha puesto en este mundo, mis padres: Bruno Godínez Hernández y Leovigilda Campos Rocha. Considero que ser Papá o Mamá es el más grande proyecto en la vida: cual quiera posee una capacidad intelectual que puede desarrollar para generar un conocimiento, pero no cualquiera tiene el amor y la paciencia para llevar a un hijo donde ustedes me han llevado, por todo esto y más les dedico este trabajo como un tributo a su comprensión y dedicación.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A mi asesor de tesis la Dra. Adriana Morales Pérez a quien quiero agradecer por la confianza, consejos y sobre todo por la paciencia que me tuvo durante la realización de este trabajo.**

**De igual forma quiero agradecer al Ing. Antonio Rojas Amaro y a la M.C. Ing. Adela Morales Pacheco por haberme permitido realizar esta tesis en su laboratorio, gracias por su confianza y por todo su apoyo.**

**Agradezco a los miembros del jurado por sus valiosas observaciones que enriquecieron el contenido de este documento.**

**Muchas personas han influido en mi vida y si sus nombres no aparecen aquí es porque llenaría otro tomo como este, pero al escribir esto quiero agradecer su apoyo y que sepan que sus nombres y acciones están grabados en mi corazón.**

**Agradezco al IMP por la beca otorgada para la realización del presente trabajo.**

## ÍNDICE

|   | Página    |
|---|-----------|
| Lista de figuras.   | VIII      |
| Lista de tablas.  | X         |
| Lista de abreviaturas.  | XI        |
| Objetivos   | XII       |
| Introducción.   | XIII      |
| <b>CAPÍTULO 1. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN.</b>              | <b>1</b>  |
| 1.1 DEFINICIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA.   | 1         |
| 1.2 CLASIFICACIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA.  | 1         |
| 1.3. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.   | 2         |
| 1.4 INSTRUMENTACIÓN EN HPLC   | 3         |
| 1.4.1 Eluyente  | 4         |
| 1.4.2 Bombas.   | 5         |
| 1.4.3. Válvulas de inyección.   | 5         |
| 1.4.4. Columnas.  | 6         |
| 1.4.5. Detectores   | 6         |
| 1.5. CONCEPTOS BÁSICOS EN CROMATOGRAFÍA.                                      | 7         |
| 1.5.1 Factor de capacidad   | 7         |
| 1.5.2. Selectividad.  | 8         |
| 1.5.3. Resolución.  | 9         |
| 1.6 TEORÍA DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO   | 12        |
| 1.6.1 Teoría de platos.   | 12        |
| 1.6.2 Teoría cinética.  | 13        |
| 1.6.3. Teoría desarrollada.   | 14        |
| <b>CAPÍTULO 2. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.</b> | <b>15</b> |
| 2.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES.   | 15        |
| 2.1.1 Gas portador o de arrastre.   | 16        |
| 2.1.2. Introducción de la muestra   | 17        |
| 2.1.2.1. Inyectores por vaporización.   | 17        |

|  |    |
|--|----|
| 2 1 3 Columnas.  | 18 |
| 2 1 4 Detector   | 20 |
| 2.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.  | 20 |
| 2.2 1. Fundamento del detector de Espectrometría de Masas                            | 21 |
| <b>CAPÍTULO 3. COMPUESTOS AROMÁTICOS QUE CONTIENEN NITRÓGENO EN EL DIESEL.</b>       | 24 |
| 3.1. ¿Qué es el aceite diesel?   | 25 |
| 3 1 1. Tipos de diesel en México.  | 25 |
| 3 1 2. Principales contaminantes en el petróleo.                                     | 26 |
| 3 2 Caracterización del aceite diesel  | 26 |
| <b>CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.</b>   | 28 |
| 4 1. MATERIALES.   | 28 |
| 4 2 REACTIVOS  | 28 |
| 4.3. EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO BÁSICO.                               | 28 |
| 4.4. FRACCIONAMIENTO DE LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO NEUTROS                          | 29 |
| 4 5 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)                              | 30 |
| 4 6 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG).   | 31 |
| <b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>   | 32 |
| 5.1. DESARROLLO DEL MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS DE NITRÓGENO POR HPLC.     | 32 |
|  | 40 |
| 5.2. TIEMPOS DE RETENCIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE NITRÓGENO BÁSICOS Y NEUTROS POR HPLC. | 40 |
|  | 40 |
| 5.3. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN BÁSICA POR HPLC-UV.                                     |    |
| 5.4. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN BÁSICA POR CG-MS.                                       | 43 |
| 5.4 1. Purificación de la fracción básica.   | 44 |
| 5.5. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN NEUTRA POR HPLC-UV                                      | 51 |
| 5 6. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN NEUTRA POR CG-MS  | 53 |



|                           |    |
|---------------------------|----|
| 5.7. BALANCE DE NITRÓGENO | 62 |
| CAPITULO 6. CONCLUSIONES  | 66 |
| REFERENCIAS               | 68 |
| APÉNDICE I                | 72 |

## Lista de Figuras.

- Figura 1 1. Relación entre la polaridad y los tiempos de elución en cromatografía de fase normal y en fase inversa.
- Figura 1 2. Componentes básicos de un cromatografo de líquidos de alta resolución
- Figura 1 3. Válvulas de inyección en cromatografía de líquidos
- Figura 1 4. Cromatograma usado para calcular el factor de capacidad.
- Figura 1 5. Cromatograma usado para calcular la selectividad
- Figura 1 6. Ejemplos de resolución entre dos picos cromatográficos
- Figura 1 7. Gráfica del factor de capacidad contra la resolución
- Figura.1 8. Gráfica de selectividad contra resolución
- Figura 1 9. Gráfica del número de platos contra la resolución.
- Figura 2.1. Componentes básicos de un cromatografo de gases.
- Figura 2.2. Inyector de vaporización
- Figura 2 3. Columnas capilares a) acero inoxidable y b) sílice fundida
- Figura 2 4. Ejemplo de un espectro de masas del n-decano
- Figura 2 5. Diagrama que muestra la fragmentación de una molécula.
- Figura 5 1. Compuestos aromáticos que contienen nitrógeno
- Figura 5 2. Cromatograma obtenido bajo las condiciones descritas en la nota de aplicación de DIONEX.
- Figura 5 3. Cromatograma de la fracción básica
- Figura 5 4. Cromatograma de una mezcla de 13 estándares usando el cuarto gradiente
- Figura 5 5. Cromatograma de una mezcla de 13 estándares bajo las condiciones descritas en la sección 4.5.
- Figura 5 6. Cromatograma de la fracción básica
- Figura 5 7. Cromatograma de la fracción básica más el estándar de Acridina (pico22) y del 9-metilacridina (pico 27).
- Figura 5 8. Cromatograma de la fracción básica por CG-MS
- Figura 5 9. Cromatograma de la fracción básica tres por CG-MS.
- Figura 5 10. Cromatograma de la fracción básica cuatro por CG-MS.
- Figura 5 11. Espectros de masas de la 2,4,6-trimetilquinolina.
- Figura 5 12. Espectros de masas del 2,6-dietil-4-fenilpiridina
- Figura 5 13. Espectros de masas del 2,3,7-Trimetil-imidazol(1,2-a)-pirrol(3,2-E)piridina.
- Figura 5 14. Espectros de masas del 9,10-dihidroacrinina
- Figura 5 15. Espectros de masas del 9,10-9,9-dimetilacridina
- Figura 5.16. Espectros de masas del 9-metilacridina
- Figura 5 17. Espectros de masas de la 2,3,4-trimetilquinolina

|             |   |
|-------------|---|
| Figura 5 18 | Espectros de masas del 3-fenil-1H-quinolin-2-ona    |
| Figura 5 19 | Cromatograma de la fracción neutra tres por HPLC-UV |
| Figura 5 20 | Cromatograma de la fracción neutra cuatro por CG-MS |
| Figura 5 21 | Cromatograma de la fracción neutra tres por CG-MS   |
| Figura 5 22 | Cromatograma de la fracción neutra cuatro por CG-MS |
| Figura 5 23 | Espectros de masas del carbazol                     |
| Figura 5 24 | Espectros de masas del 3-metilcarbazol              |
| Figura 5 25 | Espectros de masas del 1,3-dimetilcarbazol          |
| Figura 5 26 | Espectros de masas del 2,3-dimetilcarbazol          |
| Figura 5 27 | Espectros de masas del 2,7-dimetilcarbazol          |
| Figura 5 28 | Espectros de masas del 3,6-dimetilcarbazol          |
| Figura 5 29 | Espectros de masas del 1,3,4-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 30 | Espectros de masas del 1,5,7-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 31 | Espectros de masas del 2,3,5-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 32 | Espectros de masas del 2,3,6-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 33 | Espectros de masas del 2,4,6-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 34 | Espectros de masas del 2,4,7-trimetilcarbazol       |
| Figura 5 35 | Espectros de masas del 3,4,6-trimetilcarbazol       |

## Lista de Tablas.

|           |  |
|-----------|--|
| Tabla 3 1 | Intervalo de destilación del diesel. Se utiliza la norma <i>ASTM D-86</i>                |
| Tabla 3 2 | Propiedades físicas y químicas del diesel  |
| Tabla 4 1 | Programa de gradiente.   |
| Tabla 5 1 | Lista de los primeros gradientes diseñados   |
| Tabla 5 2 | Segunda serie de gradientes diseñados  |
| Tabla 5 3 | Tiempos de retención de los estándares de nitrógeno básicos y neutros por HPLC           |
| Tabla 5 4 | Compuestos identificados en la fracción básica.  |
| Tabla 5 5 | Compuestos de nitrógeno neutros identificados en el diesel                               |
| Tabla 5 6 | Resultados del nitrógeno total y del nitrógeno básico el diesel y en la fracción básica. |

## Lista de Abreviaturas.

|          |   |
|----------|---|
| HPLC     | Siglas en inglés utilizadas para denotar a la cromatografía de líquidos de alta resolución                  |
| $K_R$    | Factor de capacidad   |
| $t_R$    | Tiempo de retención   |
| $t_0$    | Tiempo muerto   |
| $\alpha$ | Selectividad  |
| $R_s$    | Resolución  |
| N        | Número de platos teóricos   |
| L        | Longitud de una columna   |
| H        | Altura equivalente de un plato teórico  |
| $v$      | Velocidad lineal promedio de la fase móvil  |
| EI       | Siglas en inglés utilizadas para denotar al impacto electrónico   |
| IC       | Siglas en inglés utilizadas para denotar a la ionización química  |
| m/z      | Relación masa-carga   |
| $M^+$    | Símbolo usado para designar al ión molecular  |
| ppm      | Partes por millón   |
| CG-MS    | Siglas empleadas para denotar a la cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas |
| FB       | Fracción básica   |
| FN       | Fracción neutra   |
| NIST     | Siglas en inglés utilizadas para denotar al Instituto Nacional de Tecnología de Estándares                  |

### **OBJETIVO GENERAL:**

- Llevar a cabo la separación de compuestos aromáticos de nitrógeno (básicos y neutros) por extracción líquido-líquido y su identificación mediante cromatografía de líquidos de alta resolución, cromatografía de gases y espectrometría de masas en una muestra de diesel

### **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Desarrollar una metodología analítica (extracción líquido-líquido) para llevar a cabo la separación de los compuestos de nitrógeno básicos de los neutros en una muestra de diesel.
- Optimizar las técnicas analíticas de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución y Cromatografía de Gases para identificar los compuestos de nitrógeno básico y neutro presentes en una muestra de diesel.
- Plantear un balance de masa atómica de los compuestos de nitrógeno separados por la metodología propuesta

## INTRODUCCIÓN.

El interés de esta investigación se debe a que los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno causan problemas en los procesos de refinación del petróleo, ya que, envenenan y disminuyen la estabilidad de los catalizadores empleados en los procesos de coquización, desintegración y polimerización. También dificultan la reducción de azufre durante el proceso de desulfuración, imparten color y olor a los productos terminados (gasolina, diesel, entre otros) y presentan efectos cancerígenos y mutagénicos en los seres vivos. De ahí la importancia de este trabajo que tiene como objetivo el conocer el tipo de estructuras moleculares de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno presentes en el diesel, para así, en un futuro próximo poder proponer mecanismos de remoción de estos compuestos.

Existen dos tipos de compuestos en el diesel, el primero son los compuestos de nitrógeno básico, los cuales incluyen principalmente a la familia de las piridinas, acridinas y quinolinas. El aislamiento de estos compuestos se realizó mediante una extracción líquido-líquido en medio ácido. El segundo tipo de compuestos de nitrógeno son los neutros los cuales incluyen principalmente a los carbazoles e indoles. Los compuestos de nitrógeno neutros se obtuvieron por cromatografía en columna usando sílica gel, seguida de una extracción líquido-líquido con una base fuerte (metilato de sodio).

Las fracciones de nitrógeno aisladas fueron separadas usando cromatografía en fase inversa con gradiente de elución, encontrando en mayor proporción piridinas, acridinas y quinolinas en la fracción básica, mientras que en la fracción neutra los mayores componentes son los carbazoles.

Para confirmar la identificación, las fracciones básicas y neutras se analizaron por el método de cromatografía de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas. La identificación de cada compuesto se llevó a cabo comparándolo contra una espectroscopia NIST y se identificaron 12 compuestos en la fracción básica. En la fracción neutra se identificaron 25 homólogos del carbazol, incluyendo a este último y a isómeros mono, di y tri sustituidos.

## CAPÍTULO 1.

### CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN.

El desarrollo de la cromatografía de líquidos de alta resolución ha sido sorprendente; su uso no es solo en el análisis rutinario de compuestos termolábiles no volátiles o iónicos, sino también en todos los tipos de moléculas desde pequeños iones hasta macromoléculas. La cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) es indispensable en ciencias relacionadas con la bioquímica, y la biología pero también se emplea como una herramienta analítica en otras áreas, como por ejemplo en química inorgánica, síntesis orgánica, monitoreo ambiental, química clínica, oceanografía y agronomía entre otras. Tiene una especial importancia como una técnica analítica preparativa en la industria en donde se necesitan productos de una alta pureza.

#### 1.1. DEFINICIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA.

Definición de Keulemans<sup>1</sup>:

***La cromatografía es un método físico de separación, en el cual los componentes que se van a separar se distribuyen entre dos fases; una de estas fases constituye una capa estacionaria de gran área superficial, la otra es un fluido que fluye a través o a lo largo de la fase estacionaria.***

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil puede ser un gas, un líquido o fluido supercrítico, el cual actúa como portador de la muestra.

#### 1.2. CLASIFICACIÓN DE LA CROMATOGRAFÍA

Existen muchas maneras de clasificar los métodos cromatográficos, según Gidding<sup>2</sup> se puede clasificar de acuerdo a :

- Fase Móvil (puede ser gaseosa, líquida o fluido supercrítico)
- Fase Estacionaria



- Mecanismo de separación (tipo de equilibrios implicados en la transferencia de solutos entre las fases).
- A las formas de contacto entre las fases (columna ó superficie plana)
- A la operación del método.

### 1.3 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS.

Los cuatro tipos de cromatografía en los que la fase móvil es un líquido son: (1) la cromatografía de reparto; (2) la cromatografía de adsorción, o cromatografía líquido-sólido; (3) la cromatografía iónica; y (4) cromatografía de exclusión por tamaño o cromatografía en geles. Siendo la primera la más ampliamente utilizada. En relación con las polaridades relativas de las fases móvil y estacionaria, se distinguen dos tipos de cromatografía de reparto. Inicialmente, la cromatografía de líquidos utilizaba fases estacionarias de elevada polaridad tales como el agua o el trietilenglicol soportadas sobre partículas de sílica o alúmina; y como fase móvil se empleaba un disolvente relativamente apolar como el hexano o el isopropiléter. Por razones históricas, a este tipo de cromatografía se le conoce como cromatografía en fase normal. En la cromatografía en fase inversa, la fase estacionaria es no polar, con frecuencia se trata de un hidrocarburo, y la fase móvil es relativamente polar (como el agua, el metanol, o el acetonitrilo). En la cromatografía en fase normal, el componente menos polar se eluye primero, debido a que relativamente es el más soluble en la fase y un aumento de la polaridad de la fase móvil provoca una disminución del tiempo de elución. Por contraste, en los métodos en fase inversa, los componentes más polares aparecen primero, y un aumento de la polaridad de la fase móvil aumenta el tiempo de elución. Estas correlaciones se ilustran en la figura 1.1

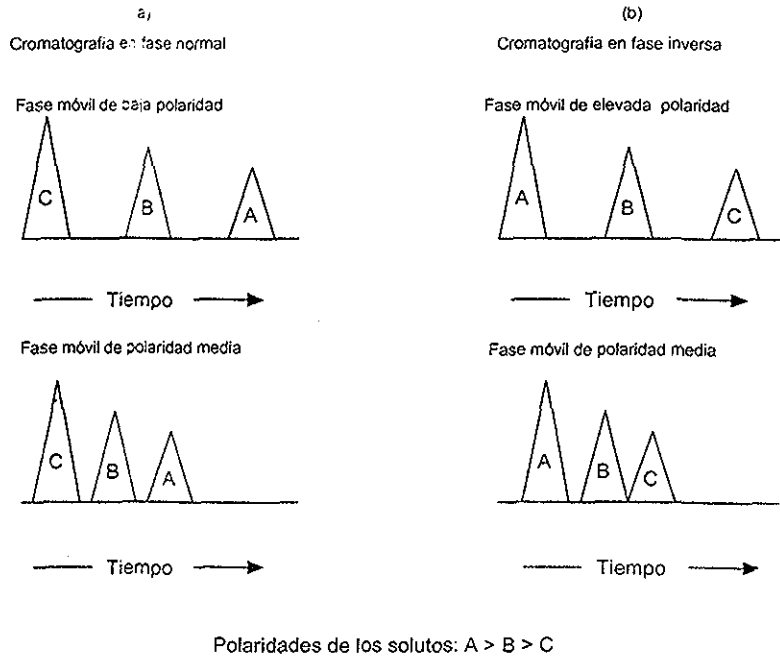


Figura 1 1 Relación entre la polaridad y los tiempos de elución en cromatografía de fase normal y en fase inversa

#### 1 4. INSTRUMENTACIÓN EN HPLC

Todos los sistemas cromatográficos de HPLC consisten de los mismos componentes básicos, los cuales se ilustran en la figura 1 2

- Eluente
- Bombas
- Inyector
- Columna
- Detector
- Registro de datos (computadora)

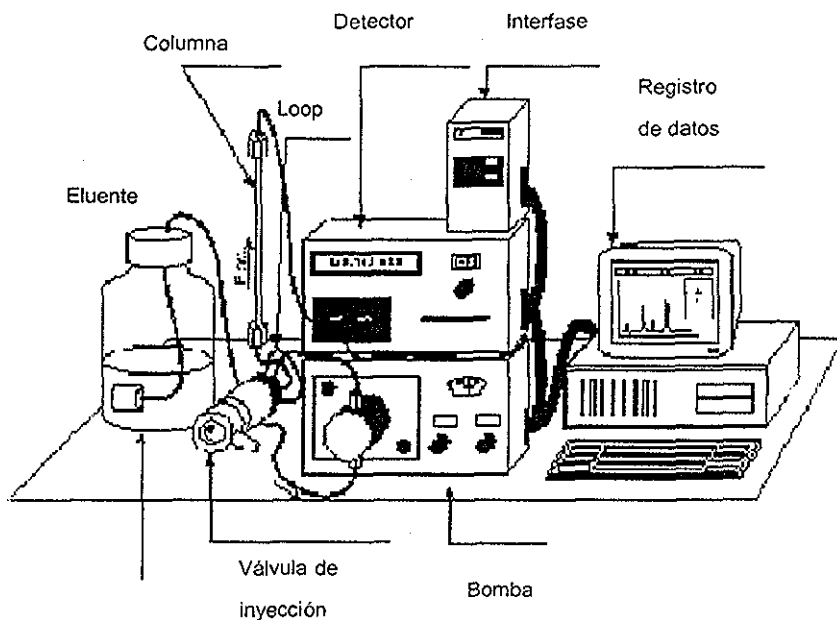


Figura 1.2 Componentes básicos de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución

#### 1.4.1. Eluyente.

La composición de la fase móvil en la cromatografía de líquidos proporciona una dimensión para la manipulación experimental que no tiene la cromatografía de gas. Es obvio que la fase móvil debe proporcionar la clase de interacción adecuada para el proceso de distribución particular que se está tratando. Con frecuencia una mezcla de disolventes es una fase móvil más adecuada que un líquido puro para separar mezclas complejas y la optimización de la composición del disolvente por ensayo y error puede ser una tarea colosal y tediosa. Existen dos maneras de llevar a cabo el proceso de elución: isocrático y por gradiente. A continuación se presentan algunas características importantes para la elección del eluyente:

- Disponible comercialmente.
- Precio.
- Pureza y estabilidad (bajo contenido de impurezas)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Disolver la muestra
- Miscible con otros solventes para formar mezclas útiles
- No degradar o disolver la fase estacionaria.
- Tener baja viscosidad para reducir las caídas de presión
- Ser compatible con el detector utilizado (transparencia óptica, cuando usan detector de UV).

#### 1.4.2. Bombas.

La función de una bomba es proporcionar una presión necesaria para mover el eluente y las muestras sobre el sistema cromatográfico. Los requisitos o aspectos más importantes que debe reunir una bomba o sistema de bombeo son:

- Debe proporcionar presiones estables hasta 6000 psi.
- Mantener el flujo libre de pulsaciones.
- Generar intervalos de caudales de flujo (0.1 a 10 mL/min).
- Control y reproducibilidad del flujo del solvente
- Los componentes de la bomba deberán ser resistentes a la corrosión.

#### 1.4.3 Válvulas de inyección

El fin primordial de cualquier proceso de inyección es introducir la muestra en la columna. Una válvula de inyección típica, es de seis puertos. En la figura 1.3 se ilustra una válvula de inyección.

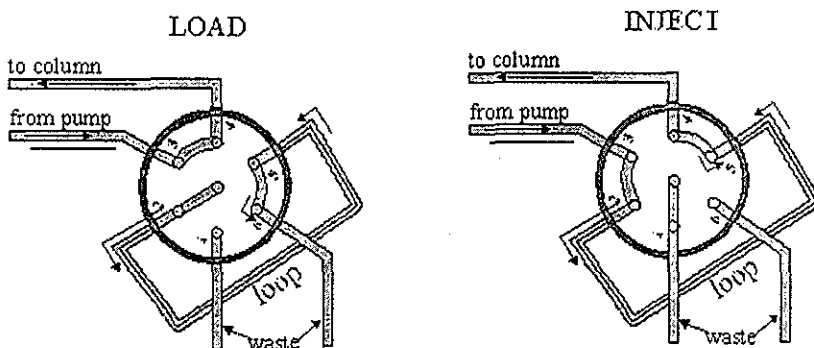


Figura 1.3 Válvulas de inyección en cromatografía de líquidos

#### 1.4.4 Columnas

En la columna ocurre el proceso de separación, se dice que es el corazón de un cromatógrafo. El éxito o fracaso de una separación dependerá no solo del relleno sino también de los materiales de construcción de la columna misma. Los materiales con los cuales generalmente se puede elaborar las columnas son cobre, acero inoxidable, vidrio o teflón.

El relleno puede ser de sílica gel, alúmina, adsorbentes poliméricos semejantes al poliestireno-divinilbenceno, entre otros. El relleno también puede ser un líquido recubriendo un sólido. Además de la superficie del empaque, el tamaño de la partícula y la forma de ésta, es importante para lograr una buena separación. Las fuentes de daño de una columna de HPLC son:

- Obstrucción por partículas pequeñas en los solventes o fase móvil.
- Obstrucción por materiales no eluidos en las muestras
- Variación de las características de retención por incremento de materiales no eluidos.

#### 1.4.5 Detectores.

El detector convierte un cambio en el efluente de la columna en una señal eléctrica que es recuperada. La cual es amplificada, generalmente por un fotomultiplicador.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

y finalmente es convertida en una señal analítica, la cual es transmitida hacia la computadora. Los detectores se clasifican como selectivos (electroquímicos y fluorescencia) o universales (UV e índice de refracción) dependiendo de la propiedad medida.

Los detectores más utilizados en HPLC son:

□ UNIVERSALES

➤ Detector UV. Hay básicamente tres tipos:

1. Detector de longitud de onda fija.
2. Detector de longitud de onda variable.
3. Detector de arreglo de diodos

➤ Detector de índice de refracción. Existen dos tipos:

1. Tipo deflexión
2. Tipo fresnel.

□ SELECTIVOS

➤ Detector electroquímico. Pueden ser clasificados en tres tipos:

1. Amperométrico.
2. Conductimétrico.
3. Potenciométrico.

➤ Detector de fluorescencia inducida por láser

## 1.5 CONCEPTOS BÁSICOS EN CROMATOGRAFÍA.

La cromatografía es descrita y medida en términos de cuatro conceptos principales: capacidad, eficiencia, selectividad y resolución<sup>1</sup>

### 1.5.1. Factor de capacidad

Para una efectiva separación en cromatografía de líquidos, una columna puede tener la capacidad, para retener analitos y la habilidad para separar los componentes de la muestra, eficientemente. El factor de capacidad,  $K'_R$  de una columna es una medida directa de la fuerza de la interacción de la muestra con el material de empaque y es definida por la expresión:

$$K'_R = \frac{t_r}{t_o} \quad (1.1)$$

Donde  $t_r$  es el tiempo de retención y  $t_o$  es el tiempo muerto (ver figura 1.4), el cual corresponde al tiempo necesario para que la fase móvil recorra la columna.

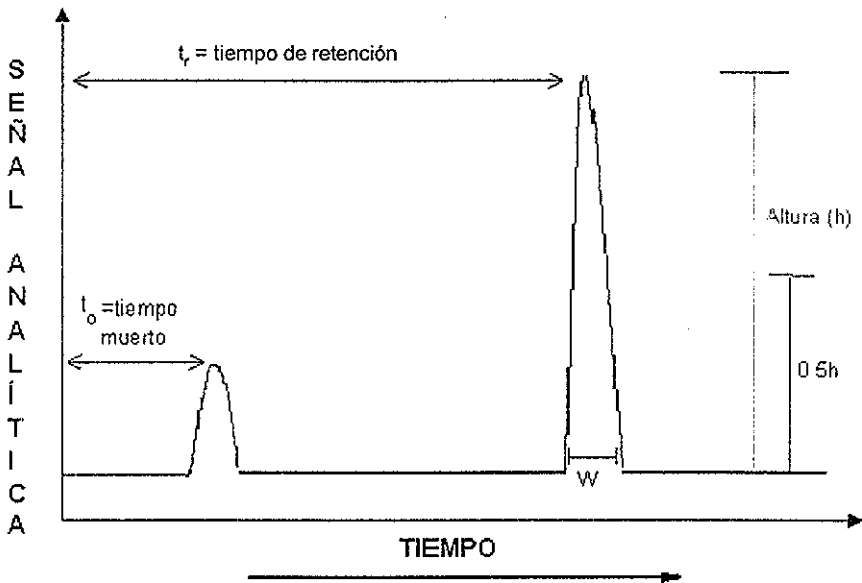


Figura 1.4 Cromatograma usado para calcular el factor de capacidad

### 1.5.2 Selectividad

Mide las diferencias relativas entre la interacción de dos solutos con la fase estacionaria. Se calcula como el tiempo de retención corregido del soluto más retenido entre el menos retenido (ecuación 1.2)

$$\alpha = \frac{k'_{2}}{k'_{1}} = \frac{t'_{r,2}}{t'_{r,1}} \geq 1 \quad (1.2)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Esta relación únicamente indica que hay una mayor afinidad del compuesto dos por la afinidad pero no determina que tan separados se encuentran los picos (figura 1.5)

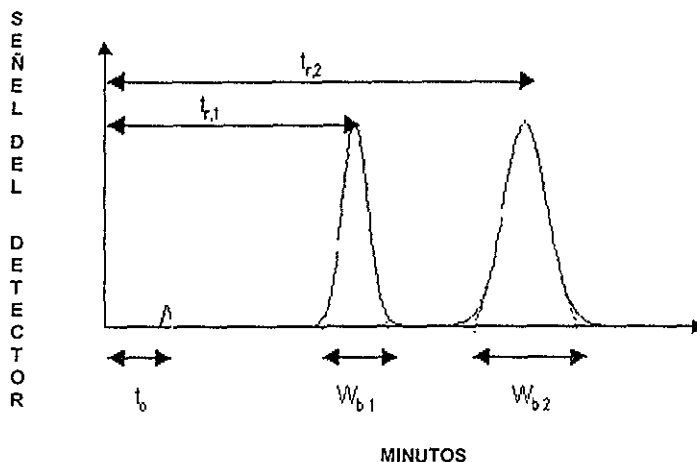


Figura 1.5. Cromatograma usado para calcular la selectividad

### 1.5.3. Resolución.

Es la medida cuantitativa del grado de separación entre dos solutos (ecuación 1.3):

$$R_s = \frac{2(t_{r,2} - t_{r,1})}{(W_{b,2} + W_{b,1})} \quad (1.3)$$

Donde los tiempos de retención y los anchos se expresan en las mismas unidades. La resolución mínima aceptable en mezclas sencillas es de 1.0 (ver figura 1.6), una resolución de 1.5 representa una separación al 95%.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



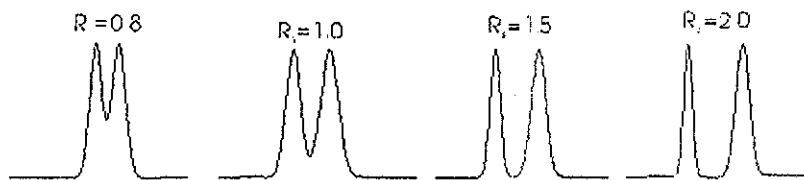


Figura 1.6 Ejemplos de resolución entre dos picos cromatográficos.

En la cromatografía lo importantes es la resolución, la ecuación más utilizada para determinar este parámetro es la siguiente (ecuación 1.4):

$$R_s = \frac{LH}{4} \left[ \frac{k'}{1+k'} \right] \left[ \frac{\alpha-1}{\alpha} \right] \quad (1.4)$$

la cual se conoce con el nombre de ecuación maestra. De la cual se pueden obtener tres conclusiones importantes:

1. A mayor retención ( $K_R$ ) mayor resolución (figura 1.7), pero la curva es asintótica. Para tener buenas separaciones se necesita un factor de capacidad  $K_R > 2$ . En mezclas sencillas un  $K_R$  mayor de seis solo aumenta el tiempo de análisis sin mejorar apreciablemente la separación

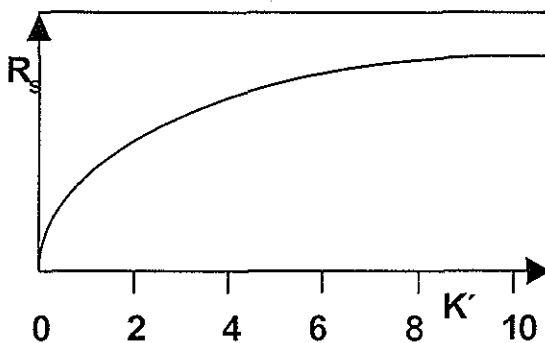


Figura 1.7 Gráfica del factor de capacidad contra la resolución

2. A mayor selectividad mayor resolución (figura 1.8) Nuevamente la gráfica es asintótica, por lo que no se necesitan selectividades muy grandes. Generalmente se trabaja en una zona cercana  $\alpha=1$ , por lo que cualquier aumento en la selectividad mejora sustancialmente la separación.

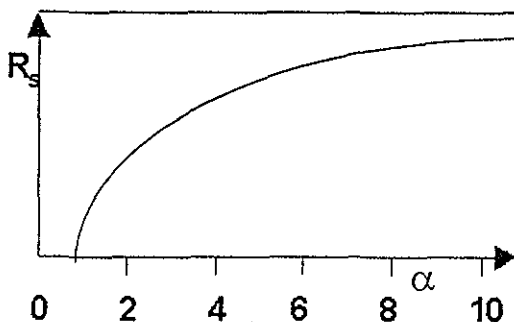


Figura 1.8 Gráfica de selectividad contra resolución

3. Entre mayor sea el número de platos teóricos, se presenta una mejor separación (figura 1.9). La forma de la gráfica ( $\sqrt{N}$ ) indica que se deben de buscar cambios sustanciales (de varios ordenes de magnitud) para que este parámetro sea importante. Por ejemplo si se duplica  $N$ , la resolución únicamente mejora en un 30%. Se debe de buscar mejorar  $N$  con sistemas más eficientes ( $H$  pequeño) y sólo en casos especiales con columnas más largas (análisis más lentos).

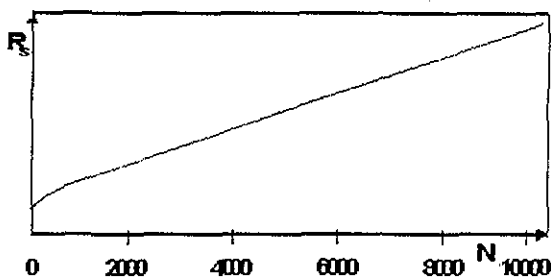


Figura 1.9 Gráfica del número de platos contra la resolución

## 1.6. TEORÍA DEL PROCESO CROMATOGRÁFICO

El proceso cromatográfico aparentemente simple en la práctica, es en realidad una compleja unión de fenómenos tales como: hidrodinámico, cinético, termodinámico, química de superficie y difusión.

Hasta la fecha se han propuesto muchas teorías, que incluyen complejos modelos matemáticos para poder explicar el comportamiento de los solutos en las columnas cromatográficas. Las más estudiadas son: la teoría de los platos teóricos (Martín y Synge), la teoría de cinética (Van Deemter, Zuiderweg, Klinkenberg y Sjennitzen) y la teoría desarrollada de Golay que se utiliza para columnas capilares.

### 1.6.1 Teoría de platos

Según la teoría de platos, una columna cromatográfica está constituida por una serie de platos que contiene una fase estacionaria. Cada plato teórico representa un equilibrio teórico de distribución del soluto entre ambas fases (móvil y estacionaria). El número total de platos teóricos de una columna representa el poder de separación de la columna. Una buena columna tiene un número alto de platos teóricos, el cual se calcula con la ecuación 1.5.

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 = 5.545 \left( \frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 = 2\pi \left( \frac{t_r}{\text{área} \cdot \text{altura}} \right)^2 \quad (1.5)$$

Donde  $t_r$  y  $w_b$  o  $w_{1/2}$  se deben expresar en las mismas unidades, por ser  $N$  adimensional. La altura equivalente a un plato teórico ( $H$ , AEPT, HETP) corresponde a la medida inversa de la eficiencia del sistema. Entre menor sea  $H$  el sistema es más eficiente (se tienen más platos teóricos en la misma longitud de columna). El cual se calcula como:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.6)$$

Despejando N, la ecuación 1.6 queda, como sigue:

$$N = \frac{L}{H} \quad (1.7)$$

Usualmente L y H se expresan en milímetros.

La técnica de platos supone que el volumen de fase estacionaria en cada plato es constante; que el volumen de fase móvil es constante de plato a plato; que en cada plato las dos fases están en equilibrio, y que el valor del coeficiente de distribución es constante e independiente de la concentración del soluto.

### 1.6.2 Teoría cinética

La teoría cinética fue desarrollada por Van Deemter, en la cual se considera que el factor de difusión contribuye al ensanchamiento de bandas en la columna y evita la suposición de un equilibrio instantáneo inherente en la teoría de platos. La forma simplificada de la ecuación de Van Deemter es (ecuación 1.8):

$$H = A + B/v + C \cdot v \quad (1.8)$$

Donde H representa la eficiencia de la columna, v representa la velocidad lineal promedio de la fase móvil, la cual se calcula como  $L / t_0$ . En la ecuación de Van Deemter los términos empíricos **A**, **B** y **C** representan:

- **A** es el efecto multicanal. En sistemas empacados analiza el efecto del tamaño y forma de las partículas y de la densidad de empaqueo
- **B** representa la difusión axial, la que depende de la movilidad de las moléculas en las fases
- **C** representa la resistencia a la transferencia de masa

La velocidad afecta la altura del plato teórico de manera que existe un flujo óptimo en que se obtiene el máximo de eficiencia. En la práctica se trabaja a flujos mayores del óptimo para reducir el tiempo de análisis.

### 1.6.3. Teoría desarrollada.

En columnas capilares no existe el efecto multicanales ( $A=0$ ), por lo que la ecuación de Van Deemter se reduce a:

$$H = B/v + C v \quad (1.9)$$

La fórmula anterior es la forma simplificada de la ecuación de Golay. A diferencia de Van Deemter esta es una ecuación exacta deducida teóricamente y comprobada experimentalmente. El que no existe el efecto multicanal indica que las columnas capilares son inherentemente más eficientes. Además, la restricción al flujo es mucho menor por lo que las columnas pueden ser mucho más largas (10 a 60 m) y por lo tanto con mucho mayor poder de separación.

## **CAPÍTULO 2.**

### **CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.**

Al acoplar a un cromatógrafo de gases un equipo de espectrometría de masas (sistema de detección) crea una combinación de dos poderosas técnicas analíticas. La cromatografía de gases separa los componentes de una mezcla y el espectrómetro de masas proporciona información que ayuda en la identificación estructural de cada componente<sup>4</sup>

#### **2.1 CROMATOGRAFIA DE GASES**

La cromatografía de gases la introdujo James y Martín<sup>3</sup> en 1952. El principio de operación básico de un cromatógrafo de gases involucra la volatilización de la muestra en un bloque de calentamiento, separación de los componentes de la mezcla en una columna especialmente preparada y la detección de cada componente separado. Básicamente, un cromatógrafo de gases está constituido de los siguientes componentes (figura 2.1).

- 1 Un suministro y entrada del gas portador o de arrastre.
- 2 Puerto de inyección.
- 3 Columna localizada en el interior de un horno.
- 4 Detector
- 5 Sistema computarizado para analizar, registrar e imprimir el cromatograma

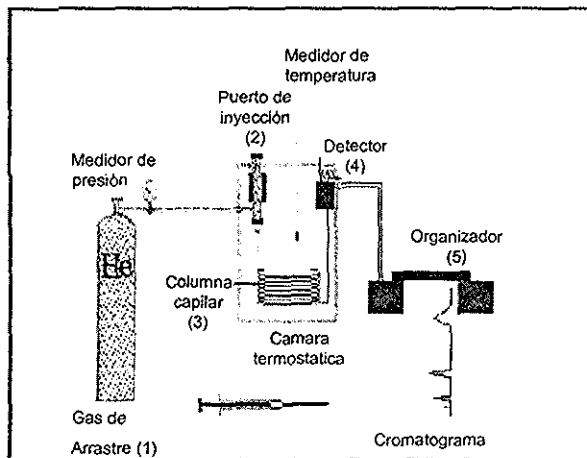


Figura 2.1 Componentes básicos de un cromatógrafo de gases

### 2.1.1 Gas de portador o de arrastre.

Los gases portadores más utilizados en cromatografía de gases con columnas capilares son el nitrógeno, el helio y el hidrógeno. El gas portador cumple básicamente dos propósitos: transportar los componentes de la muestra, y crear una matriz adecuada para el detector. Un gas portador debe reunir las siguientes condiciones:

- Deberá ser inerte para evitar interacciones (tanto con la muestra como con la fase estacionaria)
- Debe ser capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- Fácilmente disponible y puro
- Económico.
- Adecuado al detector a utilizar.

Un parámetro importante es la velocidad lineal del gas de arrastre, la velocidad óptima para el helio es de 30 cm/seg. La velocidad lineal o la ruta de flujo del gas portador es controlada en el frente de la columna (llamado comúnmente presión de cabeza de columna). Los ajustes de la presión dependen del tipo de gas de arrastre, la longitud de la columna, del diámetro de la columna y de la velocidad

lineal o ruta deseada. La velocidad lineal promedio se calcula usando la ecuación 3.1

$$v = \frac{L}{t_0} \quad (3.1)$$

donde:

L = longitud de la columna (cm).

$t_0$  = tiempo de retención de un soluto no retenido (s).

### 2.1.2. Introducción de la muestra

Hay varias maneras de introducir una muestra en los sistemas de cromatografía de gases. Existen cuatro tipos principales de inyectores para columnas capilares.

1. Dividida (Split)
2. No dividida (Splitless)
3. Directo sobre megaboro.
4. En la columna

#### 2.1.2.1. Inyectores por vaporización.

Los modos de inyección split, splitless y megaboro directo, funcionan bajo el mismo principio de vaporizar la muestra. La figura 2.2 muestra un inyector por vaporización genérico.

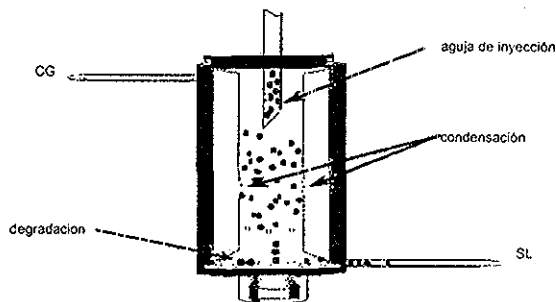


Figura 2.2. Inyector de vaporización



El cuerpo del inyector se encuentra a una temperatura alta entre 200 y 250 °C. La parte superior y el fondo del inyector están usualmente 50 °C más fríos. El septum puede estar a la mitad de la temperatura fijada al inyector, un tubo de vidrio (llamado "liner") se usa para garantizar un ambiente inerte dentro del inyector. El gas portador fluye a través del tubo de vidrio y entra a la columna. Una jeringa se utiliza para penetrar el septum y así la muestra se deposita al interior del inyector. Ya que el inyector se encuentra en la temperatura óptima, la porción volátil de la muestra es vaporizada, la cual se mezcla con el gas portador. En la medida que el gas portador fluye hacia la columna, la muestra es transportada con él hasta la cabeza de la columna. Estos procesos de vaporización y transporte son los responsables de la introducción de la muestra en la columna. Cualquier porción de la muestra que no sea vaporizada permanecerá en el inyector.

### 2.1.3. Columnas

El sistema de columnas cromatográficas constituye el corazón de todo cromatógrafo. Las columnas se clasifican según el propósito del proceso

- Empacadas
  - Analíticas
  - Preparativas
- Capilares
  - W.C.O.T (Wall Coated Open Tubular)
  - S.C.O.T (Support Coated Open Tubular)

En el nivel más básico, una columna capilar está compuesta de dos partes, el tubo y la fase estacionaria (figuras 2.3)

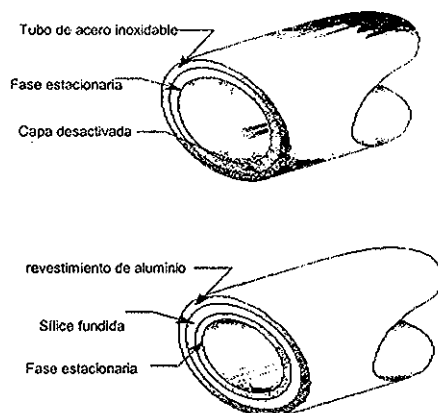


Figura 2 3 Columnas capilares. a) acero inoxidable y b) sílice fundida

La fase estacionaria puede estar constituida por polímeros, líquidos y gomas de alto peso molecular, estables térmicamente. Las fases estacionarias de este tipo más comunes son: polisiloxanos (llamados incorrectamente siliconas) y polietilenglicol. Otras fases estacionarias utilizadas son aquellas que contienen pequeñas partículas porosas, formadas por compuestos poliméricos o zeolitas (alúminas o tamices moleculares). En la actualidad se han incrementado el uso de las fases estacionarias modificadas con ciclodextrinas para realizar separaciones de compuestos quirales.

Los factores que afectan la eficiencia de una columna son:

- Longitud de la columna
- Diámetro externo de la columna (1/4 , 1/8 , 1/12 )
- Tamaño de las partículas de relleno
- Naturaleza de las fases
- Cantidad de fase estacionaria
- Temperatura de la columna
- Velocidad del gas portador
- Cantidad de muestra inyectada
- Enrollado de la columna.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 2.1.4 Detector.

Un detector es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluidas a la salida de la columna cromatográfica, se puede decir, que un detector son los "ojos" del cromatógrafo. En cromatografía un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna. Esta acción se traduce en una señal eléctrica, que posteriormente se amplificará. Finalmente, mediante un registrador o integrador nos permite establecer el momento que salen de la columna los componentes.

Los detectores más usados en cromatografía de gases son:

- Detector de conductividad térmica
- Detector de ionización a la llama.
- Detector de captura electrónica.
- Detector de fotometría a la llama
- Detector de espectrometría de masas.

#### 2.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

En 1913, J.J. Thomson<sup>4</sup> demostró que el neón consiste de diferentes especies atómicas (isótopos), teniendo una masa atómica de 20 y 22 g/mol. Thomson es considerado por ello como el padre de la espectrometría de masas.

Un espectrómetro de masas es un instrumento que mide la relación masa-carga ( $m/z$ ) de un ión en fase gaseosa y proporciona una medida de la abundancia de cada especie iónica. El analizador es la parte esencial de un espectrómetro de masas y de la que depende en mayor grado las características más importantes del sistema, tales como la resolución, sensibilidad, intervalo de masas, capacidad para la medida exacta de masas, posibilidad de estudios cinéticos y de iones metaestables, etc. Los analizadores de masas más comunes son:

- Analizadores magnéticos
- Analizadores cuadrupolares

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Analizadores de tiempo de vuelo
- Analizadores de trampa de iones

### 2.2.1. Fundamento del detector de espectrometría de masas.

El detector se mantiene en vacío, los compuestos son bombardeados con electrones (Electronic Impact, EI), o con moléculas de gas (Chemical Ionization, CI) Los compuestos se fragmentan en iones cargados o en fragmentos característicos. Los iones resultantes son enfocados y acelerados hacia un filtro de masas. El filtro de masas permite que selectivamente todos los iones de una masa específica pasen a través del multiplicador de electrones. Todos los iones de esa masa específica son detectados. El filtro de masa permite que la próxima masa pase excluyendo las otras.

El filtro de masas barre paso a paso a través del intervalo de masas designado varias veces por segundo. El número total de iones se cuentan en cada barrido. La abundancia o el número total de iones por barrido son graficados contra el tiempo para obtener el "cromatograma". En la figura 2.4 se muestra el espectro de masas del *n*-decano el cual se obtiene para cada barrido. Finalmente, se obtiene una gráfica de las diferentes masas de los iones contra su abundancia relativa.

Selectividad: Cualquier compuesto que produzca fragmentos dentro del intervalo de masas seleccionados. Puede ser un intervalo de masas completo (full scan) o solamente aquellos iones seleccionados (Selected Ion Monitoring SIM).

Sensibilidad: 1-10 ng (full scan); 1-10pg (SIM).

Temperatura: 250-300 ° C (línea de transferencia) 150-250 ° C (en la fuente de iones)

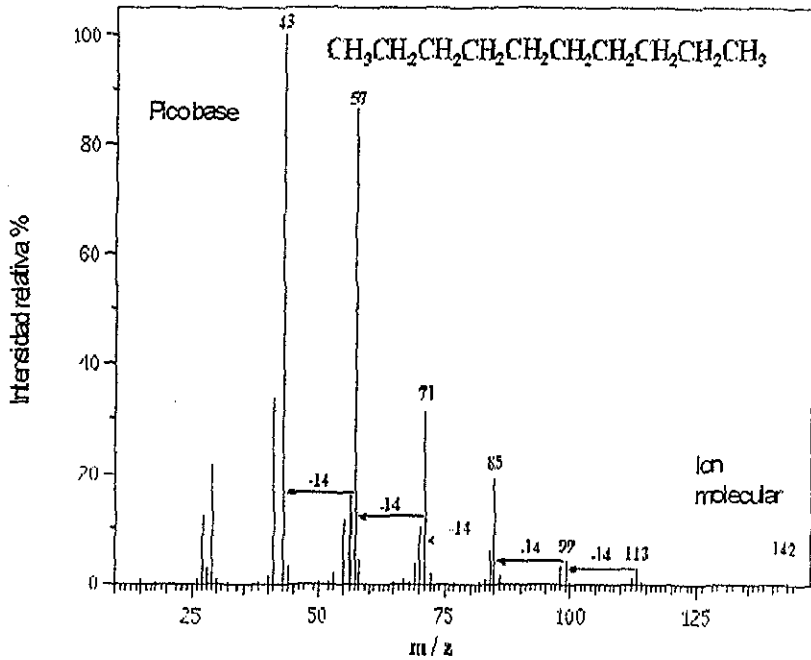


Figura 2 4. Ejemplo del espectro de masas del n-decano

En la figura 2 5 se muestra la fragmentación de una molécula

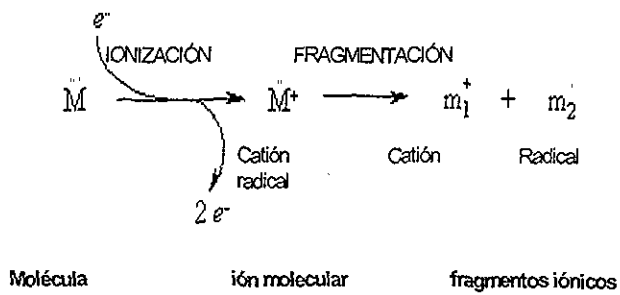


Figura 2 5 Diagrama que muestra la fragmentación de una molécula

donde:

Ion molecular: Es la molécula iónica formada por la pérdida de un electrón

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Pico base: El pico más intenso en el espectro al cual se le asigna el 100 % de la intensidad

M<sup>+</sup>: Símbolo usado para designar al ion molecular

Catión radical: Especies cargadas con un número impar de electrones.

Fragmentos iónicos: A menudo corresponden a carbo cationes.

### CAPÍTULO 3.

## COMPUESTOS AROMÁTICOS QUE CONTIENEN NITRÓGENO EN EL DIESEL.

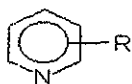
El estudio de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno en el diesel es de gran interés debido a los efectos adversos que provocan en los procesos de refinación del petróleo, los cuales se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Envenenan y disminuyen la estabilidad de los catalizadores por neutralización de sus sitios activos
2. Dificultan la reducción del azufre durante el proceso de desulfuración
3. Imparten color y olor a los productos terminados del petróleo
4. Presentan efectos cancerígenos y mutagénicos en los seres vivos

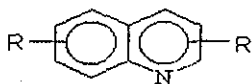
En la literatura<sup>19 20 21 22 24-26</sup> se reporta que básicamente existen en el diesel dos tipos de compuestos que contienen nitrógeno:

1. Básicos
2. Neutros.

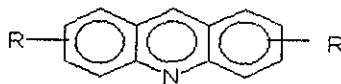
Los compuestos de nitrógeno básico incluyen, principalmente, a las familias de las piridinas, acridinas y quinolinas. Las estructuras de este tipo de compuestos se presentan a continuación.



Piridina



Quinolina



Acridina

Mientras que los compuestos de nitrógeno neutro se encuentran principalmente la familia de los carbazoles e indoles. Las estructuras de este tipo de compuestos se presentan a continuación:





### 3.1.2 Principales contaminantes en el petróleo.

Como bien se sabe el petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos que adicionalmente contiene algunos contaminantes entre los que se pueden citar al azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados. Específicamente el nitrógeno tiene una gran importancia, ya que ocasiona el envenenamiento de los catalizadores empleados en los procesos de refinación del petróleo. De ahí la importancia de este trabajo que tiene como objetivo el conocer el tipo de estructuras moleculares de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno presentes en el diesel, para así, en un futuro próximo poder proponer mecanismos de remoción de estos compuestos del diesel.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL DIESEL

El diesel utilizado en este trabajo se caracterizó en los laboratorios de análisis físicos y químicos, pertenecientes a la Dirección Ejecutiva de Investigación del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Los procedimientos utilizados para la caracterización del diesel no son presentados en este trabajo, debido a lo extenso de los mismos y a que no esta dentro de los objetivos de esta investigación. Sin embargo, si anotamos las referencias de los métodos *ASTM* donde se pueden consultar las condiciones experimentales bajo las cuales fueron realizadas estas pruebas. Los resultados del análisis del diesel se muestran en las tablas 3.1 y 3.2

Tabla 3.1 Intervalo de destilación<sup>6</sup> del diesel. Se utiliza la norma *ASTM D-86*

| PRUEBA                            | RESULTADO | ESPECIFICACIÓN PARA EL PEMEX-DIESEL |
|-----------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| Temp. inicial de ebullición (° C) | 179       | 275 máxima                          |
| Temp. final de ebullición (° C)   | 366.3     | 375 máxima                          |
| %residuo (mL)                     | 1         |                                     |
| %recuperado (% vol)               | 98.4      |                                     |
| %perdido (mL)                     | 0.6       |                                     |

Tabla 3 2 Propiedades físicas y químicas del diesel<sup>7-17</sup>

| PRUEBA                                | NORMA       | RESULTADO | ESPECIFICACION PARA PEMEX-DIESEL |
|---------------------------------------|-------------|-----------|----------------------------------|
| Peso específico 20/4° C               | ASTM D-4052 | 0 842     | REPORTAR                         |
| Viscosidad cinemática a 40 ° C (cSt)  | ASTM D-445  | 3 04      | 1 9/4 1                          |
| Viscosidad cinemática a 100 ° C (cSt) | ASTM D-445  | 1 22      | 1 9/4 1                          |
| Temperatura de inflamación (° C)      | ASTM D-93   | 68        | 45 Mínimo                        |
| Temperatura de escurrimiento (° C)    | ASTM D-97   | -9        | 0 ° C Máximo                     |
| Corrosión al cobre 3hrs. A 50 ° C     | ASTM D-130  | 1a        | STD. 1 Máximo                    |
| Índice de cetano                      | ASTM D-976  | 51        | 48 Mínimo                        |
| Azufre (% en peso)                    | ASTM D-4294 | 1 086     | 0 05 Máximo                      |
| Cenizas (% en peso)                   | ASTM D-482  | 0 0006    | 0 01                             |
| Nitrógeno Total (mg/kg)               | ASTM D-4629 | 260       | Máximo                           |
| Nitrógeno básico (mg/Kg)              | UOP 313-70  | 93        | *                                |
| Insolubles en pentano (% en peso)     | ASTM D-2007 | 0 02      | *                                |
| Saturados (% en volumen)              | ASTM D-1319 | 68 3      | *                                |
| Aromáticos (% en volumen)             | ASTM D-1319 | 29 9      | 30 Máximo                        |
| Olefinas                              | ASTM D-1319 | 1 8       | *                                |

\* No tienen especificación.

De acuerdo a los información de las tablas anteriores el diesel analizado corresponde a un PEMEX-DIESEL obtenido a partir de la refinería de Tula Hidalgo, con un contenido de nitrógeno total de 260 ppm, y un intervalo de ebullición de 179-366 °C. Otras propiedades importantes para esta investigación son el contenido de aromáticos, de azufre y la cantidad de asfaltenos (insolubles en pentano) que están presentes en el diesel.

## CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.

### 4.1. MATERIALES.

La muestra de diesel fue proporcionada por Petróleos Mexicanos y comprende a un típico PEMEX-DIESEL como ya se menciona (tablas 3.1 y 3.2). Los estándares de quinolina, indol, carbazole, piridina, anilinas y homólogos de estos fueron adquiridos de la compañía Química Aldrich y tienen una pureza mayor al 98 %. Los solventes utilizados son grado HPLC.

### 4.2. REACTIVOS

- Acetato de sodio anhidro (T.J. Baker, Pureza 99.3 %)
- Ácido clorhídrico (T.J. Baker, Pureza 37.9 %)
- Hidróxido de sodio (T.J. Baker, Pureza 100 %)
- Lana de Vidrio (Marca Pyrex)
- Solución de metilato de sodio. La cual se prepara a partir de metóxido de sodio (Aldrich, Pureza 95 %) en metanol (Aldrich grado HPLC)
- Silica gel malla 60 con tamaño de partícula de 0.063 a 0.200 mm (Merck Pureza 100 %).
- Sulfato de sodio anhidro (Fermont, Pureza 99.9 %)

### 4.3. EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO BÁSICO

El procedimiento utilizado en este trabajo para la extracción de los compuestos de nitrógeno básico del diesel se basó en lo reportado en la literatura<sup>20-22, 24, 25, 28</sup>. Siendo el artículo Brasileño publicado por John Mao et al (Journal of Chromatography A, 1994) en el que principalmente nos basamos. El cual utilizan un diesel con un intervalo de destilación de 200-400 °C y un contenido de nitrógeno total de 700 ppm, es decir que utilizaron un corte un poco más pesado que el analizado en este trabajo (tablas 3.1 y 3.2). El procedimiento descrito en este artículo no se siguió al pie de la letra porque se presentaron dificultades experimentales en el momento de llevar a cabo la extracción de los compuestos

de nitrógeno básico. Por ejemplo, se cita que el pH, debe de ajustarse a 12-13 con sosa después de la extracción ácida con el fin de volver a formar los compuestos básicos; sin embargo, al llegar a ese pH la solución se satura (exceso de NaOH) por lo que nosotros decidimos ajustar el pH entre 8-9 y de esta manera no se formaba ningún precipitado y los compuestos básicos también se forman. Por lo que el procedimiento para la extracción de los compuestos de nitrógeno básico del diesel es el siguiente:

Aproximadamente 250 mL de diesel se diluyó en 250 mL de *n*-hexano (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). La solución se extrajo tres veces con 200 mL de ácido clorhídrico (HCl) 6N. Los extractos acuosos ácidos se combinaron y lavaron con 200 mL de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) seguido por tres porciones de 200 mL de *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. El pH del extracto acuoso se ajusta entre 8-9 con adición de sosa en un baño de hielo. Los compuestos básicos formados se recuperaron con tres porciones de 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

El extracto de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se lava dos veces con 300 mL de agua, el extracto CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se pasa sobre sulfato de sodio anhidro y el solvente se elimina en rotavapor. El residuo se seca con nitrógeno durante 30 minutos, se obtuvo 0.7g. La muestra fue etiquetada como fracción básica (FB). Esta fracción se disuelve en acetonitrilo y se analiza por HPLC-UV y CG-MS.

#### 4.4. FRACCIONAMIENTO DE LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO NEUTROS<sup>22 24 26 27</sup>

El procedimiento de extracción de los compuestos de nitrógeno neutros se basó en un artículo publicado por I. Merdrignac et al (Energy & Fuels, 1998) y cabe decir que este procedimiento se siguió al pie de la letra. A continuación se describe dicho procedimiento.

Se colocan 10 g del diesel sobre una columna empacada con 100 g de sílice gel malla 60 (0.063-0.200 mm) eluyendo primeramente con 300 mL de *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, posteriormente con 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por último con 300 mL de metanol.

(MeOH). Las tres fracciones se concentraron en un rotavapor y se expusieron sobre atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de estos compuestos. Las fracciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y MeOH se disuelven con 25 mL de *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> y se extraen con 50 mL de una solución de metilato de sodio 1 M en MeOH. El extracto de MeOH se le adicionan tres porciones de agua de 30 mL cada una y se evapora a sequedad. Los compuestos nitrogenados se extraen con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e identifican como fracción neutra FN3 y FN4.

Se toma una porción de las fracciones FN3 y FN4 y se disuelven en MeOH para analizarse por HPLC-UV y CG-MS.

#### 4.5. CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN HPLC.

El equipo de HPLC utilizado es marca DIONEX modelo DX-500 que incluye, una bomba GP-40, un detector de UV AD-20 a una longitud de onda de 254 nm, una columna Omnipac PCX-500 provista de su guarda Omnipac PCX-500, ambas están constituidas por el copolímero de etilvinilbenceno-divinilbenceno. La separación se lleva a cabo utilizando fase inversa empleando un gradiente de elución de 1 mL/min. El solvente de elución A es acetato de sodio 500 mM, B es acetato de sodio 1000 mM, C es acetonitrilo-agua 95:5 y D es acetonitrilo-agua 5:95 respectivamente. En la tabla 4.1 se muestra el programa de gradiente utilizado.

Tabla 4.1 Programa de gradiente

| Tiempo (min) | Flujo (mL/min) | % A | %B | %C | %D |
|--------------|----------------|-----|----|----|----|
| init         | 1.0            | 5   | 10 | 35 | 50 |
| 0            | 1.0            | 5   | 10 | 35 | 50 |
| 5            | 1.0            | 5   | 5  | 40 | 50 |
| 10           | 1.0            | 5   | 5  | 55 | 35 |
| 125          | 1.0            | 5   | 0  | 80 | 10 |
| 130          | 1.0            | 5   | 10 | 35 | 50 |

#### 4.6 CROMATOGRAFÍA DE GASES (CG)

El análisis por CG-MS se lleva a cabo usando un cromatógrafo de gases modelo HP-6890 acoplado a un espectrómetro de masas modelo HP-5973 (MSD)

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Columna capilar HP 19091J-313  
MP-5 (5% fenil-metilsiloxano)  
(30.0 m x 320  $\mu$ m x 0.10  $\mu$ m nominal)
- Gas de arrastre: Helio
- Tipo de ionización: Ionización Química
- Programa de temperatura: 50-270 °C
- Tiempo de análisis: 54 minutos

Las condiciones experimentales óptimas bajo las cuales se llevo a cabo la separación no es posible presentarlas, debido a que es información confidencial del IMP

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1 DESARROLLO DEL MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS DE NITRÓGENO POR HPLC.

Cuando se inicio esta investigación se partió de una nota de aplicación de DIONEX, la cual describe la separación de 17 compuestos aromáticos que contienen nitrógeno utilizando una columna Omnipac PCX-500 con gradiente de elución de 1 mL/min. Lo que no decía esta nota de aplicación era en que tipo de muestras se podrían encontrar estos compuestos por lo que en un principio se decidió tratar de identificarlos en la gasolina, dado que los compuestos nitrogenados afectan de manera adversa los procesos de arreglo molecular (coquización, desintegración, polimerización y alcalinización) resultando ser venenos para los catalizadores de estos procesos o para otros procesos subsecuentes. Además el manejo de los compuestos de nitrógeno en sistemas de reacción genera sales de fácil condensación en presencia de agentes clorados provocando problemas operativos y de calidad. De ahí la importancia de este estudio, así que se comenzó a montar el método descrito en la nota de aplicación y se adquirieron los 17 estándares antes mencionados. Las condiciones experimentales de la nota de aplicación son las siguientes:

|                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| □ Volumen de muestra (loop) | 25 $\mu$ L                   |
| □ Columna                   | Omnipac PCX-500              |
| □ Eluentes:                 |                              |
| A                           | 500 mM de Acetato de sodio   |
| B                           | 1000 mM de Acetato de sodio  |
| C                           | 95 % ACN/5% agua desionizada |
| D                           | 5% ACN/95% agua desionizada  |
| □ Velocidad de flujo        | 1 mL/min                     |
| □ Detección                 | UV a 254 nm                  |

Programa de gradiente utilizado en la nota de aplicación de DIONEX

| Tiempo (min) | Flujo (mL/min) | % A | % B | % C | % D |
|--------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
| 0 0          | 1 0            | 10  | 10  | 30  | 50  |
| 0 1          | 1 0            | 10  | 10  | 30  | 50  |
| 0 2          | 1 0            | 10  | 10  | 30  | 50  |
| 4 0          | 1 0            | 10  | 5   | 45  | 0   |
| 7 0          | 1 0            | 10  | 0   | 90  | 0   |
| 11 0         | 1 0            | 10  | 0   | 90  | 0   |
| 11 1         | 1 0            | 10  | 10  | 30  | 50  |

A continuación se presenta el cromatograma provisto en la nota de aplicación así como la lista de los 17 estándares identificados (figura 5 1)

- 1 Ácido orótico
- 2 4-Hidroxibencilamina
- 3 Luminol impuro
- 4 Luminol
- 5 Piridina
- 6 Ácido p-aminobenzoico
- 7 2 2-Bipiridina
- 8 p-fenilenediamina
- 9 Naptilamina
- 10 Ácido nitrobenzoico
- 11 Tribencilamina
- 12 p-nitroanilina
- 13 2 4-Dinitroanilina
- 14 Dibencilamina
- 15 N-metil-N-nitroanilina
- 16 4-Cloro-2-nitroanilina
- 17 2 6-dicloro-4-nitroanilina

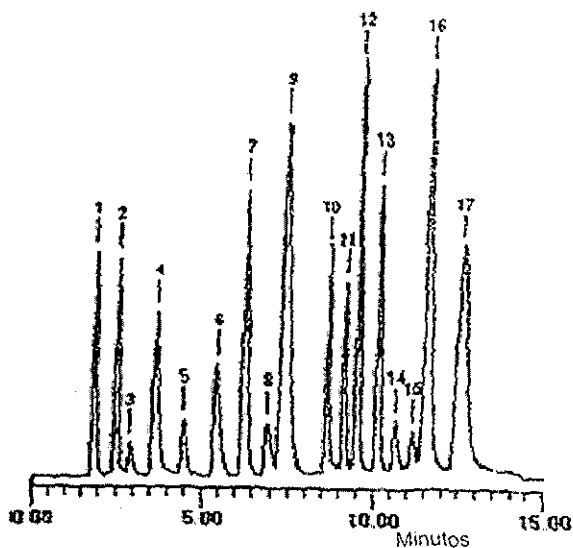


Figura 5 1 Compuestos aromáticos que contienen nitrógeno

Y ahora se presenta el cromatograma obtenido experimentalmente bajo las condiciones descritas en la nota de aplicación (figura 5 2).

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



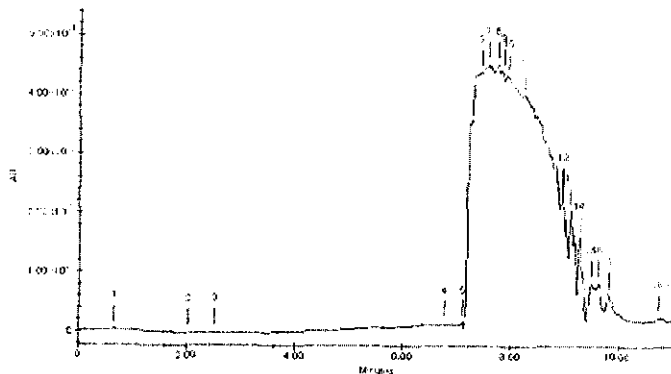


Figura 5.2 Cromatograma obtenido bajo las condiciones descritas en la nota de aplicación de DIONEX.

En la figura 5.2 se observa que el gradiente de la nota de aplicación esta mal diseñado debido a que hay cambios muy bruscos en la composición del eluyente, sobre todo el que se manifiesta entre 7 y 10 minutos. Por lo que se comenzó a diseñar un nuevo gradiente y a buscar las condiciones cromatográficas óptimas para este análisis. Entre los parámetros que se variaron son los siguientes:

1. Velocidad de flujo
2. Disolvente
3. Gradiente

□ Velocidad de flujo:

En un principio se comenzó a operar el método a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min debido a que si se aumentaba el flujo, la presión de la bomba GP-40 se disparaba pero conforme fue avanzando la investigación se fue aumentando gradualmente la velocidad de flujo hasta alcanzar un caudal de 1.0 mL/min.

□ Disolvente

Se probaron varios disolventes entre los que se encuentra al metanol, cloroformo, acetato de etilo, acetonitrilo y al alcohol isopropilico con el fin de ver cual de ellos

era el más adecuado para disolver tanto a los estándares como a las fracciones de nitrógeno (básico y neutro) y además que no causara interferencia al ser inyectados en el HPLC. Se encontró que los mejores disolventes son el acetonitrilo y el metanol.

□ Gradiente

A continuación se presentan la primera serie de gradientes que se diseñaron y posteriormente se muestran dos cromatogramas donde se observa como se fue optimizando la separación tanto de la mezcla de estándares como de las fracciones básicas y neutras

Tabla 5 1 Lista de los primeros gradientes diseñados

| Nº de gradiente   | Tiempo (min) | Flujo (mL/min) | % A | % B | % C | % D |
|-------------------|--------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Primer gradiente  | INIT         | 0.5            | 10  | 10  | 40  | 40  |
|                   | 0 0          | 0.5            | 10  | 10  | 40  | 40  |
|                   | 4 0          | 0.5            | 10  | 10  | 57  | 23  |
|                   | 10 0         | 0.5            | 10  | 0   | 80  | 10  |
|                   | 10 1         | 0.5            | 10  | 10  | 40  | 40  |
|                   | 15 0         | 0.5            | 10  | 10  | 40  | 40  |
| Segundo Gradiente | INIT         | 0.7            | 15  | 10  | 20  | 55  |
|                   | 0 0          | 0.7            | 15  | 10  | 20  | 55  |
|                   | 3 0          | 0.7            | 15  | 10  | 30  | 45  |
|                   | 6 0          | 0.7            | 15  | 0   | 70  | 15  |
|                   | 9 0          | 0.7            | 15  | 0   | 70  | 15  |
|                   | 15 0         | 0.7            | 15  | 0   | 30  | 45  |
|                   | 20 0         | 0.7            | 15  | 10  | 20  | 55  |
| Tercer Gradiente  | INIT         | 0.7            | 10  | 10  | 50  | 30  |
|                   | 0 0          | 0.7            | 10  | 10  | 50  | 30  |
|                   | 4 0          | 0.7            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|                   | 15 0         | 0.7            | 10  | 0   | 90  | 0   |
|                   | 15 1         | 0.7            | 10  | 10  | 50  | 30  |
|                   | 30 0         | 0.7            | 10  | 10  | 50  | 30  |
| Cuarto Gradiente  | INIT         | 1.0            | 0   | 10  | 57  | 33  |
|                   | 0 0          | 1.0            | 0   | 10  | 57  | 33  |
|                   | 3 0          | 1.0            | 0   | 10  | 57  | 33  |
|                   | 60 0         | 1.0            | 0   | 10  | 90  | 0   |
|                   | 30 1         | 1.0            | 0   | 10  | 57  | 33  |
|                   | 63 1         | 1.0            | 0   | 10  | 57  | 33  |

En seguida presentamos dos cromatogramas, el primero de ellos (figura 5.3) es de la fracción básica utilizando el tercer gradiente y el segundo (figura 5.4) es una mezcla de 13 estándares empleando el cuarto gradiente.

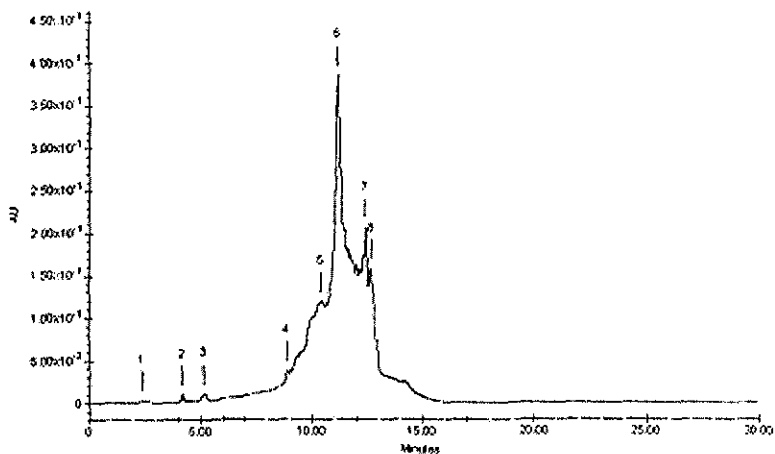


Figura 5.3 Cromatograma de la fracción básica

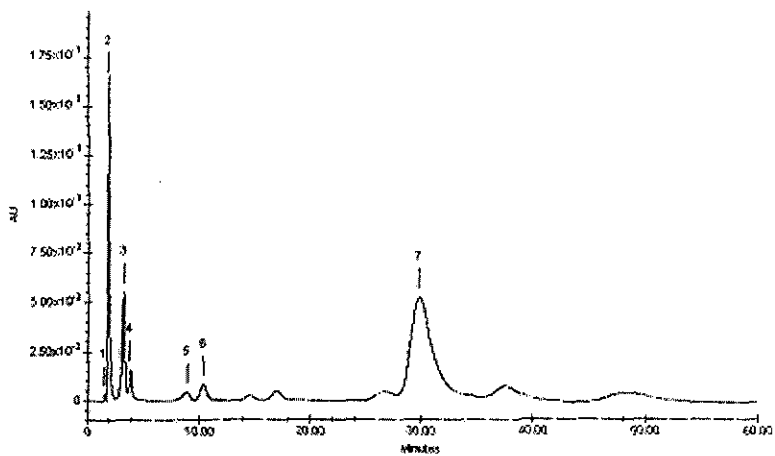


Figura 5.4. Cromatograma de una mezcla de 13 estándares empleando el cuarto gradiente

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como se puede observar en la tabla 5.1 el tiempo de análisis fue aumentando conforme avanzaba la investigación y los cromatogramas de las figuras 5.3 y 5.4 muestran una pobre resolución de picos tanto en la fracción básica como en la mezcla de estándares.

En este punto de la investigación nos dimos cuenta hacia donde íbamos a enfocar realmente este estudio, por lo que la investigación tomó otro giro, es decir, ahora se pretendía identificar a los compuestos de nitrógeno tanto básicos como neutros presentes no en la gasolina sino en el diesel y no solo a los 17 compuestos descritos en la nota de aplicación de DIONEX. Después de haber consultado en la literatura <sup>18-29</sup> el tipo de compuestos que están presentes en los destilados del petróleo (gasolina, diesel, entre otros) mencionados anteriormente en el capítulo 3, se tuvieron que adquirir nuevos estándares, los cuales se mencionan a continuación: Quinolina, Acridina, Indol, Carbazol, Pirrol y algunos homólogos de estos.

La razón de cambiar de gasolina a diesel es porque la gasolina es un corte más ligero que el diesel y por lo tanto el contenido de nitrógeno total es menor (alrededor de 90 ppm de nitrógeno) y por consiguiente se dificulta aun más la extracción de los compuestos de nitrógeno básicos y neutros que en el caso del diesel. De esta manera se continuó buscando un gradiente óptimo, para el análisis de los compuestos de nitrógeno. A continuación se presenta una tabla de la segunda serie de gradientes diseñados hasta llegar al mencionado en la sección 4.5.

Tabla 5.2 Segunda serie de gradientes diseñados.

| Nº de gradiente  | Tiempo (min) | Flujo (mL/min) | % A | % B | % C | % D |
|--|--------------|----------------|-----|-----|-----|-----|
| Quinto Gradiente                                       | INIT         | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 0 0          | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 3 0          | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 30 0         | 1.0            | 0   | 10  | 80  | 10  |
|  | 60 0         | 1.0            | 0   | 10  | 80  | 10  |
|  | 60 1         | 1.0            | 0   | 10  | 70  | 20  |
|  | 63 1         | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
| Sexto Gradiente  | INIT         | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 0.0          | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 30 0         | 1.0            | 10  | 10  | 70  | 10  |
|  | 60 0         | 1.0            | 10  | 10  | 80  | 0   |
|  | 90 0         | 1.0            | 10  | 0   | 80  | 10  |
|  | 110 0        | 1.0            | 10  | 10  | 70  | 10  |
|  | 120 0        | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
|  | 125.0        | 1.0            | 10  | 10  | 60  | 20  |
| Séptimo Gradiente                                      | INIT         | 1.0            | 5   | 5   | 20  | 70  |
|  | 0 0          | 1.0            | 5   | 5   | 20  | 70  |
|  | 5 0          | 1.0            | 5   | 5   | 20  | 70  |
|  | 40 0         | 1.0            | 10  | 0   | 70  | 20  |
|  | 60 0         | 1.0            | 10  | 0   | 90  | 0   |
|  | 90 0         | 1.0            | 10  | 0   | 80  | 10  |
|  | 120 0        | 1.0            | 10  | 10  | 70  | 10  |
|  | 125 0        | 1.0            | 5   | 5   | 35  | 55  |
| Octavo Gradiente                                       | INIT         | 1.0            | 5   | 10  | 35  | 50  |
|  | 0 0          | 1.0            | 5   | 10  | 35  | 50  |
|  | 5 0          | 1.0            | 5   | 5   | 40  | 50  |
|  | 10 0         | 1.0            | 10  | 10  | 55  | 25  |
|  | 60 0         | 1.0            | 10  | 0   | 80  | 10  |
|  | 125 0        | 1.0            | 5   | 10  | 40  | 45  |
|  | 130 0        | 1.0            | 5   | 10  | 40  | 45  |
| Noveno Gradiente<br>(es el mismo de la sección<br>4.5) | INIT         | 1.0            | 5   | 10  | 35  | 50  |
|  | 0 0          | 1.0            | 5   | 10  | 35  | 50  |
|  | 5 0          | 1.0            | 5   | 5   | 40  | 50  |
|  | 10 0         | 1.0            | 5   | 5   | 55  | 35  |
|  | 125 0        | 1.0            | 5   | 0   | 80  | 10  |
|  | 130 0        | 1.0            | 5   | 10  | 35  | 50  |

A continuación presentamos un cromatograma de la mezcla de 13 estándares, así como la lista de los estándares con sus respectivos tiempos de retención.

| Estándares           | t <sub>r</sub> / min | Estándares            | t <sub>r</sub> / min. |
|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 Dibenzilamina      | 1.87                 | 8 Indol               | 35.38                 |
| 2 4-hidroxiquinolina | 3.27                 | 9 Carbazol            | 43.78                 |
| 3 Piridina           | 4.25                 | 10 9-Metilacridina    | 52.20                 |
| 4 4-Nitroanilina     | 14.48                | 11 Metilindol         | 60.67                 |
| 5 Quinolina          | 15.68                | 12 7 8-Benzoquinolina | 63.92                 |
| 6 Isoquinolina       | 21.45                | 13 9-Metilcarbazol    | 73.72                 |
| 7 3-Metilquinolina   | 29.73                |                       |                       |

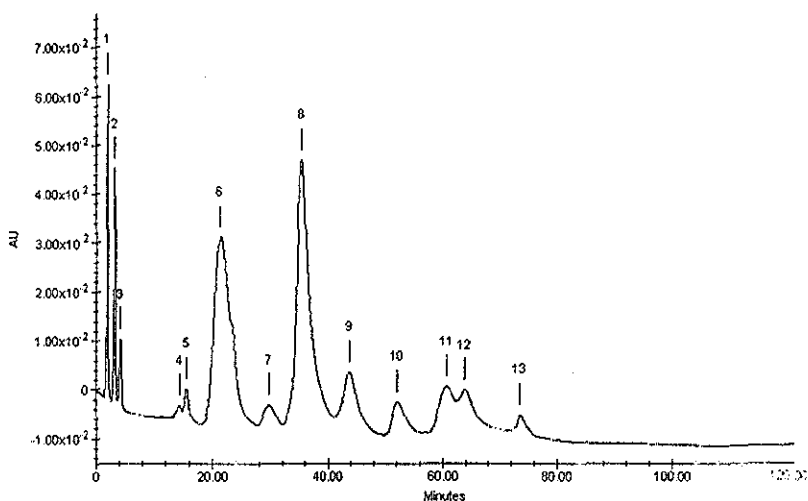


Figura 5.5 Cromatograma de una mezcla de 13 estándares bajo las condiciones descritas en la sección 4.5

La figura 5.5 muestra la separación de una mezcla de 13 estándares de nitrógeno tanto básicos como neutros y la importancia de este cromatograma radica en que se logra separar no solo los estándares básicos de los neutros sino también homólogos de la misma familia, por ejemplo se separa la quinolina de la isoquinolina y de la 3-metilquinolina.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5.2 TIEMPOS DE RETENCIÓN DE LOS ESTÁNDARES DE NITRÓGENO BÁSICOS Y NEUTROS POR HPLC

A continuación se presenta una tabla de los tiempos de retención de los estándares de nitrógeno básicos y neutros determinados experimentalmente bajo las condiciones descritas en la sección 4.5.

Tabla 5.3 Tiempos de retención de los estándares de nitrógeno básicos y neutros por HPLC

| No Estándar | NOMBRE                   | TIPO DE ESTANDAR | t <sub>r</sub> (min) |
|-------------|--------------------------|------------------|----------------------|
| 1           | Dibenzilamina            | Básico           | 1.87                 |
| 2           | Tribenzilamina           | Básico           | 1.97                 |
| 3           | Acido 4-aminobenzoico    | Básico           | 1.98                 |
| 4           | p-Fenilnadiamina         | Básico           | 2.55                 |
| 5           | 4-hidroxiquinolina       | Básico           | 3.27                 |
| 6           | Piridina                 | Básico           | 4.25                 |
| 7           | 4-Nitroanilina           | Básico           | 14.48                |
| 8           | Bipiridina               | Básico           | 14.82                |
| 9           | 2,4-Dinitroanilina       | Básico           | 20.09                |
| 10          | Quinolina                | Básico           | 15.68                |
| 11          | 4-Cloro-2-dinitroanilina | Básico           | 21.18                |
| 12          | Isoquinolina             | Básico           | 21.45                |
| 13          | Naptilamina              | Básico           | 22.10                |
| 14          | 2,6-dicloro-anilina      | Básico           | 26.32                |
| 15          | 3-Metilquinolina         | Básico           | 29.73                |
| 16          | Acridina                 | Básico           | 30.42                |
| 17          | 9-Metilacridina          | Básico           | 52.20                |
| 18          | 7,8-Benzoquinolina       | Básico           | 63.92                |
| 19          | Indol                    | Neutro           | 35.38                |
| 20          | Metilindol               | Neutro           | 60.67                |
| 21          | Carbazol                 | Neutro           | 43.78                |
| 22          | 9-Metilcarbazol          | Neutro           | 73.72                |
| 23          | Pirrol                   |                  | n r                  |
| 24          | Metilpirrol              |                  | n r                  |

n r estándar no retenido en la columna

## 5.3. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN BÁSICA POR HPLC-UV

El método de extracción líquido-líquido empleado para la extracción de compuestos de nitrógeno básico (sección 4.3) se basa en un principio simple la

afinidad de los compuestos básicos (base de Lewis) con un ácido de Lewis (HCl) Posteriormente el extracto ácido se lava con  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  para eliminar a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos saturados que pudieron haber quedado después de la extracción líquido-líquido Al extracto acuoso se le adiciona sosa hasta un pH básico para volver a formar los compuestos básicos y así ser extraídos con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Y por último el solvente se elimina por evaporación rotatoria a presión reducida y la fracción obtenida es expuesta sobre un baño de nitrógeno durante 30 minutos para evitar la oxidación de estos compuestos.

Después de haber obtenido la FB esta fue inyectada en el HPLC-UV así como también en el CG-MS bajo las condiciones descritas en las secciones 4 5 y 4 6 respectivamente. El cromatograma de la FB se presentan en la figura 5 6 así como también sus tiempos de retención ( $t_r$ )

| Nº de pico | $t_r$ / (min) | Nº de pico | $t_r$ / (min) | Nº de pico | $t_r$ / (min) | Nº de pico | $t_r$ / (min) |
|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| 1          | 1 72          | 11         | 11 72         | 21         | 19 87         | 31         | 42 28         |
| 2          | 3 15          | 12         | 12 57         | 22         | 21 25         | 32         | 47 18         |
| 3          | 3 95          | 13         | 13 57         | 23         | 23 20         | 33         | 49 28         |
| 4          | 4 40          | 14         | 13 82         | 24         | 24 78         | 34         | 53 03         |
| 5          | 6 07          | 15         | 13 93         | 25         | 27 62         | 35         | 55 72         |
| 6          | 7 40          | 16         | 14 12         | 26         | 29 90         | 36         | 61 20         |
| 7          | 8 08          | 17         | 15 77         | 27         | 31 27         | 37         | 62 57         |
| 8          | 8 72          | 18         | 16 75         | 28         | 34 67         | 38         | 65 57         |
| 9          | 9 78          | 19         | 17 57         | 29         | 37 32         | 39         | 70 20         |
| 10         | 10 47         | 20         | 18 78         | 30         | 40 12         | 40         | 79 20         |

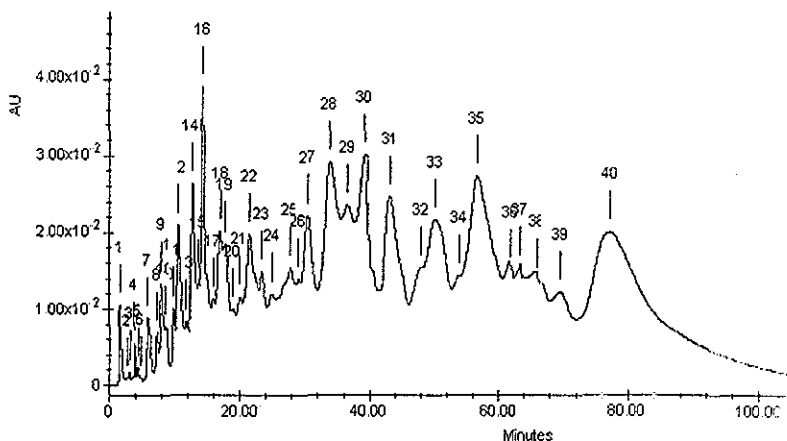


Figura 5 6 Cromatograma de la fracción básica

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Los tiempos de retención de los estándares básicos se presentaron en la tabla 5.3 (estándar del 1 al 18) los cuales se comparan con los tiempos de retención obtenidos en el cromatograma de la fracción básica (figura 5.6), dando como resultado que ningún tiempo de retención de los estándares coincide con los de la fracción básica; se piensa que posiblemente el tipo de compuestos presentes en la fracción básica no correspondan exactamente a los estándares seleccionados sino a homólogos de estos. Lo anterior fue comprobado por la adición de estándares a la fracción básica. En la figura 5.7 se presenta el cromatograma de la fracción básica más el estándar de acridina y de la 9-metilacridina.

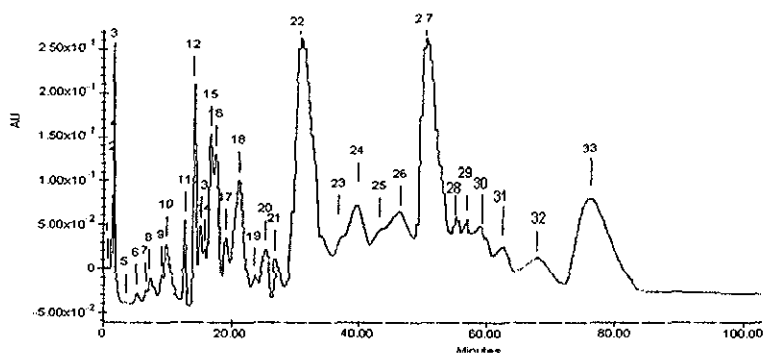


Figura 5.7 Cromatograma de la fracción básica más el estándar de Acridina (pico 22) y del 9-metilacridina (pico 27).

Por lo tanto, podemos decir que las piridinas se encuentran entre 4.2 y 14.8 minutos, mientras que las acridinas están entre 30.4 y 52.2 minutos y por último las quinolinas se encuentran entre 15.7 y 63.9 minutos.

Sin embargo, no se puede descartar la presencia de otros tipos de compuestos, como algunos de azufre por ejemplo, dada la gran cantidad de compuestos que están presentes en el diesel.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 5.4 ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN BÁSICA POR CG-MS

Al principio de este estudio no se tenía planeado analizar las fracciones de nitrógeno (básicas y neutras) por cromatografía de gases pero afortunadamente se dio la oportunidad de hacerlo, así que se monto un método para el análisis de dichas fracciones descrito anteriormente en la sección 4.6

Por lo tanto, la fracción básica fue inyectada en el cromatografo de gases bajo las condiciones descritas en la sección 4.6. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.8

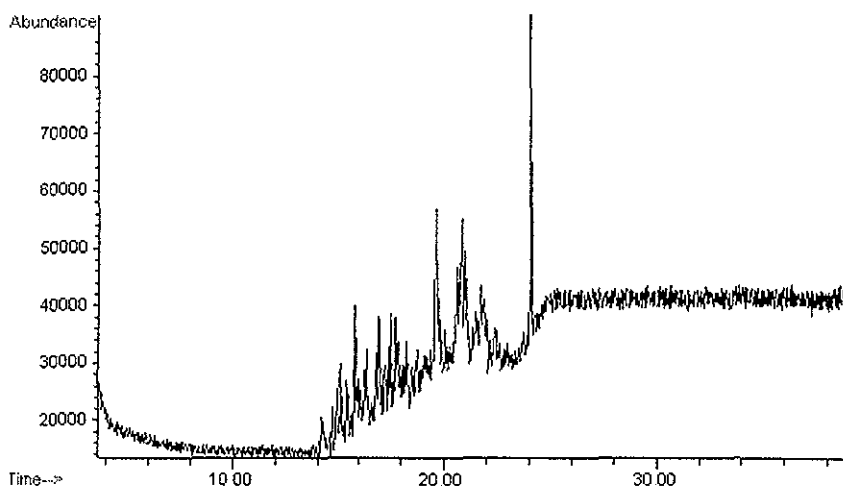


Figura 5.8 Cromatograma de la fracción básica por CG-MS

Como se observa en la figura 5.8 no existe una buena separación de picos en esta fracción. Sin embargo, cada pico de esta fracción fue comparado contra una espectroteca NIST (National Institute Standard Technology) obteniendo un porcentaje de coincidencia menor al 70 % para cada uno de los picos, por lo que, quedaban dos opciones para tratar de mejorar la resolución de los picos en esta fracción:

1. Cambiar las condiciones cromatográficas en el equipo.
2. Someter a la fracción la básica a un nuevo fraccionamiento con el fin de purificarla.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Así que se optó por la segunda opción, de tal manera que se hicieron varios intentos para purificar esta fracción, hasta llegar a un procedimiento rápido y sencillo el cual se describe a continuación:

#### *5.4.1. Purificación de la fracción básica*

En una columna empacada con sílice gel (50g activada a 110 °C por 3 hr) se adiciona 0.5 g de la fracción básica; se eluye con tres solventes *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y MeOH. El solvente de cada fracción se elimina mediante un rotavapor hasta obtener 3 fracciones identificadas como: FB2, FB3 y FB4

La razón de utilizar *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y MeOH se debe a que el hexano eluye a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos saturados, mientras que el diclorometano eluye una amplia variedad de compuestos de nitrógeno, oxígeno y azufre de mediana polaridad y por último el metanol eluye a los compuestos más polares, además de que se tenía que pensar en un procedimiento rápido dada la facilidad que tienen estos compuestos a oxidarse por lo que las tres fracciones obtenidas se expusieron a un baño de helio durante 30 minutos.

La FB2 no se presenta debido a que esta fracción se eluye con hexano y por lo tanto debe contener a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos saturados y este tipo de compuestos no son de interés para este estudio

Mientras que las fracciones FB3 y FB4 fueron analizadas en el CG-MS bajo las condiciones descritas en la sección 4.6.

Los cromatogramas de las FB3 y de la FB4 son presentados a continuación:

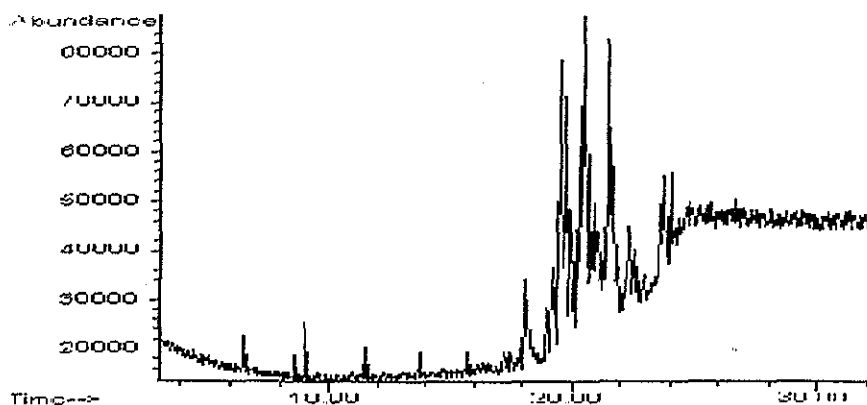


Figura 5.9 Cromatograma de la fracción básica tres por CG-MS

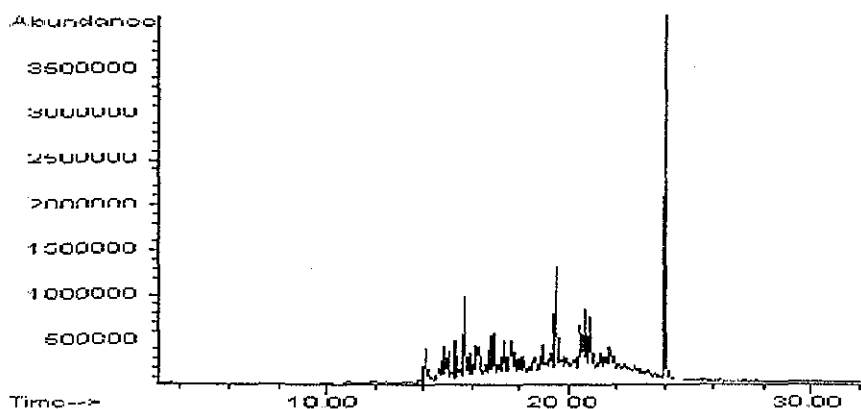


Figura 5.10 Cromatograma de la fracción básica cuatro por CG-MS

Como se puede observar en las figuras 5.9 y 5.10 existe una mejor resolución de picos con respecto a los mostrados en la figura 5.8, por lo que la identificación de cada uno de los picos de ambos cromatogramas se llevo a cabo comparándolos contra una espectroteca NIST. Para la fracción básica tres se identificaron seis compuestos aromáticos que contienen nitrógeno con un grado de coincidencia mayor al 70 por ciento. Los compuestos identificados corresponden principalmente a la familia de las piridinas y acridinas. Con respecto a la fracción básica cuatro se identificaron seis compuestos de nitrógeno básico correspondientes a la familia de

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

las quinolinas. Los demás picos analizados tienen un grado de coincidencia menor al 70% por lo que no los presentaremos en este trabajo. En la tabla 5.2 se muestran los compuestos encontrados para cada fracción.

Tabla 5.4. Compuestos identificados en la fracción básica.

| N.º de compuesto | Compuesto   | Fracción | % de coincidencia |
|------------------|---|----------|-------------------|
| 1                | 2,6-Dietil-4-fenilpiridina                        | FB3      | 90                |
| 2                | 2,3,7-Trimetilimidazo(1,2-a)pirrol(3,2-E)piridina | FB3      | 81                |
| 3                | 8-Piridin-2-naptalen-2-ol                         | FB3      | 76                |
| 4                | 9,10-Dihidroacridina                              | FB3      | 83                |
| 5                | 9-Metilacridina                                   | FB3      | 81                |
| 6                | 9,10-hidro-9,9-dimetilacridina                    | FB3      | 72                |
| 7                | 2,4,6-trimetilquinolina                           | FB4      | 96                |
| 8                | 2,3,4-trimetilquinolina                           | FB4      | 83                |
| 9                | 3-metilbenzo(f)quinolina                          | FB4      | 70                |
| 10               | N-fenil-1,2,4-benzenetriamina                     | FB4      | 72                |
| 11               | 3-hidroxidifenilamina                             | FB4      | 69                |
| 12               | 4-methoxi-N-(2-piridinmetileno)benzammina         | FB4      | 90                |

Es evidente que solo una pequeña porción de los compuestos identificados en la fracción básica (tabla 5.4) tienen un alto grado de coincidencia. Esto se puede deber a las características poco polares de la columna empleada y también a que estos compuestos son susceptibles a oxidarse rápidamente, si no se mantienen en atmósfera inerte. A continuación se presentan nueve espectros de masas de los compuestos de nitrógeno básico identificados. En todos los casos el espectro superior corresponde al obtenido experimentalmente y los inferiores al obtenido con la espectroteca NIST.

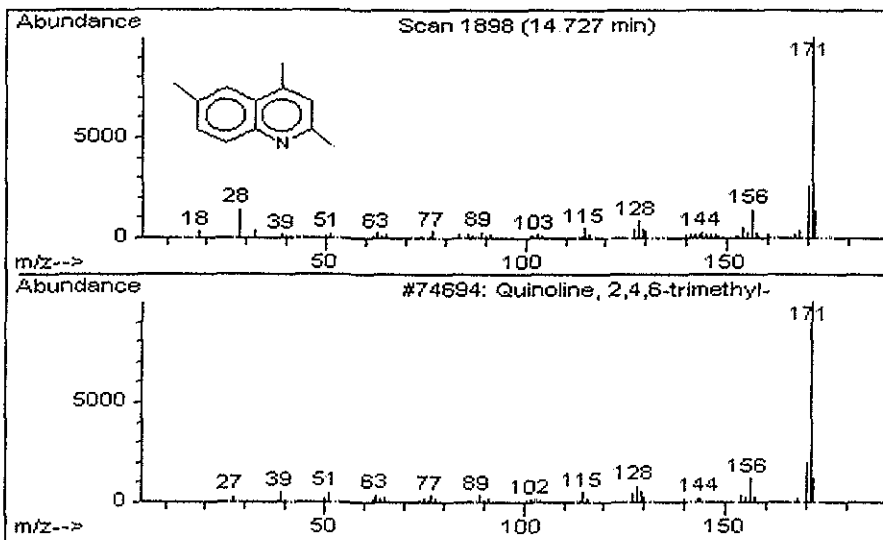


Figura 5.11 Espectros de masas de la 2,4,6-trimetilquinolina

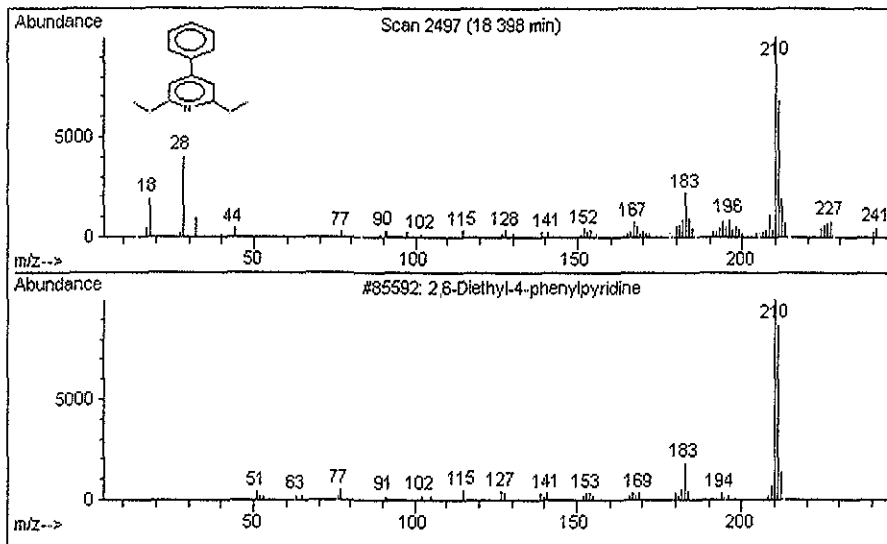


Figura 5.12. Espectros de masas del 2,6-dietil-4-fenilpiridina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

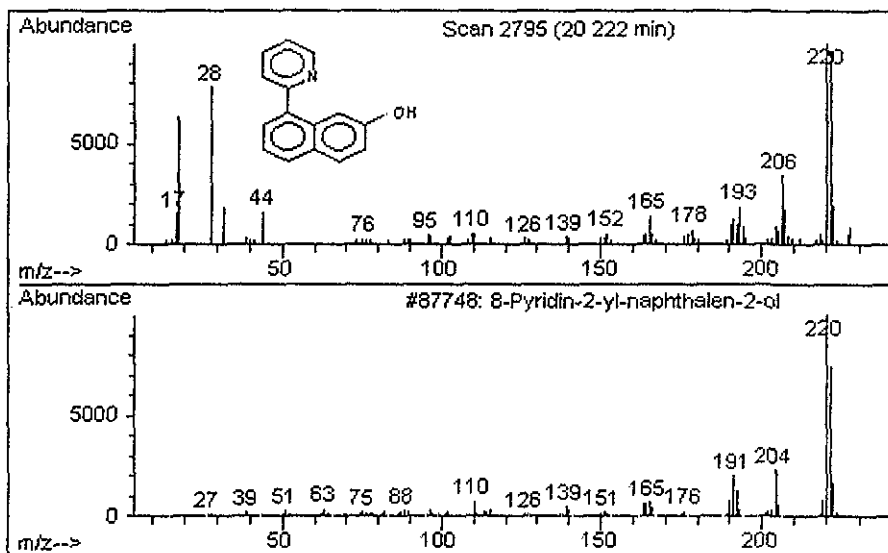


Figura 5 13 Espectros de masas del 2,3,7-Trimetil-imidazol(1,2-a)-pirrol(3,2-E)piridina

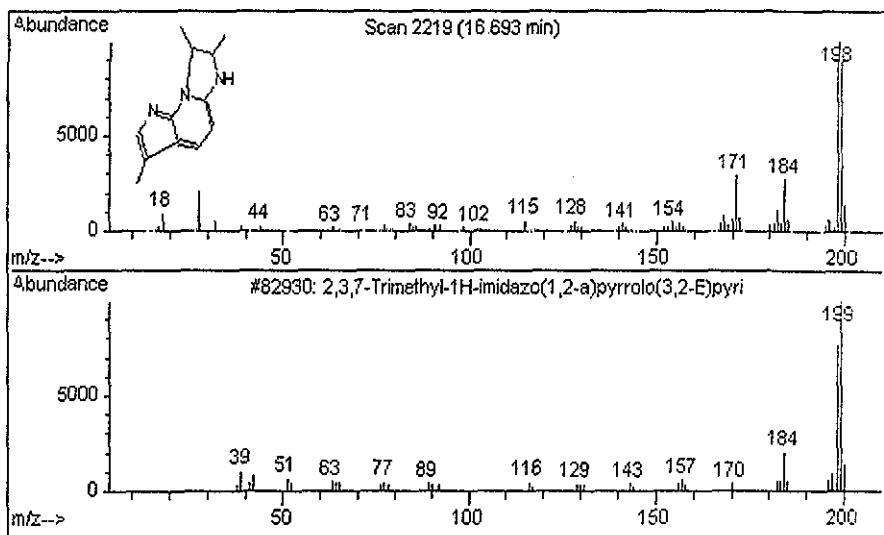


Figura 5 14 Espectros de masas del 9,10-dihidroacridina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

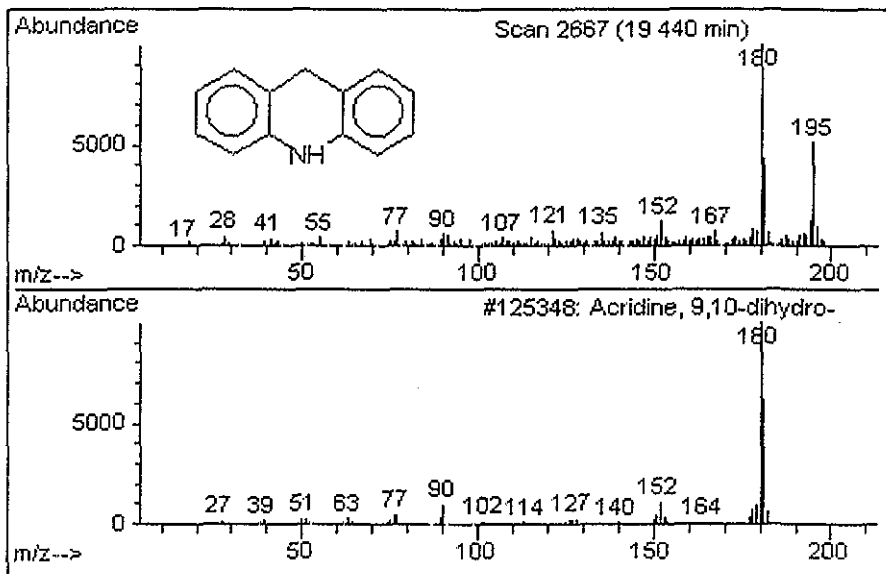


Figura 5.15 Espectros de masas del 9,10-dihidroacridina

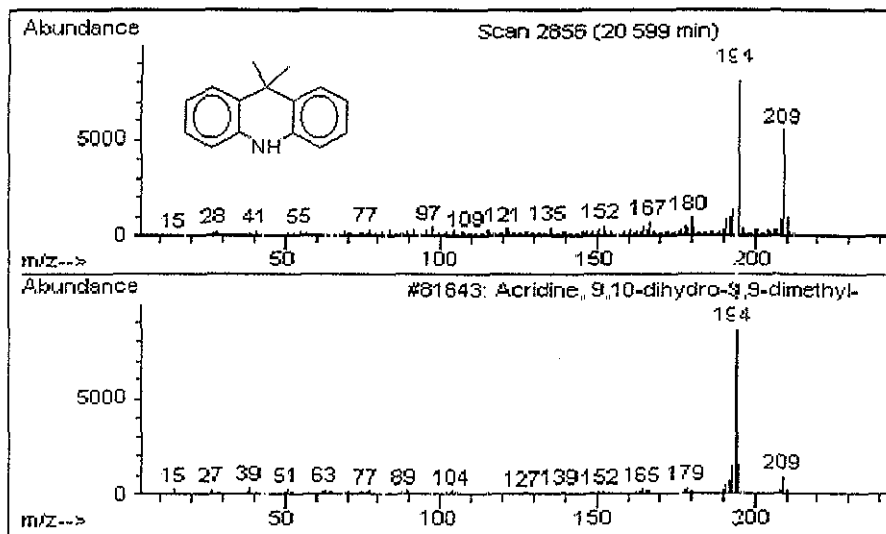


Figura 5.16 Espectros de masas del 9,9-dimetilacridina

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



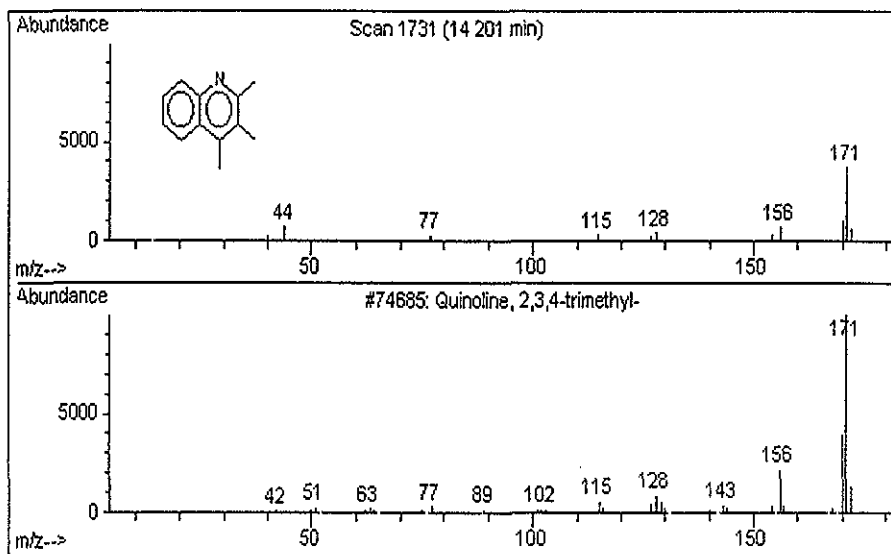


Figura 5 17 Espectros de masas de la 2,3,4-trimetilquinolina

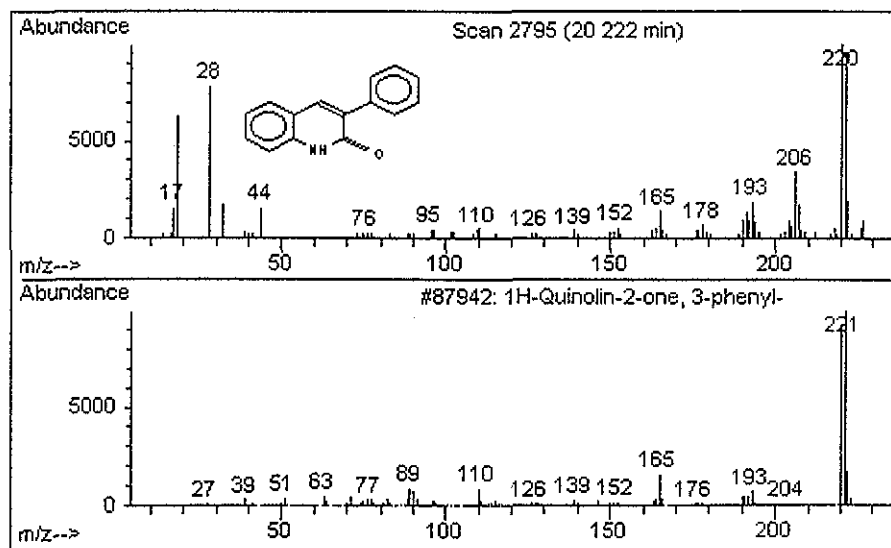


Figura 5 18. Espectros de masas del 3-fenil-1H-quinolin-2-ona

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Se identificaron 12 compuestos básicos que contienen nitrógeno de los cuales solo tres de ellos tienen un grado de coincidencia mayor al 90 por ciento (tabla 5.4), todos los demás compuestos identificados tienen una coincidencia en un intervalo de 70 al 90 por ciento, con lo anterior queda de manifiesto que la fracción básica debe ser sometida a un paso más de purificación o en su defecto buscar la posibilidad de desarrollar un método de análisis diferente al propuesto en este trabajo; quizás se podría utilizar una columna capilar más polar dada el amplio intervalo de polaridades de los compuestos presentes en la fracción básica.

#### 5.5 ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN NEUTRA POR HPLC-UV.

Los compuestos de nitrógeno neutros han sido poco estudiados, su extracción es difícil debido a su débil carácter ácido-base. Así que el método propuesto en este trabajo consta de dos pasos:

1. Fraccionamiento del diesel antes de la extracción de compuestos de nitrógeno neutros para eliminar los hidrocarburos alifáticos y aromáticos saturados.
2. Para la extracción de los compuestos de nitrógeno neutros se aprovechó su débil carácter ácido para extraerlos con una solución de metilato de sodio (base fuerte) seguida de una hidrólisis y posteriormente el solvente es eliminado en un rotavapor. Por último las fracciones obtenidas son expuestas sobre un baño de helio durante 30 minutos para prevenir la oxidación de estos compuestos.

En la sección 4.4 se describió el procedimiento para la extracción de compuestos de nitrógeno neutros se obtuvieron tres fracciones etiquetadas como FN2, FN3 y FN4. Las condiciones experimentales bajo las cuales fueron inyectadas estas fracciones se describen en las secciones 4.5 para el análisis por HPLC-UV.

En las figuras 5.19 y 5.20 se presentan los cromatogramas obtenidos, así como también sus tiempos de retención.

| N <sub>o</sub> de pico | t <sub>r</sub> (min) |
|------------------------|----------------------|
| 1                      | 43.78                |
| 2                      | 52.67                |
| 3                      | 60.41                |
| 4                      | 69.70                |
| 5                      | 75.21                |
| 6                      | 84.33                |

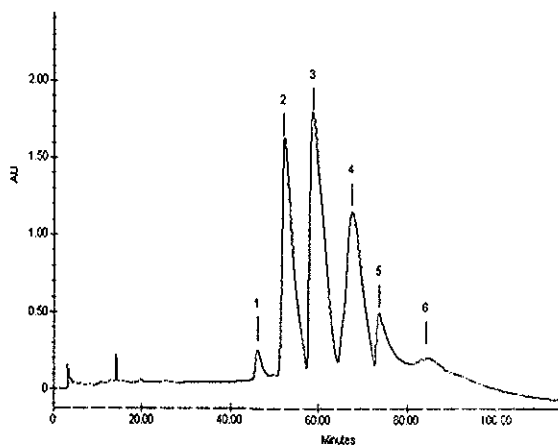


Figura 5 19 Cromatograma de la fracción neutra tres por HPLC-UV

| N <sub>o</sub> de pico | t <sub>r</sub> (min) |
|------------------------|----------------------|
| 1                      | 45.45                |
| 2                      | 48.68                |
| 3                      | 52.47                |
| 4                      | 59.87                |
| 5                      | 69.72                |

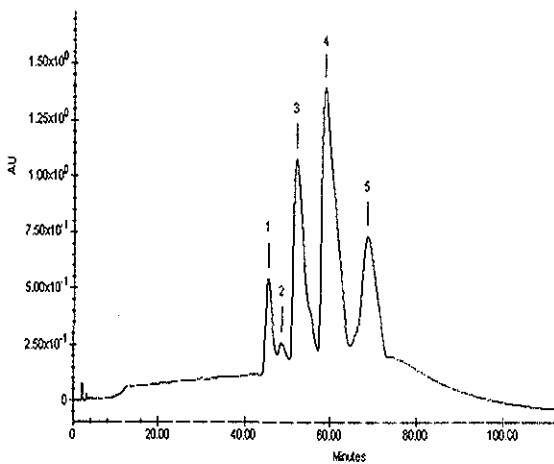


Figura 5 20 Cromatograma de la fracción neutra cuatro por HPLC-UV

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

La polaridad de los compuestos de nitrógeno neutros en las fracciones FN3 y FN4 es menor comparados a los compuestos de la fracción básica, así que la separación en fase reversa de dichas fracciones fue mejor para estos compuestos por las características de la columna (apolar) y de la fase móvil empleada (acetonitrilo-agua) obteniéndose una mejor resolución como se observa en los cromatogramas mostrados en las figuras 5.20 y 5.21. En la tabla 5.3 se presentaron los tiempos de retención de los estándares neutros (estándar del 19 al 22) cuales fueron comparados con las fracciones neutras, FN3 y FN4 obteniendo que la familia de las carbazolas se encuentra en mayor proporción. En esta fracción el tiempo de retención del estándar de carbazol coincide exactamente con uno de los picos de la fracción neutra FN3 concluyendo que este compuesto está presente en el diesel así como otros homólogos de ésta.

#### 5.6 ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN NEUTRA POR CG-MS

A continuación se presentan los cromatogramas obtenidos por CG-MS de las fracciones FN3 y FN4, inyectadas bajo las condiciones descritas en la sección 4.6

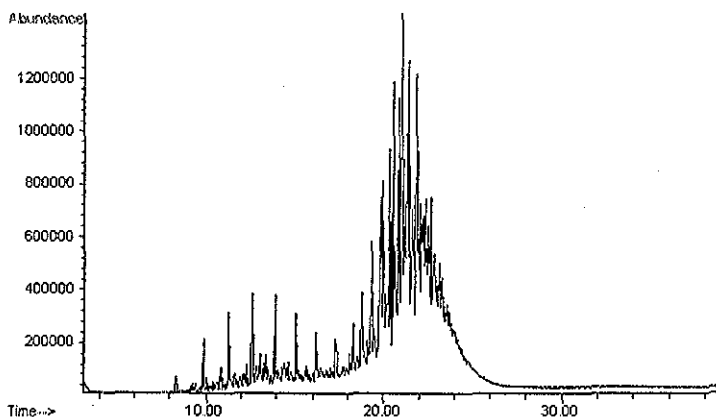


Figura 5.21. Cromatograma de la fracción neutra tres por CG-MS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

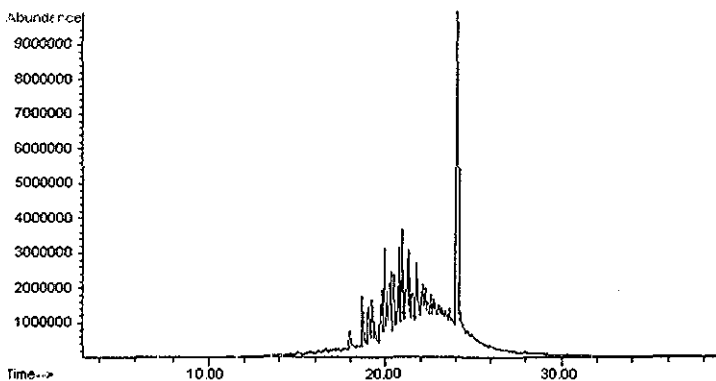


Figura 5.22 Cromatograma de la fracción neutra cuatro por CG-MS

Como se observa en las figuras 5.21 y 5.22 en los cuales se muestran los cromatogramas de las fracciones neutras FN3 y FN4, que existe una buena resolución de picos, los cuales fueron identificados contra una espectroteca NIST, encontrando que el principal componente en esta fracción son los carbazoles mono, di y tri sustituidas. Se identificaron 25 homólogos del carbazol con un grado de coincidencia mayor al 90 por ciento, lo que significa que los patrones de fragmentación experimentales son casi idénticos con los de la biblioteca NIST (tabla 5.5).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.5. Compuestos de nitrógeno neutros identificados en el diesel

| No de compuesto | Nombre del Compuesto    | Localizado en la fracción | Por ciento de coincidencia |
|-----------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1               | Carbazola               | FN4                       | 90                         |
| 2               | Metilcarbazola          | FN4                       | 91                         |
| 3               | 2-Metilcarbazola        | FN4                       | 97                         |
| 4               | 3-Metilcarbazola        | FN4                       | 97                         |
| 5               | 4-Metilcarbazola        | FN3                       | 97                         |
| 6               | 1 3-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 97                         |
| 7               | 1 4-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 97                         |
| 8               | 1 5-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 98                         |
| 9               | 1 6-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 96                         |
| 10              | 2 3-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 98                         |
| 11              | 2 5-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 98                         |
| 12              | 2 6-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 96                         |
| 13              | 2 7-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 97                         |
| 14              | 3 4-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 95                         |
| 15              | 3 5-Dimetilcarbazola    | FN3                       | 97                         |
| 16              | 3 6-Dimetilcarbazola    | FN3                       | 97                         |
| 17              | 4 5-Dimetilcarbazola    | FN4                       | 96                         |
| 18              | 1 3 4-Trimetilcarbazola | FN3                       | 96                         |
| 19              | 1 4 8-Trimetilcarbazola | FN4                       | 98                         |
| 20              | 1 5 7-Trimetilcarbazola | FN4                       | 98                         |
| 21              | 2 3 5-Trimetilcarbazola | FN3                       | 97                         |
| 22              | 2 3 6-Trimetilcarbazola | FN3                       | 94                         |
| 23              | 2 4 6-Trimetilcarbazola | FN4                       | 94                         |
| 24              | 2 4 7-Trimetilcarbazola | FN4                       | 97                         |
| 25              | 3 4 6-Trimetilcarbazola | FN4                       | 98                         |

A continuación presentamos trece espectros de masas de los compuestos identificados tanto en la fracción FN3 y FN4 en las cuales se observa que los patrones de fragmentación experimentales son muy parecidos a los de la espectroteca NIST.

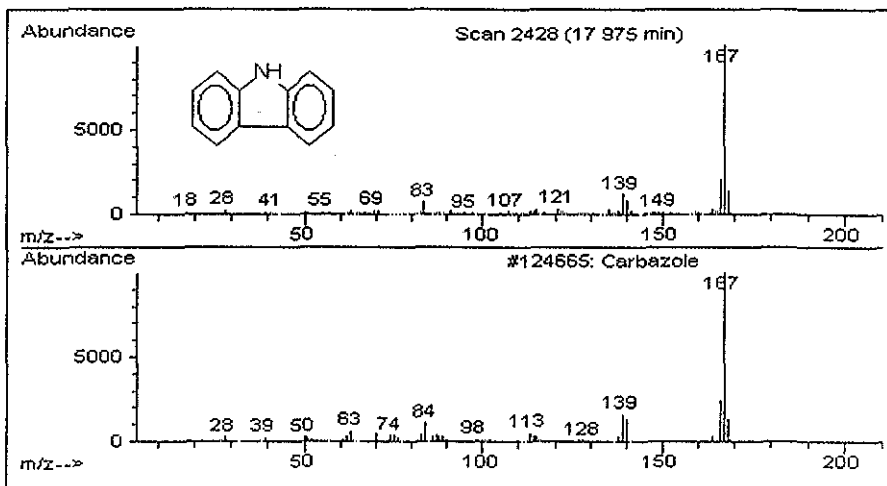


Figura 5 23 Espectros de masas del carbazol

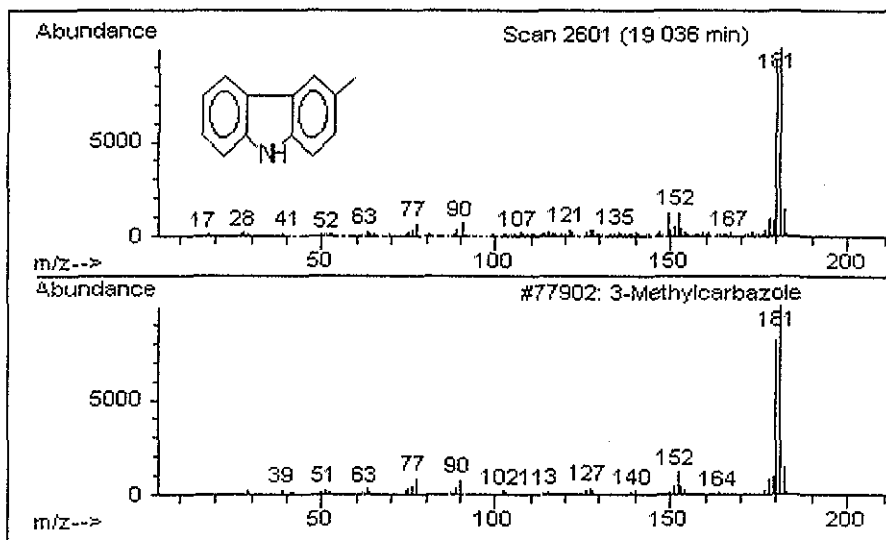


Figura 5 24 Espectros de masas del 3-metilcarbazol.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

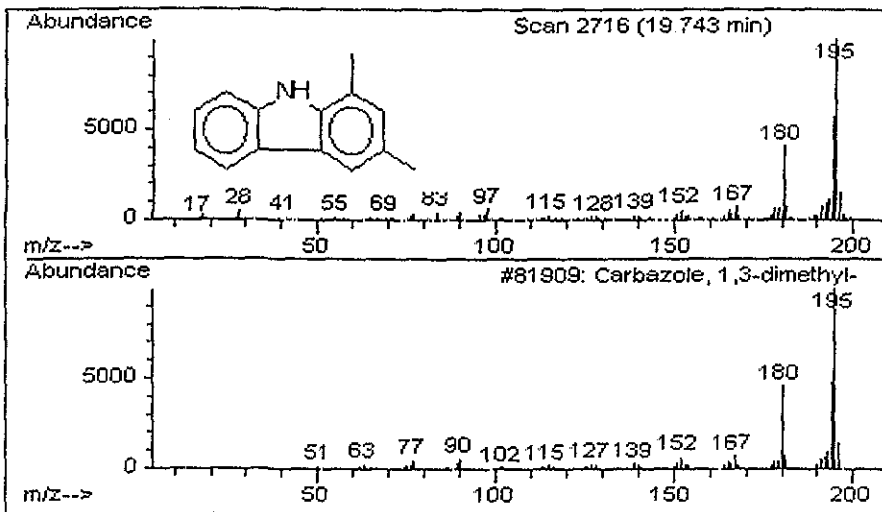


Figura 5 25 Espectros de masas del 1,3-dimetilcarbazol

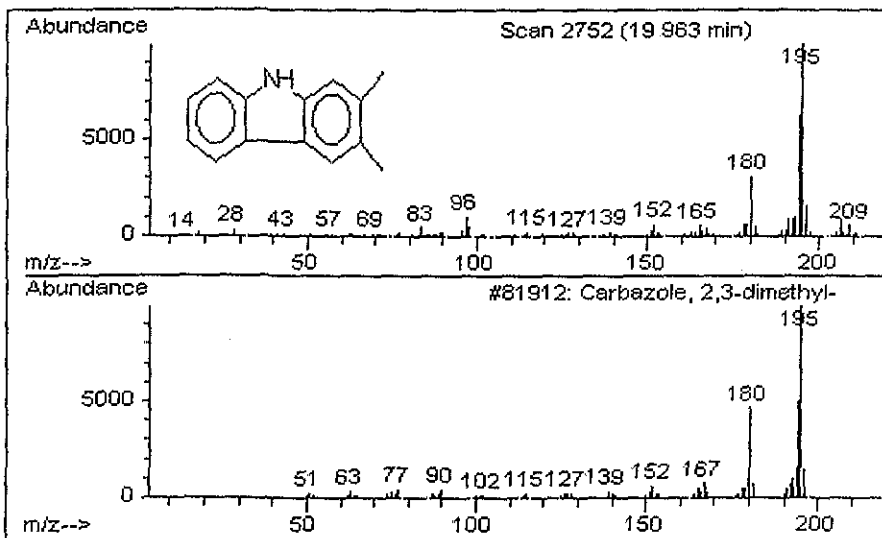


Figura 5 26 Espectros de masas del 2,3-dimetilcarbazol

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



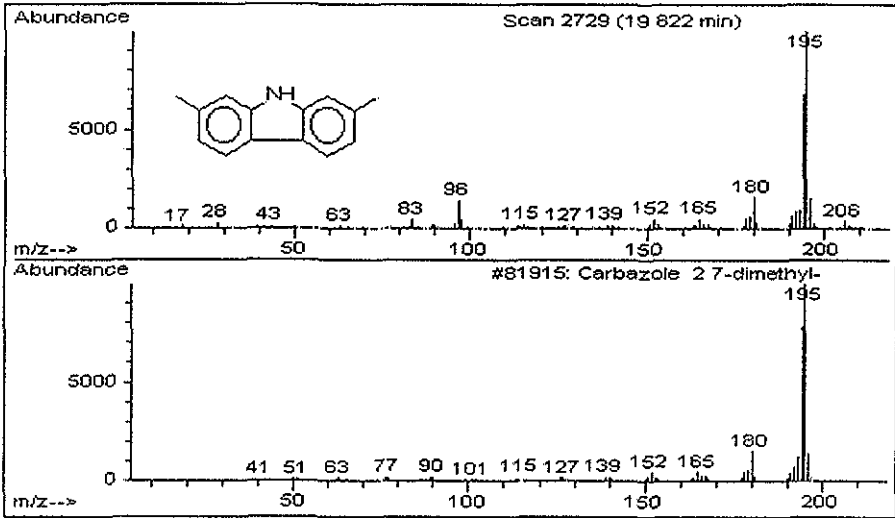


Figura 5 27 Espectros de masas del 2,7-dimetilcarbazol

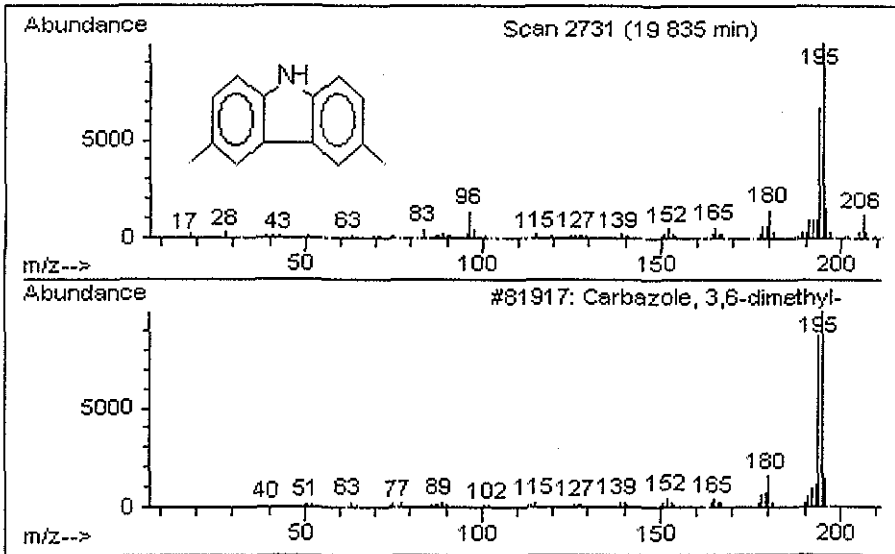


Figura 5 28. Espectros de masas del 3,6-dimetilcarbazol

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

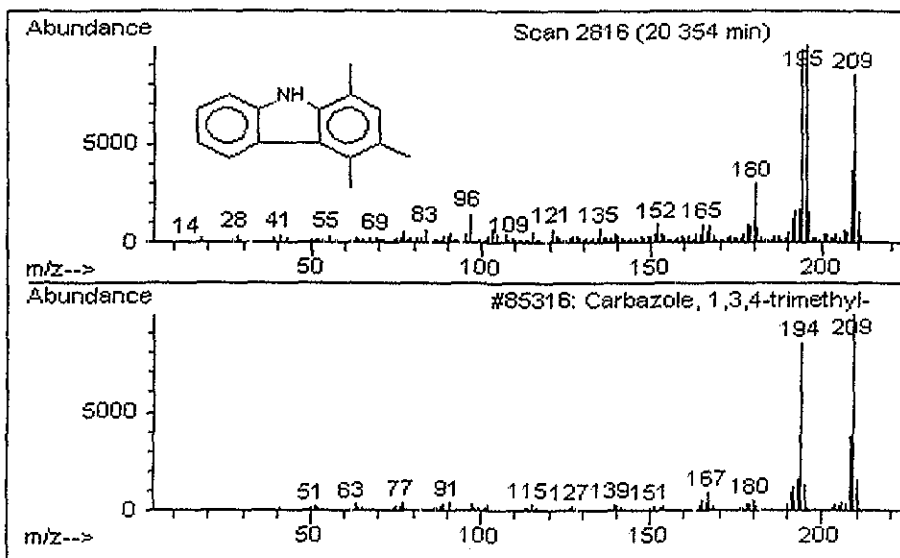


Figura 5 29 Espectros de masas del 1 3 4-trimetilcarbazol

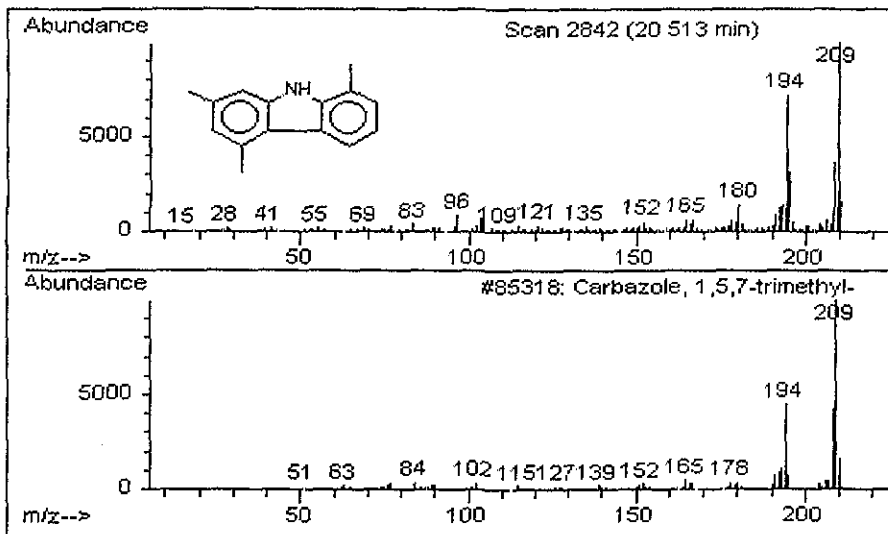


Figura 5 30 Espectros de masas del 1,5,7-trimetilcarbazol

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

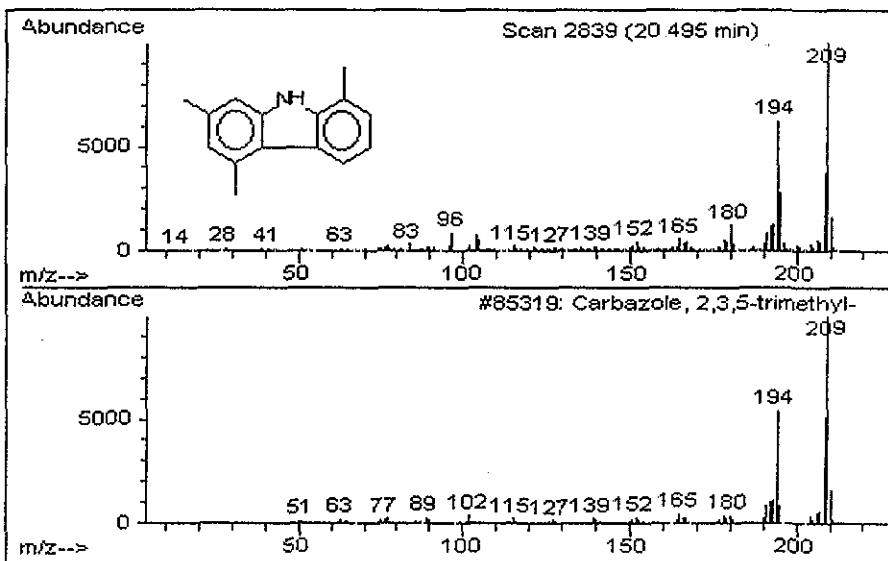


Figura 5 31. Espectros de masas del 2,3,5-trimetilcarbazol

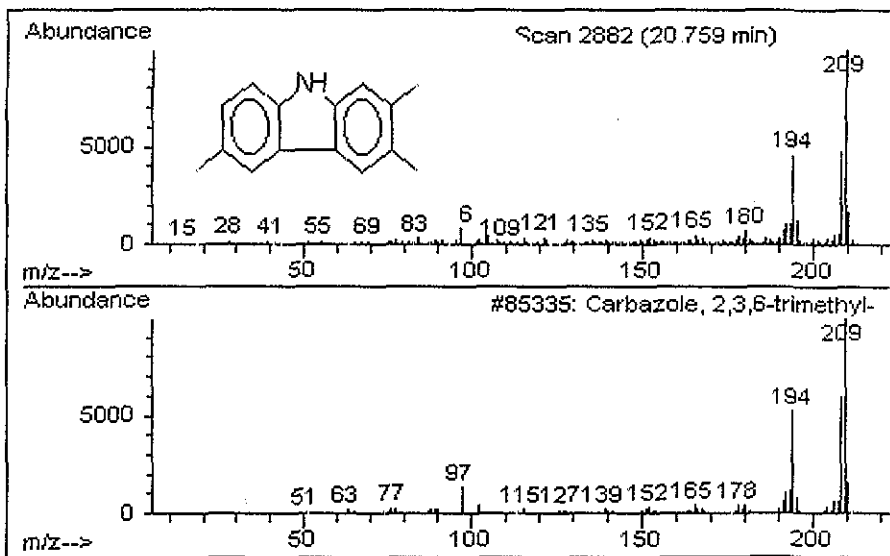


Figura 5 32. Espectros de masas del 2,3,6-trimetilcarbazol.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

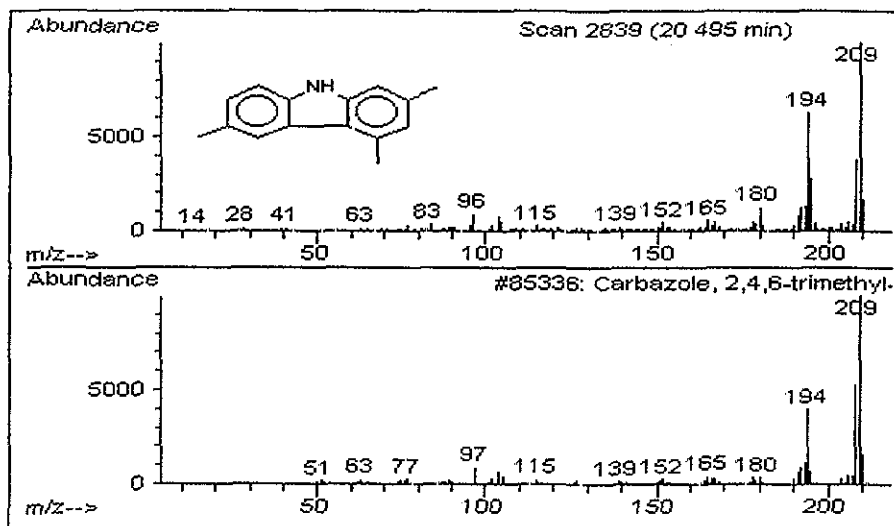


Figura 5.33 Espectros de masas del 2,4,6-trimetilcarbazol

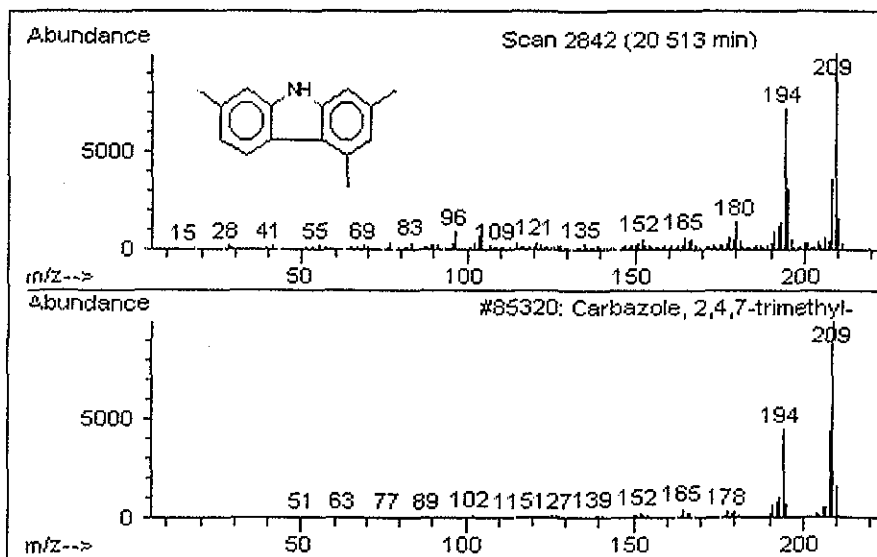


Figura 5.34. Espectros de masas del 2,4,7-trimetilcarbazol

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

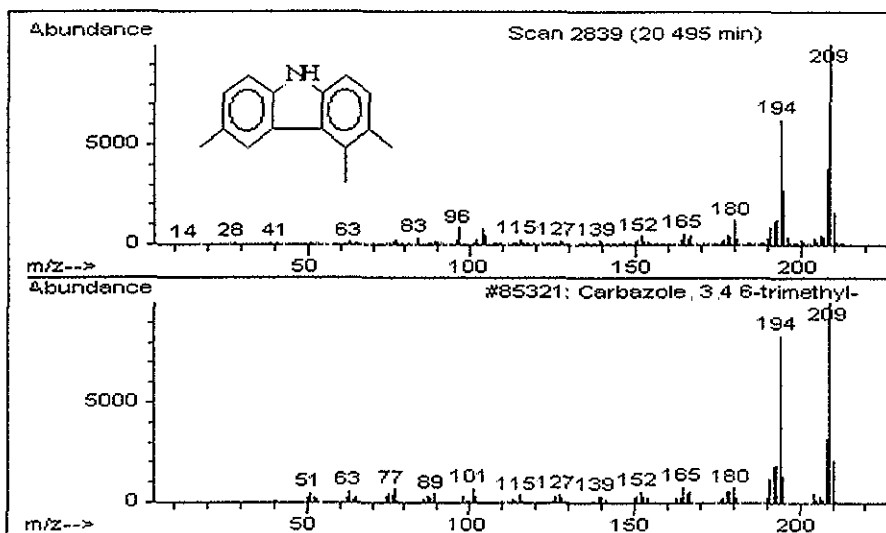


Figura 5.35 Espectros de masas del 3,4,6-trimetilcarbazol

## 5.7. BALANCE DE NITRÓGENO.

Uno de los objetivos de este trabajo es plantear un balance de masa atómica para los compuestos de nitrógeno que están presentes en el diesel, para lo cual era necesario determinar el contenido de nitrógeno en todas y cada una de las fracciones básicas y neutras, así como también se necesitaba conocer la cantidad inicial de nitrógeno total presente en el diesel. Los resultados obtenidos de dichas determinaciones se presentan a continuación

Tabla 5.6 Resultados del nitrógeno total y del nitrógeno básico el diesel y en la fracción básica

|        | Contenido de nitrógeno (ppm) |        | Nitrógeno básico (ppm) en la fracción básica |                    |
|--------|------------------------------|--------|--|--------------------|
|        | Total                        | Básico | FB   | FB <sub>res1</sub> |
| Diesel | 260                          | 93     | 90   | 3                  |

Donde:

FB = Fracción básica

FB<sub>res1</sub> = residuos de la fracción básica

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 5.6 se observa que el contenido inicial de nitrógeno total en el diesel es de 260 ppm de las cuales 93 ppm corresponden a nitrógeno básico (ver tabla 3.2). En la sección 4.2 se describió el procedimiento para la extracción de las especies básicas a partir del diesel, la fracción básica (FB) y los residuos de esta fracción (FB<sub>res 1</sub>) se les determinó el contenido de nitrógeno básico<sup>39</sup> (método UOP 313-70), obteniendo 90 ppm para la FB y 3 ppm para la FB<sub>res 1</sub>. A continuación plantearé las ecuaciones para llevar a cabo el balance de masa atómica para el nitrógeno.

Para el nitrógeno total:

$$N_{TOTAL} = N_{BASICO} + N_{NEUTRO} \quad (5.1)$$

Para el nitrógeno básico:

$$N_{BASICO} = N_{FB} + N_{FBres1} \quad (5.2)$$

Para el nitrógeno neutro:

$$N_{NEUTRO} = N_{FN2} + N_{FN3} + N_{FN4} \quad (5.3)$$

Por lo tanto:

$$N_{NEUTRO} = N_{FN3} + N_{FN4} + N_{FNres5} \quad (5.4)$$

$$N_{res5} = N_{FN3res3} + N_{FN4res4} \quad (5.5)$$

Así que para el nitrógeno básico sustituiremos los datos de la tabla 5.4 en la ecuación 5.2 quedando de la siguiente manera:

$$N_{BASICO} = N_{FB} + N_{FBres1}$$

$$N_{BASICO} = 90 \text{ ppm} + 3 \text{ ppm}$$

$$N_{BASICO} = 93 \text{ ppm}$$

Donde:

$N_{FB}$  = Nitrógeno en la fracción básica

$N_{FBres1}$  = Nitrógeno de los residuos de la fracción básica

$N_{FN2}$  = Nitrógeno en la fracción neutra dos.

$N_{FN3}$  = Nitrógeno en la fracción neutra tres.

$N_{FN4}$  = Nitrógeno en la fracción neutra cuatro.

$N_{FN3res3}$  ,  $N_{FN4res4}$  = Nitrógeno en los residuos de las fracciones neutras tres y cuatro, respectivamente.

En la ecuación 5.3 se elimina el primer término ( $N_{FN2}$ ) porque es la fracción que fue eluida con  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  por lo tanto dicha fracción solo contiene a los compuestos alifáticos y aromáticos saturados, por lo que esta fracción no contiene nitrógeno

Si recordamos que la cantidad inicial de nitrógeno básico en el diesel es de 93 ppm, comprobamos que el balance de masa para el nitrógeno en la fracción básica es correcto. Por lo que podemos concluir que la recuperación de las especies básicas con el método empleado en este trabajo es del 96.7 %.

Para determinar la cantidad de nitrógeno neutro que esta presente en el diesel es necesario pensar que todo el nitrógeno que no es básico corresponde a nitrógeno neutro por lo que, plantearemos el balance de nitrógeno neutro tomando en cuenta esta suposición, quedando como sigue:

$$N_{TOTAL} = N_{BASICO} + N_{NEUTRO}$$

$$N_{NEUTRO} = N_{TOTAL} - N_{BASICO}$$

Por lo tanto:

$$N_{NEUTRO} = N_{TOTAL} - N_{BASICO}$$

$$N_{NEUTRO} = 260 \text{ ppm} - 93 \text{ ppm}$$

$$N_{NEUTRO} = 167 \text{ ppm}$$

Como podemos observar la mayor cantidad de nitrógeno corresponde al nitrógeno neutro (167 ppm), mientras que la distribución de éste en las fracciones tres y

cuatro no la conocemos porque desafortunadamente no se determino el nitrógeno total en dichas fracciones. Además no podemos descartar la posibilidad de que en la columna hayan quedado impregnados compuestos de nitrógeno que no fueron eluidos.



## **CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.**

Este trabajo es uno de los primeros intentos de conocer las estructuras moleculares de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno en el diesel, la complejidad de este tipo de mezclas, la carencia de estándares, la baja concentración de estos compuestos de nitrógeno en el petróleo y el amplio intervalo de polaridades son algunos de los factores que dificultaron de alguna manera esta investigación

La contribución de este trabajo incluye los métodos desarrollados para el análisis de compuestos aromáticos que contienen nitrógeno tanto en cromatografía de líquidos de alta resolución como en cromatografía de gases, así como también del procedimiento propuesto para la purificación de la fracción básica. Las conclusiones en este trabajo son las siguientes:

- El aceite diesel analizado corresponde a un típico PEMEX-DIESEL con un contenido de nitrógeno total de 260 ppm
- El método de extracción líquido-líquido utilizado para los compuestos de nitrógeno básico tuvo una eficiencia del 97 %
- El 64.2 % del nitrógeno presente en el diesel corresponde al nitrógeno neutro, sin embargo, la distribución de este en las fracciones neutras tres y cuatro no fue determinado.
- El análisis de la fracción básica por cromatografía de líquidos de alta resolución permitió identificar las principales familias presentes en el diesel siendo las piridinas, acridinas y quinolinas los principales componentes
- En la fracción neutra se identificaron por cromatografía de líquidos de alta resolución como principal componente al carbazol y algunos homólogos de este. Debemos mencionar que el método desarrollado por HPLC fue mejor para los compuestos de nitrógeno neutro, obteniendo mejor resolución de picos en los cromatogramas de esta fracción
- Un compuesto que se identificó tanto por cromatografía de líquidos como por cromatografía de gases fue el carbazol.

- El análisis de la fracción básica por cromatografía de gases /espectrometría de masas permitió identificar 12 compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, de los cuales solo tres de ellos con un grado de coincidencia mayor al 90 por ciento, con lo anterior queda de manifiesto que la fracción básica debe ser sometida a un paso más de purificación o en su defecto buscar la posibilidad de desarrollar un método de análisis diferente al propuesto en este trabajo para tratar de obtener mejores resultados, talvez utilizar una columna un poco más polar dado el gran intervalo de polaridades que tienen los compuestos presentes en la fracción básica
- El método desarrollado para el análisis de compuestos de nitrógeno neutros por CG-MS fue satisfactorio, ya que se lograron identificar 25 homólogos de del carbazol, incluyendo a este último y a isómeros mono, di y tri sustituidos con un porcentaje de coincidencia mayor al 90 %

## REFERENCIAS

1. Weston; A. y Brown; P. (1997). HPLC and CE Principles and practice, Academic Press.
2. Miller; J.M, (1988), Chromatography: Concepts and contrats, John Wiley & Sons.
3. Master; M., Master; C., (1998), CG/MS A practical user Guide, Wiley-VCH.
4. Kitson; F.G., Larsen; S., Mc Cwen; C N., (1996), Gas chromatography and mass spectrometry. A Practical Guide, Academic Press
5. Swadesh; J , (1997), HPLC Practical and industrial applications, CRC Press
6. ASTM D-86, (1995), Method for distillation of petroleum product, Petroleum product and lubricannts, 05 01, 66-73.
7. ASTM D-2007, (1993), for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel adsortion chromatography method, Petroleum product and lubricannts, 05 01, 569-665.
8. ASTM D-97, (1993), pour point of petroleum products, Petroleum product and lubricannts, 05.01, 66-73
9. ASTM D-130, (1993), detection of copper corrosion from petroleum products by the copper strip tarnish test , Petroleum product and lubricannts, 05 01, 89-94.
10. ASTM D-445, (1994), for kinematic viscosity of traansparent and opaque liquids (the calculation of dimamic viscosity), Petroleum product and lubricannts, 05 01,162-169.
11. ASTM D-482, (1995), for ash from petroleum products, Petroleum product and lubricannts, 05 01, 200-202.
12. ASTM D-976, (1991), for calculated cetane index of distillate fuels, Petroleum product and lubricannts, 05.01, 328-330.
13. ASTM D-1319, (1995), for hydrocarbon types in liquid petroleum products by fluoescente indicator adsortion, Petroleum product and lubricannts, 05.01, 454-459.

14. *ASTM D-2007*, (1993), for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatography method, Petroleum product and lubricants, 05.01, 569-665.
- 15 *ASTM D-4052*, (1995), for density and relative density of liquids by digital density meter, Petroleum product and lubricants, 05.02, 688—691.
- 16 *ASTM D-4292*, (1992), for determination of vibrated bulk density of calcined petroleum coke, Petroleum product and lubricants, 05.02, 793-798.
- 17 *ASTM D-4629*, (1991), for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry, Petroleum product and lubricants, 05.02, 930-933.
18. Pasadakr; N., Varobis; N., (2001), Accurate determination of aromatic groups in heavy petroleum fractions using HPLC-UV-DAD, Fuel, 80 (2) 147-153.
- 19 Zeuthen; P., Knudsen; D y whitehurst; D. (2001). Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. Catalysis Today, 65 (2-4) 307-314
- 20 Mushrush; G., Beal; E., Hardy; D., Hughes; J., (1999), Nitrogen compounds distribution in middle distillate fuel derived from petroleum, oil shale, and tar sand sources, Fuel Processing Technology, 61 (3) 197-210.
- 21 E Yu: L., Hildemann; M., Niska; S., (1999), Characteristics of nitrogen-containing aromatic compounds in coal tars during secondary pyrolysis Fuel, 78(3) 377-385
22. Merdrignac; I., Albrecht; P., Behar; F., Vandenbroucke; M., Bricq; P., (1998). Quantitative extraction of nitrogen compounds in oil: atomic balance and molecular composition, Energy & Fuels, 12,1342-1355
- 23 Chawla; B., (1997), Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography, Science, 35, 97-104

- 24 Mao; J., R. Pacheco; D., Traficante; D., Rosen; W., (1994) Analysis of benzoquinolines and acridines in a brazilian diesel oil by particle beam LC/MS and HPLC/UV, Journal of chromatography A, 684, 103-111.
- 25 Li; M., R. Larter; S., Stoddart; D., (1992), liquid chromatography separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples, Anal. Chem, 64, 1337-1344.
26. Schmitter; J., Colin; H., Ea Coffer; J., Arpino; P., Gulochon; G., (1982) Identification of triaromatic nitrogen bases in crude oils, Anal. Chem, 54,769-772.
- 27 Grimer; G., Jacob; J., Naujack; k., (1983), characterization of CH<sub>2</sub>-homolous azaarenes in petroleum by capillary gas chromatography and mass spectrometry, Anal. Chem, 55, 2398-2404
28. Drushel; M.V., Sommers; A.L., (1966), Isolation and identification of nitrogen compounds in petroleum, Esso Research Laboratories, humble oil & refining Co, 38 (1) 1966.
- 29 R Snyder; L., Buell; B.E., (1962), Trace analysis for basic nitrogen in gasoline, Union oil Co of calif., V34 (6) 689-691
- 30 Hartung; G.K., Jewell; D.M., (1962), carbazoles, phenazines and dibenzofuran in petroleum products: methods of isolation, separation and determination, Analytical Chimica acta, 26, 514-537.
31. Qian; K., (2001), Reading Chemical fine print: resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil, Energy & Fuels, 15, 492-498.
- 32 Williams; P.T., Chishti; M.M., (2001), Reaction of nitrogen and sulphur compounds during catalytical hidrotreatment of shale oil, Fuel, 80 957-963
- 33 Bej; S.K., DalaiA.K., Adjaye; J., (2001), Comparison of hydrodenitrogenation of basic and non basic nitrogen compounds present in oil sands derived heavy gas oil, Energy & Fuels, 15, 377-383

34. Quimby; B D , Grudoski; D.A., Giarroco; V., (1998), Improved measurement of sulphur and nitrogen compounds in refinery liquids using gas chromatography-Atomic Emission detection, Journal of chromatography Science, V36(9) 435-443.
35. Periago; J.F., Zambudio; A., Prado; C., (1997), Evaluation of enviromental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service station by gas chromatography, Journal of chromatography A, 778, 263-268.
36. Mills; G.A., Boedeker; E.R., Oblad; A.G., (1949), Chemical characterization of catalysis. I. Poisoning of cracking catalysis by nitrogen compounds and potassium ion, Heunry Prococess Corporation, 72.
37. Silverman; M., Winkler; W.S., Tiethof; J.A., Witoshkm; A., (1986), Test show effects of nitrogen compounds on comercial fluid cat cracking catalysis
38. Quimby; B , Giarrocco;V., (1992), Improved análisis of sulphur nitrogen, and other heteroatomic compounds in gasoline an diesel range material using GC/atomic emission detection, J. High resolution chromatography, 15
39. UOP Method 313-70, (1970), nitrogen bases in petroleum distillates by color indicator titration, universal oil products company, Illinois

## **APÉNDICE I**



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 301/2000

PEMEX - DIESEL

| <u>Pruebas</u>                         | <u>Unidades</u> | <u>Métodos.(1)(2)</u> | <u>Especificaciones</u> |
|--|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| Peso Específico a 20/4°C               |                 | D 1298                | Reportar                |
| Destilación (3)                        |                 | D 86                  |                         |
| Temp. Inicial de Ebullición            | °C              |                       | Reportar                |
| El 10% Destila a:                      | °C              |                       | 275 Máx.                |
| El 50% Destila a:                      | °C              |                       | Reportar                |
| El 90% Destila a:                      | °C              |                       | 345 Máx.                |
| Temp. Final de Ebullición              | °C              |                       | Reportar                |
| Temp. de Inflamación                   | °C              | D 93                  | 45 Min                  |
| Temp. de Ecurrimiento                  | °C              | D 97                  | (4)                     |
| Temp. de Nublamiento                   | °C              | D 2500                | Reportar                |
| Número de Cetano o Índice de Cetano    |                 | D 613<br>D 976        | 48 Min.<br>48 Min.      |
| Azufre Total                           | % peso          | D 4294                | 0.05 Máx.               |
| Corrosión al Cu, 3 h. a 50°C           |                 | D 130                 | Std. 1 Máx.             |
| Carbón Ramsbottom (en 10% del Residuo) | % peso          | D 524                 | 0.25 Máx.               |

HOJA 1/2

FHC  
FHC/RFU





Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 301/2000

PEMEX - DIESEL

| Pruebas                      | Unidades | Métodos (1)(2) | Especificaciones |
|------------------------------|----------|----------------|------------------|
| Agua y Sedimento             | % vol    | D 1796         | 0.05 Máx.        |
| Viscosidad Cinemática a 40°C | cSt      | D 445          | 1.9 / 4.1        |
| Cenizas                      | % peso   | D 482          | 0.01 Máx.        |
| Color ASTM                   |          | D 1500         | 2.5 Máx.         |
| Aromáticos                   | % vol.   | D 1319, D 5186 | 30 Máx.          |

OBSERVACIONES:

- (1) Los métodos ASTM corresponden a los revisados en la última edición publicada
- (2) La tolerancia de precisión y bias que están en los métodos ASTM, repetibilidad y reproducibilidad, se aplicarán en los análisis comparativos de calidad del producto. ESTA CONSIDERACION NO ES APLICABLE EN LOS CENTROS PRODUCTORES, LOS QUE INVARIABLEMENTE DEBERAN CUMPLIR CON EL LIMITE ESPECIFICADO
- (3) Las temperaturas de destilación son corregidas a 760 mm de Hg
- (4) De Marzo a Octubre 0°C Máx, de Noviembre a Febrero -5°C Máx.

|                               |   |                                  |                                   |
|-------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Autoriza                      |   | Lic. Guillermo Ruiz Gutiérrez    | Subdirección de Planeación.       |
| Autoriza                      |   | Ing. Francisco Delgado Cortés    | Subdirección de Producción        |
| Autoriza                      |   | Lic. Emilio Aguado Calvet        | Subdirección Comercial            |
| Propone                       |   | Ing. Pedro I. Hernández Delgado  | Gcia. de Evaluación de Refinación |
| Propone                       |   | Lic. Luis Islas Tapia            | Gcia. de Comercialización         |
| Propone                       |   | Ing. Alberto E. Alcaraz Granados | Gcia. de Control de Producción    |
| Revisión Técnica: 3           | Sustituye a Especificación No. 301/98, Octubre 1997 |                                  |                                   |
| Fecha de revisión: Enero 2000 | Especificación No. 301/2000                         | Próxima revisión: Enero 2002     |                                   |

HOJA 2/2

FHC  
FHC/RFU



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 302/2000

DIESEL DESULFURADO

| <u>Pruebas</u>                            | <u>Unidades</u> | <u>Métodos (1)(2)</u> | <u>Especificaciones</u> |
|---|-----------------|-----------------------|-------------------------|
| Destilación (3)                           |                 | D 86                  |                         |
| El 10% Destila a:                         | °C              |                       | Reportar                |
| El 90% Destila a:                         | °C              |                       | 350 Máx                 |
| Temp. de Inflamación                      | °C              | D 93                  | 41 Mín                  |
| Temp. de Escumamiento                     | °C              | D 97                  | (4)*                    |
| Temp. de nublamiento                      | °C              | D 2500                | Reportar                |
| Indice de Cetano                          | -               | D 976                 | 45 Mín.                 |
| Azufre Total                              | % peso          | D 4294                | 0.5 Máx                 |
| Corrosión al Cu, 3 h a 50°C               |                 | D 130                 | Std 2 Máx.              |
| Carbón Ramsbotton<br>(en 10% del Residuo) | % peso          | D 524                 | 0.25 Máx.               |
| Agua y Sedimento                          | % vol           | D 1796                | 0.05 Máx.               |
| Viscosidad S S U a 37.8°C                 | seg             | D 445 y D 2161        | 32 / 40                 |
| Viscosidad Cinemática a 40°C              | cSt             | D 445                 | 1.9 / 4.1               |

HOJA 1/2

FHC  
FHC/RFU

75



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 302/2000

DIESEL DESULFURADO

| <u>Pruebas</u> | <u>Unidades</u> | <u>Métodos (1)(2)</u> | <u>Especificaciones</u> |      |
|----------------|-----------------|-----------------------|-------------------------|------|
| Cenizas        | % peso          | D 482                 | 0 01                    | Máx. |
| Color ASTM     |                 | D 1500                | 2 5                     | Máx. |

OBSERVACIONES:

- (1) Los métodos ASTM corresponden a los revisados en la última edición publicada
- (2) La tolerancia de precisión y bias que están en los métodos ASTM repetibilidad y reproducibilidad, se aplicarán en los análisis comparativos de calidad del producto. ESTA CONSIDERACION NO ES APLICABLE EN LOS CENTROS PRODUCTORES, LOS QUE INVARIABLEMENTE DEBERAN CUMPLIR CON EL LIMITE ESPECIFICADO.
- (3) Las temperaturas de destilación son corregidas a 760 mm de Hg
- (4)\* De Marzo a Octubre 0° C, de Noviembre a Febrero -5° C Máxima.

|                               |  |   |                                   |
|-------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| Autoriza                      |  | Lic. Guillermo Ruiz Gutiérrez                       | Subdirección de Planeación.       |
| Autoriza                      |  | Ing. Francisco Delgado Cortés                       | Subdirección de Producción        |
| Autoriza                      |  | Lic. Emilio Aguado Calvet                           | Subdirección Comercial            |
| Propone                       |  | Ing. Pedro I. Hernández Delgado                     | Gcía. de Evaluación de Refinación |
| Propone                       |  | Lic. Luis Islas Tapia                               | Gcía. de Comercialización         |
| Propone                       |  | Ing. Alberto E. Alcaraz Granados                    | Gcía. de Control de Producción    |
| Revisión Técnica: 3           |  | Sustituye a especificación No. 302/98, Octubre 1998 |                                   |
| Fecha de revisión: Enero 2000 |  | Especificación No. 302/2000                         | Próxima revisión: Enero 2002      |

HOJA 2/2

FHC  
FHC/RFO



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 303/2000

10

DIESEL MARINO ESPECIAL

| Pruebas                                   | Unidades | Métodos (1)(2) | Especificaciones |
|---|----------|----------------|------------------|
| Peso Especifico a 20/4°C                  |          | D 1298         | Reportar         |
| Destilación (3)                           |          | D 86           |                  |
| El 10% Destila a:                         | °C       |                | Reportar         |
| El 90% Destila a:                         | °C       |                | 350 Máx          |
| Temp. de Inflamación                      | °C       | D 93           | 60 Mín           |
| Temp de Escumamiento                      | °C       | D 97           | (4)              |
| Temp. de Nublamiento                      | °C       | D 2500         | Reportar         |
| Indice de Cetano                          |          | D 976          | 40 Mín           |
| Azufre Total                              | % peso   | D 4294         | 0.05 Máx         |
| Corrosión al Cu, 3 h. a 50°C              |          | D 130          | Std. 2 Máx.      |
| Carbón Ramsbotton<br>(en 10% del Residuo) | % peso   | D 524          | 0.25 Máx.        |
| Agua y Sedimento                          | % vol.   | D 1796         | 0.05 Máx.        |

FHC  
FHC/RFU

HOJA 1/2



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 303/2000

DIESEL MARINO ESPECIAL

| Pruebas                      | Unidades | Métodos.(1)(2) | Especificaciones |
|------------------------------|----------|----------------|------------------|
| Viscosidad S.S.U. a 37.8°C   | seg      | D 445 y D 2161 | 32 / 40          |
| Viscosidad Cinemática a 40°C | cSt      | D 445          | 19 / 41          |
| Cenizas                      | % peso   | D 482          | 0.01 Máx         |
| Color                        |          | Visual         | Morado           |

OBSERVACIONES:

- (1) Los métodos ASTM corresponden a los revisados en la última edición publicada
- (2) La tolerancia de precisión y bias que están en los métodos ASTM repetibilidad y reproducibilidad, se aplicarán en los análisis comparativos de calidad del producto. ESTA CONSIDERACION NO ES APLICABLE EN LOS CENTROS PRODUCTORES. LOS QUE INVARIABLEMENTE DEBERÁN CUMPLIR CON EL LIMITE ESPECIFICADO.
- (3) Las temperaturas de destilación son corregidas a 760 mm de Hg
- (4) De Marzo a Octubre 0°C Máx, de Noviembre a Febrero -5°C Máx

|                               |   |                                  |                                   |
|-------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Autoriza                      |   | Lic. Guillermo Ruiz Gutiérrez    | Subdirección de Planeación.       |
| Autoriza                      |   | Ing. Francisco Delgado Cortés    | Subdirección de Producción        |
| Autoriza                      |   | Lic. Emilio Aguado Calvet        | Subdirección Comercial            |
| Propone                       |   | Ing. Pedro I. Hernández Delgado  | Gcia. de Evaluación de Refinación |
| Propone                       |   | Lic. Luis Islas Tapia            | Gcia. de Comercialización         |
| Propone                       |   | Ing. Alberto E. Alcaraz Granados | Gcia. de Control de Producción    |
| Revisión Técnica: 5           | Sustituye a especificación No.303/99, Septiembre 1999 |                                  |                                   |
| Fecha de revisión: Enero 2000 | Especificación No. 303/2000                           | Próxima revisión: Enero 2002     |                                   |

FHC/RFU  
ENC

HOJA 22



Hoja Técnica de Especificaciones

NOMBRE DEL PRODUCTO:  
Especificación No 304/2000

DIESEL INDUSTRIAL  
BAJO AZUFRE (1)

| Pruebas                      | Unidades | Métodos (2)(3) | Especificaciones |      |
|------------------------------|----------|----------------|------------------|------|
| Peso Específico a 20/4°C     |          | D 1298         | Reportar         |      |
| Temp. de Inflamación         | °C       | D 93           | 52               | Mín. |
| Temp. de Escurrimiento       | °C       | D 97           | +10              | Máx  |
| Azufre Total                 | % peso   | D 4294         | 0.05             | Máx. |
| Agua y Sedimento             | % vol    | D 1796         | 0.05             | Máx. |
| Viscosidad Cinemática a 40°C | cSt      | D 445          | 1.9 / 5.8        |      |
| Color A S.T.M.               |          | D 1500         | 5                | Máx. |

OBSERVACIONES:

- (1) El Diesel Industrial Bajo Azufre es para uso exclusivo en quemadores de flama abierta, no debe utilizarse en motores de combustión interna, por no satisfacer los requerimientos necesarios para dicho uso.
- (2) Los métodos ASTM corresponden a los revisados en la última edición publicada
- (3) La tolerancia de precisión y bias que están en los métodos ASTM, repetibilidad y reproducibilidad se aplicarán en los análisis comparativos de calidad del producto. ESTA CONSIDERACION NO ES APLICABLE EN LOS CENTROS PRODUCTORES, LOS QUE INVARIABLEMENTE DEBERAN CUMPLIR CON EL LIMITE ESPECIFICADO.

|                               |   |                                  |                                   |
|-------------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Autoriza                      |   | Lic. Guillermo Ruiz Gutiérrez    | Subdirección de Planeación.       |
| Autoriza                      |   | Ing. Francisco Delgado Cortés    | Subdirección de Producción        |
| Autoriza                      |   | Lic. Emilio Aguado Calvet        | Subdirección Comercial            |
| Propone                       |   | Ing. Pedro I. Hernández Delgado  | Gcía. de Evaluación de Refinación |
| Propone                       |   | Lic. Luis Islas Tapia            | Gcía. de Comercialización         |
| Propone                       |   | Ing. Alberto E. Alcaraz Granados | Gcía. de Control de Producción    |
| Revisión Técnica: 3           | Sustituye a Especificación No. 304/98, Diciembre 1998 |                                  |                                   |
| Fecha de revisión: Enero 2000 | Especificación No. 304/2000                           | Próxima revisión: Enero 2002     |                                   |

FHC  
FHC/RFL

HOJA 1

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

79