

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS**



DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS Y NITROGENADOS EN GASÓLEO DE VACÍO (VGO) POR CROMATOGRFIA DE GASES ACOPLADO A DETECTORES ESPECÍFICOS DE AZUFRE Y NITRÓGENO POR QUIMIOLUMINISCENCIA.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por el Br. Luis Enrique Fernández Dumont para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Abril 2016

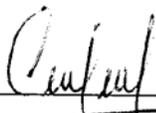
Nosotros, Profesor Luis Gómez, Investigador del Centro de Química Analítica (CQA) de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y Lic. César Pazo, Jefe del Laboratorio de calidad de gases de la Gerencia de Química Analítica del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (INTEVEP).

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

"DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS Y NITROGENADOS EN GASÓLEO DE VACÍO (VGO) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A DETECTORES ESPECÍFICOS DE AZUFRE Y NITRÓGENO POR QUIMIOLUMINISCENCIA"

Que presenta el Br. Luis Fernández, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de calidad de gases de la Gerencia de Química Analítica del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo (INTEVEP) bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril, 2016.



Lic. César Pazo

Tutor



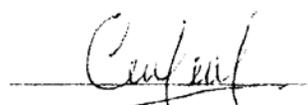
Dr. Luis Gómez

Tutor

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela como jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

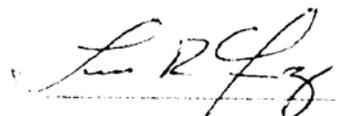
"DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS Y NITROGENADOS EN GASÓLEO DE VACÍO (VGO) POR CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADO A DETECTORES ESPECÍFICOS DE AZUFRE Y NITRÓGENO POR QUIMIOLUMINISCENCIA"

Presentado por el Br. Luis Fernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



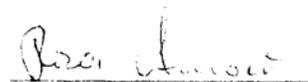
Lic. César Pazo

Tutor



Dr. Luis Gómez

Tutor



Prof. Rosa Amaro

Jurado



Prof. Rafael Golding

Jurado

RESUMEN

La presencia de hidrocarburos con hetero átomos de azufre y nitrógeno en el petróleo y sus derivados es una preocupación, debido a los efectos desfavorables al ambiente y a los procesos de refinación. Estos compuestos son considerados contaminantes de los combustibles fósiles, siendo su presencia indeseable, ya que causan corrosión en las tuberías, envenenan los catalizadores empleados en los diversos procesos de refinación, confieren color a los productos finales y su combustión origina especies consideradas las principales responsables de la lluvia ácida. Debido a ello, se vienen haciendo esfuerzos a nivel de procesos e investigación básica orientados a la disminución de estos compuestos en los productos del petróleo. En este trabajo especial de grado se desarrolló un método para el análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en gasóleos de vacío (VGO) con contenido de azufre total en un rango de 1,3 –3,4 % m/m de azufre y 1800-2000 mg/g de nitrógeno, procedentes de las distintas refinerías que componen el circuito de PDVSA. Se realizó la identificación de los compuestos azufrados y nitrogenados presentes discriminados en familias empleando la técnica de GC/EM. Seguidamente se realizó su cuantificación empleando la cromatografía de gases con un detector específico de azufre (SCD) y nitrógeno (NCD) por quimioluminiscencia, sin tratamiento previo de la muestra. Se logró determinar en todas las muestras analizadas la presencia de benzotiofeno (BTs), dibenzotiofeno (DBT), y sus alquil-derivados C1, C2, y C3, constituidos principalmente por sustituyentes metilo (-CH₃). También se detectó la presencia de Fenantrotiofeno (FnTs) y Benzonaftotiofeno (NfBTs) en caso de los compuestos azufrados y únicamente se determinó la presencia de Quinolina en el caso de los compuestos nitrogenados. De esta forma se pudo generar una huella característica para el VGO de cada refinería, que les permita a los profesionales encargados de los diferentes procesos de refinación tomar decisiones y plantear nuevas estrategias para la remoción de estos compuestos contaminantes.

Palabras claves: CG, SCD, NCD, quimioluminiscencia, VGO

AGRADECIMIENTOS

A Dios gracias por permitirme vivir, equivocarme y aprender de mis errores, por siempre guiar mis pasos y ayudarme a lograr mis metas.

Gracias a mis padres Ingrid y Luis, por criarme, brindarme una educación de calidad, forjarme el carácter, enseñarme valores y principios que me permitieron llegar a este logro, que es mío y de ustedes. De manera muy especial a mi abuela LUISA TERESA FLORES, por enseñarme el precio de la constancia, del valor y el trabajo duro, gracias por siempre acompañarme aunque ya no estés con nosotros y espero que te sientas orgullosa donde quieras que estés Te amo abuela. Debo agradecer a mis primos por siempre creer en mí y apoyarme en todo momento. De manera especial, quiero agradecer a mi tía Marinda y Carlos Omar, son y serán un ejemplo a seguir, fuente infinita de inspiración y de logro.

También deseo agradecer a mi familia académica comenzando por mis profesores: María, Nuri, Carmen, Jairo, José, Marisol, Jorge e Irwin, por forjarme no solo académicamente, sino, personalmente. Por otra parte se encuentran mis grandes amigos: Fabian, Estefania, Nairim, Johana, Yenifer, Iriadna, Emanuel y Julieta, gracias por estar siempre presente y saber que decir y hacer en momentos difíciles, por soportar mis bromas y por cultivar esta amistad... LOS QUIERO MUCHACHOS.

Quiero agradecer también a mi gran Amor Ailyn Canache, a ti mi cielo gracias por acompañarme en cada uno de los momentos de esta carrera, gracias por siempre creer en mí y apoyarme de manera incondicional, por acompañarme en los desvelos, alegrías y desilusiones... Te amo MI NEGRA gracias por llegar a mi vida.

Quiero agradecer de igual forma a mis tutores: Prof. Luis Gómez, por todas sus enseñanzas, elocuencias y consejos. Lic. César Pazo, por guiarme en esta

investigación y ser más que un compañero de trabajo un amigo, se les aprecia mucho.

De igual forma agradecer PDVSA INTEVEP por brindarme a oportunidad de realizar este TEG y aportar un granito de arena para la industria petrolera venezolana, así mismo, agradecer a las personas que hicieron vida en el Laboratorio de Escala Banco y Calidad de gases por brindarme su colaboración y confianza durante los 9 mese de desarrollo de esta tesis. Y por último a mi Alma Mater Universidad Central de Venezuela, por darme las mejores lecciones de mi vida, no solo en las aulas de clases, sino, fuera de ellas, gracias por hacerme un profesional útil para mi país y un ser humano productivo para mi familia.

INDICE GENERAL

Páginas

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEORICO	4
2.1. Clasificación del petróleo.	4
2.1.1. Clasificación del petróleo	4
a. Clasificación según la gravedad específica (API).	4
b. Clasificación según el contenido de azufre.	6
2.2. Refinación del petróleo.	6
2.2.1. Operación de Separación del crudo en las Refinerías.	7
a. Destilación Atmosférica.	7
b. Destilación al Vacío.	9
2.3. Procesos de conversión del crudo.	10
2.3.1. Procesos de craqueo o ruptura de moléculas.	11
a. Craqueo catalítico Fluidizado (FCC).	11
b. Craqueo Térmico.	12
2.4. Procesos de Hidrotratamiento.	12
2.4.1. Hidrodesulfuración.	13
2.4.2. Hidrodesnitrogenación.	16
2.5. Efectos de los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en combustibles fósiles sobre el medio ambiente.	19
2.6. Metodologías empleadas para la identificación y cuantificación de compuestos azufrados y nitrogenados.	21

2.6.1. Cromatografía de gases.	22
2.6.2. Fundamentos de la cromatografía de gases.	23
a. Teoría del proceso Cromatográfico.	23
i. Factores Termodinámicos.	24
ii. Factores Cinéticos.	26
2.6.3. Componentes del cromatógrafo de gases.	29
a. Gas de Arrastre.	30
i. Curva de Van Deemter.	32
b. Sistema de inyección de muestra.	34
c. Columna Cromatográfica.	37
i. Fase estacionaria.	39
d. Sistema de detección acoplado a Cromatografía de gases.	41
i. Detector fotométrico de llama (FPD).	41
ii. Detector de Nitrógeno y Fósforo (NPD).	42
iii. Detector de Emisión Atómica (AED).	42
e. Detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (NCD) y Azufre (SCD).	42
2.6.4. Mecanismos y principios de operación.	45
a. Detector de nitrógeno quimioluminiscente (NCD)	46
b. Detector de azufre quimioluminiscente (SCD)	48

2.7.	Acoplamiento de la Cromatografía de Gases y Espectrometría de masas (CG-EM) en la identificación de compuestos azufrados y nitrogenados.	49
2.7.1.	Espectrómetro de masa (EM)	49
2.8.	Análisis de Destilación Simulada.	51
3.	ANTECEDENTES	54
4.	OBJETIVOS	60
4.1.	Objetivo general	60
4.2.	Objetivos Específicos	60
5.	MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN	61
5.1.	Instrumentación	61
5.1.1.	Cromatógrafo de gases acoplado a detectores selectivos de azufre (SCD) y nitrógeno (NCD).	61
5.1.2.	Cromatógrafo de gases acoplado a una espectrómetro de masa (CG-EM)	64
5.2.	Reactivos y Materiales	65
6.	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	66
6.1.	Muestra de Referencia Interna	66

6.2. Adecuación de Condiciones Cromatográficas	67
a. Columna Cromatográfica.	67
b. Tipo de gas de arrastre.	68
c. Parámetros Cromatográficos.	68
6.3. Análisis Cualitativo de los compuestos azufrados y nitrogenados.	68
i. Identificación mediante la referencia interna y uso de patrones certificados puros.	68
ii. Identificación por CG-EM	69
i.Extracción de los compuestos azufrados saturados y aromáticos.	69
ii. Extracción de compuestos nitrogenados en fracciones básicas y neutras.	72
b. Análisis Cuantitativo.	74
i. Evaluación de parámetros.	74
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	76
7.1. Adecuación de condiciones cromatográficas	76
a. Optimización de la programación de Temperatura	78
b. Relación de división en el puerto de inyección	80
c. Gas de arrastre	81
d. Condiciones Finales del Método cromatográfico	85

7.2. Análisis Cualitativo.	86
a. Inyección de la muestra de referencia interna y patrones certificados puros	86
b. Análisis cualitativo mediante Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)	94
7.3. Análisis Cuantitativo	103
a. Evaluación de la repetitividad del sistema cromatográfico	103
b. Evaluación de la linealidad de la técnica	104
c. Estudio de la respuesta equimolar presentada por los detectores de azufre y nitrógeno por quimioluminiscencia.	109
d. Cuantificación de azufre y nitrógeno total en muestras en muestras de VGO pertenecientes al Circuito de refinerías de PDVSA empleando estándares externos.	111
8. CONCLUSIONES	117
9. RECOMENDACIONES	119
10. REFERENCIAS	120

INDICE DE FIGURAS	Páginas
Figura 1. Esquema del proceso de destilación atmosférica	8
Figura 2. Esquema del proceso de destilación al Vacío	9
Figura 3. Especies Azufradas presentes en el petróleo Crudo	14
Figura 4. Orden de reactividad de las especies azufradas	14
Figura 5. Rutas planteadas del HDS para el DMDBT	15
Figura 6. Representación esquemática del proceso de desulfuración	16
Figura 7. Especies nitrogenadas presentes en el petróleo crudo	17
Figura 8. Orden de reacción de las especies nitrogenadas frente a la HDN	17
Figura 9. Hidrodesnitrogenación de la piridina	18
Figura 10. Mecanismo de formación de lluvia acida	20

Figura 11. Efectos de la lluvia acida	21
Figura 12. Relación del factor de retención	25
Figura 13. Factor de selectividad	26
Figura 14. Separación de dos componentes con tres valores distintos de resolución (Rs).	29
Figura 15. Diagrama general de un cromatógrafo de gases acoplado a detectores específicos de azufre y nitrógeno	30
Figura 16. Diferencia en la curva de Van Deemter para tres gases de arrastre comúnmente empleados N₂, He, H₂	33
Figura 17. Modos de inyección de muestra con un puerto Split/Splitless	36
Figura 18. Tipos de Columnas capilares	38
Figura 19. Cromatógrafo de gases acoplado a detectores de quimioluminiscentes de azufre y nitrógeno	46
Figura 20. Esquema general de un pirolizador NCD	47

Figura 21. Esquema general de un pirolizador SCD	48
Figura 22. Esquema general de espectrómetro de masas	51
Figura 23. Curva de destilación simulada para un crudo	52
Figura 24. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a Detectores de quimioluminiscencia de azufre 335 y nitrógeno Sievers 255.	63
Figura 25. Cromatógrafo de gases marca Thermo Trace Ultra acoplado al espectrómetro de masas marca Thermo DSQ II.	64
Figura 26. Montaje y procedimiento de separación tipo SARA para muestra de VGO de referencia interna	71
Figura 27. Diagrama de flujo de la separación de compuestos aromáticos en muestras de VGO	72
Figura 28. Diagrama de flujo de la separación de compuestos Nitrogenados en muestras de VGO	73
Figura 29. Cromatogramas comparativos para una muestra de VGO	77

entre dos columnas

Figura 30. Cromatograma de VGO de referencia interna generado a partir de la programación de temperatura final 79

Figura 31. Modificación de la relación de división para una muestra de VGO modelo 80

Figura 32. Esquema transversal del pirolizador del detector de azufre (SCD), marca Sievers 355. 82

Figura 33. Cromatogramas obtenidos durante la optimización del flujo de gas de arrastre. 83

Figura 34. Cromatogramas de la distribución de compuestos azufrados y nitrogenados en una muestra de referencia interna con las condiciones finales del Método. 86

Figura 35. Identificación de especies por comparación directa de tiempo de retención. 87

Figura 36. Comparación directa del tiempo de retención entre un patrón de quinolina y la muestra de VGO. 88

Figura 37.. Cromatograma del extracto aromático polar analizado en 90

modo SCAM

Figura 38. Cromatograma de ión Benzotiofeno y sus homólogos sustituidos.	91
Figura 39. Cromatograma del ión Dibenzotiofeno y sus homólogos sustituidos.	92
Figura 40. Fenantrotiofeno y sus homologos alquil sustituidos.	93
Figura 41. Benzonaftotiofeno y sus alquil sustituidos.	93
Figura 42. Cromatograma de iones característicos de compuestos azufrados presentes en el VGO	94
Figura 43. Cromatograma de los compuestos azufrados de un Gasóleo de Vacío.	95
Figura 44. Cromatograma del extracto de compuestos nitrogenados básicos analizados por CG-EM.	98
Figura 45. Extracción de los iones correspondiente al pirrol, piridina y quinolina.	99

Figura 46. Cromatograma del extracto de compuestos nitrogenados neutros analizados por CG-EM.	100
Figura 47. Cromatograma de iones nitrogenados neutros por separado.	101
Figura 48. Cromatograma de compuestos nitrogenados generados con el detector NCD.	102
Figura 49. Curva de linealidad para bajas concentraciones de azufre.	102
Figura 50. Curva de linealidad para Altas concentraciones de azufre.	105
Figura 51. Curva de calibración de Nitrógeno para bajas concentraciones.	105
Figura 52. Curva de calibración de Nitrógeno para altas concentraciones.	106
Figura 53. Relación entre la relación de división de la muestra y la respuesta del detector SCD.	106
Figura 54. Análisis de residuales para concentraciones bajas de azufre.	107

Figura 55. Análisis de residuales para concentraciones altas de azufre	107
Figura 56. Análisis de residuales para concentraciones bajas de nitrógeno	107

INDICE DE TABLAS	Páginas
Tabla 1. Clasificación del petróleo según la gravedad API.	5
Tabla 2. Clasificación del petróleo según el contenido de azufre.	6
Tabla 3. Productos de la destilación al vacío.	10
Tabla 4. Tipo de gases empleados según el detector.	31
Tabla 5. Características de los gases de arrastre.	31
Tabla 6. Comparación de las columnas de cromatografía de gases.	38
Tabla 7. Algunas fases estacionarias más comúnmente empleadas.	40
Tabla 8. Condiciones típicas de operación de los detectores SCD y NCD.	62
Tabla 9. Datos del Gasóleo de referencia.	67
Tabla 10. Adecuación de condiciones para la extracción de compuestos aromaticos de muestras de VGO.	71
Tabla 11. Sistema de solventes empleados para separación de compuestos nitrogenados.	73
Tabla 12. Condiciones cromatográficas iniciales.	76
Tabla 13. Programación final de temperatura para muestras de VGO.	79
Tabla 14. Condiciones finales del Método cromatográfico.	85
Tabla 15. Compuestos identificados a partir de inyección de patrones y reactivos analíticos.	88
Tabla 16. Condiciones de trabajo del cromatografo de Gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).	89
Tabla 17. Masa molecular de los compuestos azufrados seleccionados para el análisis en modo SIM.	91
Tabla 18. Tabla de calibración de Compuestos Azufrados en VGO.	96
Tabla 19. Evaluación de la reproducibilidad del sistema cromatográfico.	104
Tabla 20. Valores de $S_{y/x}$ de bajas y altas concentraciones de Azufre.	108

Tabla 21. Áreas de Dibenzotiofeno (DBT) para diferentes relaciones de división.	109
Tabla 22. Áreas de Quinolina para diferentes relaciones de división	110
Tabla 23. Valores de sensibilidad empleados para la cuantificación.	112
Tabla 24. Concentración de nitrógeno y azufre utilizando la cuantificación del GC-NCD/SCD	112

1. INTRODUCCIÓN.

Durante muchos años el petróleo ha sido una de las principales fuentes de energía a nivel mundial y la principal fuente de ingresos para muchos países incluyendo el nuestro. Sin embargo, en las últimas décadas las fuentes nacionales y mundiales de crudos ligeros han comenzado a agotarse. En vista de esto, a fin de suplir las necesidades energéticas mundiales ha surgido la necesidad de comenzar a explotar y refinar los crudos pesados y extra pesados, los cuales presentan un alto contenido de compuestos azufrados y nitrogenados ⁽¹⁾. Por otra parte, las legislaciones ambientales se han vuelto cada vez más restrictivas, limitando solo el uso de combustibles de bajos contenidos de azufre, nitrógeno y metales ⁽²⁾.

El petróleo crudo contiene de forma natural compuestos azufrados y nitrogenados que representan un gran problema para las refinerías, ya que causan el envenenamiento de los catalizadores empleados en procesos de conversión catalítica, inclusive cuando estos compuestos se encuentran en concentraciones muy bajas. Debido a ello, es fundamental conocer de forma precisa la concentración de estos contaminantes, contribuyendo de esta manera al monitoreo, control de calidad, desarrollo de investigaciones y productos que contribuyan con el medio ambiente ⁽³⁾. En este sentido, es necesario conocer que a pesar de las bajas concentraciones de azufre y nitrógeno presentes en la alimentación del proceso de refinación, estas se hacen importantes, en las fracciones pesadas obtenidas durante la etapa destilación, específicamente de la destilación al vacío, donde se separan fracciones como gasóleos de vacío (VGO de sus siglas en ingles), el cuales una mezcla de hidrocarburos provenientes de la torre de vacío que cuyas moléculas contienen entre 15 a 23 átomos de carbono, con un rango de ebullición de 300 °C a 500°C y se clasifica como gasóleo ligero de vacío (LVGO) y el gasóleo pesado de vacío (HVGO). Estos gasóleos sirven como carga de las plantas de craqueo catalítico, en donde la presencia de un catalizador y altas temperaturas

favorece el rompimiento de las moléculas que lo conforman produciendo especies muchos más simples, que se emplean en diferentes productos ⁽⁴⁾.

La identificación y cuantificación de estos compuestos (nitrogenados y azufrados) en este tipo de fracciones pesadas del petróleo es de vital importancia, ya que a partir de estos se generan hidrocarburos como gasolina, diesel y gasoil que pueden contener cantidades significativas de azufre y nitrógeno. Este tipo de hidrocarburos al entrar en combustión ya sea en el parque automotor o industrial, generan óxidos de azufre y de nitrógeno que son contaminantes ampliamente conocidos del aire. En la atmósfera el NO y SO₂ se oxidan rápidamente formando NO₂ y SO₃, este efecto se ve favorecido con presencia de rayos solares por efecto fototérmico y material orgánico presente en el aire. El NO₂ y el SO₃ reaccionan con el agua para formar los ácidos nítrico (HNO₃) y sulfúrico (H₂SO₄), los cuales precipitan en forma de lluvia acida causando graves daños tanto a los seres vivos como a diversas superficies ⁽⁵⁾. En este sentido las exigencias actuales para el análisis de estos compuestos son cada vez mayores, las muestras más complejas, requiriendo límites de detección más bajos y la discriminación de especies cada vez más detallada. Una de las técnicas que cumple con estos requerimientos es la cromatografía gaseosa acoplada a detectores específicos de azufre y nitrógeno por quimioluminiscencia ⁽⁶⁾, desarrollada por Richard Benner y Daniel Stedman en 1989, basándose en la emisión electromagnética de las moléculas de azufre y nitrógeno, mediante el tratamiento oxidativo de la muestra para su posterior excitación por la reacción con ozono, siendo altamente sensible para detección y cuantificación de estos elementos ⁽⁷⁾

Esta investigación tiene por objeto desarrollar una metodología cromatográfica para la identificación y cuantificación de especies azufradas y nitrogenadas en gasóleo de vacío (VGO). Con el fin de brindar una herramienta rápida y precisa a los profesionales encargados de los procesos de refinación en la toma de decisiones y de esta manera plantear estrategias que permitan la remoción de estos compuestos. A su vez,

complementar las metodologías empleadas actualmente en la Gerencia de Química Analítica de PDVSA-INTEVEP para el análisis de estos elementos en muestras pesadas.

2. MARCO TEORICO.

2.1. El petróleo.

El petróleo es una de las sustancias más valiosas que existen, ya que actualmente representa la principal fuente de energía a nivel mundial, y la materia prima más importante objeto de comercio entre los países ⁽⁸⁾. Consiste en una mezcla de hidrocarburos y otros compuestos que contienen cantidades significativas de azufre, nitrógeno, oxígeno e incluye impurezas como agua, sales y sedimentos. La proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo varían con cada yacimiento, van desde un líquido opaco, negro y grueso, con un gran contenido de azufre e hidrocarburos (Crudos pesados), hasta aquellos crudos que poseen menos de 1% en peso de azufre, con mayor cantidad de hidrocarburos livianos (Crudos livianos) con una coloración clara o traslúcida ⁽⁹⁾.

2.2. Clasificación del petróleo.

La forma de estimar costos y tipo de proceso de refinación es mediante una descripción completa del crudo y sus componentes, incluida la clasificación según su naturaleza y propiedades físico-químicas. Sin embargo, existen tres propiedades que son especialmente útiles para clasificar y comparar rápidamente los crudos: la densidad o la gravedad específica (API), la composición química y el contenido de azufre ⁽¹⁰⁾.

a. Clasificación según la gravedad específica (API).

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad. Los crudos más livianos tienen una mayor proporción de moléculas pequeñas, que las refinerías

pueden convertir en productos de mayor valor comercial (Gas licuado del petróleo, gasolina liviana, gasolina pesada y diesel) con un proceso de refinación simple. Mientras que los crudos más pesados tienen una proporción más altas de moléculas grandes, que requieren de un procesamiento más complejo para generar productos de mayor valor comercial, como también combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados ⁽¹¹⁾.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo según su gravedad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), y esta es una conversión de la gravedad específica para definir mejor la escala de densidad de los crudos y productos ⁽¹²⁾. Esta clasificación se muestra en la Tabla 1.

Se definen por la siguiente correlación:

$$API^{\circ} = \left(\frac{141.5}{sp} \right) - 131,5 \quad (1)$$

En donde **sp**: gravedad específica se define como la relación entre la densidad del crudo a 60 °F y la del agua a la misma temperatura ⁽¹³⁾.

Tabla 1. Clasificación del petróleo según la gravedad API ⁽¹³⁾.

Petróleo	Densidad (Kg/m ³)	°API
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	< 0.83	>39

b. Clasificación según el contenido de azufre.

De acuerdo al contenido de azufre, el petróleo puede clasificarse en petróleo dulce (Sweet Crude Oil) y petróleo ácido (Sour Crude Oil). El petróleo dulce tiene menos de 0.5% de contenido azufre, mientras que el petróleo ácido tiene al menos 1% de contenido de Azufre como se muestra en la Tabla 2. Aunque el término de crudo “ácido” hacía referencia inicialmente a los crudos que contenían sulfuro de hidrógeno disuelto independientemente del contenido de azufre total.

Tabla 2. Clasificación del petróleo según el contenido de azufre ⁽¹³⁾.

Tipo de petróleo	Concentración de azufre (%m/m)
Dulce	<0.5
Intermedio	0.5-1.0
Ácido	>1.0

2.2. Refinación del petróleo.

El petróleo crudo que sale de los pozos es prácticamente inutilizable, es por eso que se somete a un proceso de transformación denominado refinación ⁽¹⁴⁾. Esta consiste en un conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y, además adecuar los productos terminados a las especificaciones ambientales y comerciales ⁽¹⁵⁾.

Previo al proceso de refinación el crudo sufre una serie de separaciones físicas como la extracción del gas natural y el desalado del crudo. El gas natural se envía a otro sector de la planta de refinación, donde sufre un proceso denominado endulzamiento, encargado básicamente de eliminar las moléculas de sulfuro de hidrogeno (H₂S) del

gas. Por otra parte se encuentra el proceso de desalinización del crudo, el cual consiste en eliminar el agua, sólidos en suspensión, sales inorgánicas y trazas de metales disueltos en agua. A fin de reducir la corrosión, el taponamiento y la formación de incrustaciones en el equipo, y evitar el envenenamiento de los catalizadores en las unidades de proceso.

Los procesos y operaciones de refinación de petróleo se clasifican básicamente en: separación, conversión, tratamiento, formulación y mezcla⁽¹⁶⁾.

2.2.1. Operación de Separación del crudo en las Refinerías.

El primer paso en la refinación de petróleo es el fraccionamiento o separación del crudo mediante torres de destilación. El petróleo crudo calentado se separa físicamente en distintas fracciones, las cuales se clasifican y se diferencian por puntos de ebullición específicos y por orden decreciente de volatilidad⁽¹⁷⁾. Generalmente el proceso de destilación del crudo se divide en dos fases, la primera se lleva a cabo en la torre de destilación atmosférica (topping), la cual produce fracciones y destilado ligeros, va seguida inmediatamente de una torre de destilación al vacío que procesa los productos residuales atmosféricos. Después de la destilación, sólo unos pocos hidrocarburos son adecuados para utilizarlos como productos acabados sin necesidad de ser procesados nuevamente⁽¹⁸⁾.

a. Destilación Atmosférica.

Es el proceso en el cual se separan las fracciones livianas del crudo, aprovechando su volatilidad y diferencias en el punto de ebullición. El crudo desalinizado es precalentado en un horno y alimentado a la torre de destilación atmosférica⁽¹¹⁾. Las fracciones con

los puntos de ebullición más bajos (el gas combustible y la nafta ligera) se extraen de la parte superior de la torre por una tubería en forma de vapor. Tales productos se utilizan como cargas petroquímicas y material para mezclas de gasolina, disolventes y gas licuado de petróleo (GLP) ⁽¹⁷⁾. Las fracciones del rango de ebullición intermedio (gasóleo, nafta pesada y destilados) se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado para su empleo como queroseno, gasóleo, diesel, gasolina, combustible para aviones, material de craqueo catalítico y productos para mezclas (Figura 1). Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes. Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición denominadas residuos o crudo reducido, que se condensan o permanecen en el fondo de la torre, se utilizan como gasolina, como carga de craqueo, o bien se conducen a un calentador y a la torre de destilación al vacío para continuar con el fraccionamiento ⁽¹⁹⁾.

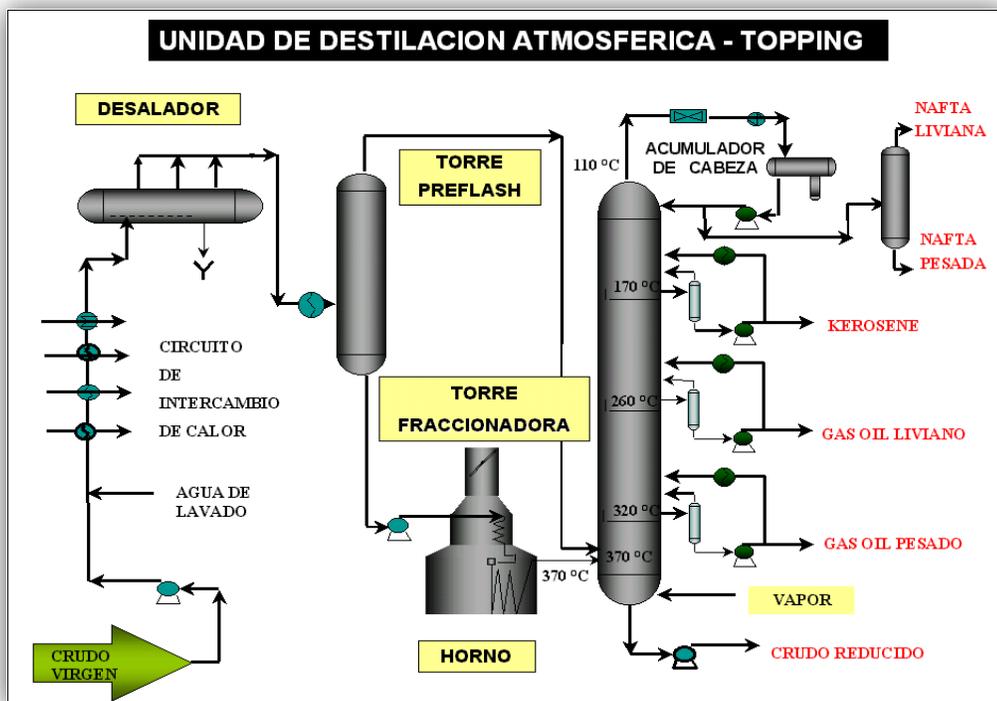


Figura 1. Esquema de proceso de destilación atmosférica ⁽¹⁹⁾.

b. Destilación al Vacío.

Las torres de destilación al vacío proporcionan la presión reducida necesaria para evitar la descomposición térmica al destilar el residuo, o crudo reducido, que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas, permitiendo que la destilación sea a temperaturas menores ⁽¹¹⁾. La torre tiene características particulares, que la diferencian de las fraccionadoras atmosféricas. El diámetro de la columna es diferente en la zona de condensación, respecto de la zona superior o inferior de la misma. La zona de condensación o fraccionamiento tiene el mayor diámetro ya que las pérdidas de carga deben ser despreciables para mantener el vacío homogéneo en la totalidad de la torre. La zona superior es de diámetro menor ya que el caudal de vapores en esta zona es muy bajo debido a que los productos solo son obtenidos lateralmente y no por la parte superior. El fondo de la columna tiene el menor diámetro, ya que se debe minimizar el tiempo de residencia del asfalto para evitar la descomposición térmica y formación de carbón en la torre.

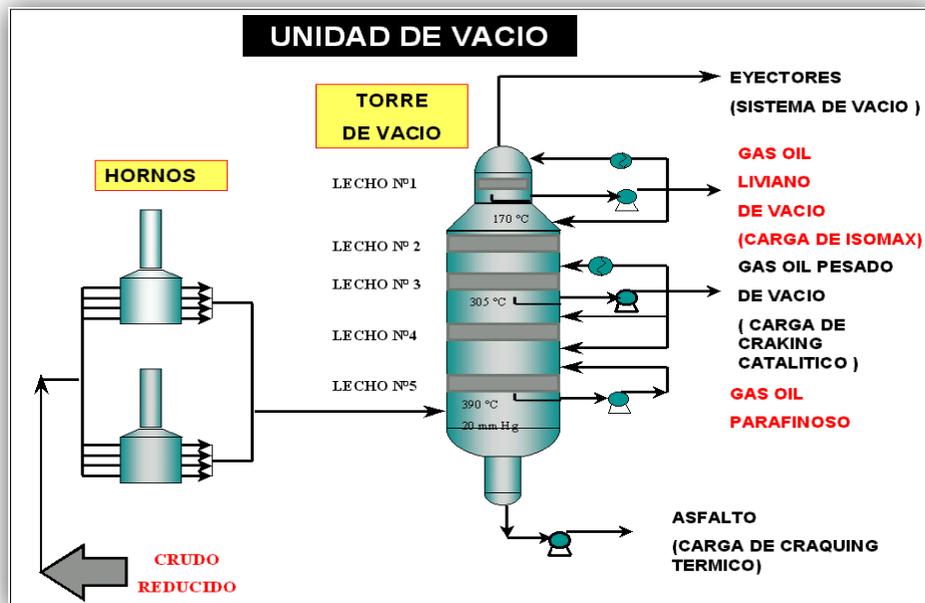


Figura 2. Esquema de proceso de destilación al vacío ⁽¹⁹⁾.

En la Figura 2, se observa una descripción gráfica de una unidad típica de destilación al vacío. De ella se obtienen varios destilados, describiéndose el primer corte lateral producido como Gasóleo Liviano de Vacío, el cual es carga de la unidad de Hidrocraqueo y de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). Debido a las características del proceso de Hidrocraqueo las especificaciones del producto son muy importantes, ya que se afecta fuertemente la eficiencia de esa unidad si se daña el catalizador. El segundo corte lateral es el Gasóleo Pesado de Vacío, este producto es la carga por excelencia de las unidades de (FCC). Los otros productos de la torre de vacío son material base para aceites lubricantes, residuos asfálticos y combustibles pesados ⁽¹³⁾. En la Tabla 3 se muestran de manera resumida el producto y el destino de cada fracción.

Tabla 3. Productos de la destilación al vacío ⁽¹³⁾.

Productos de la destilación al vacío	
Producto	Destino
LVGO	Hidrocraqueo/ FCC
HVGO	FCC
Asfalto	Craqueo Térmico

2.3. Procesos de conversión del crudo.

La moderna tecnología de la refinación excede la simple separación de los diversos productos que se encuentran en el petróleo crudo, a través de procesos de conversión se cambia la estructura química de algunas fracciones y modifica su rendimiento de modo que se adecue a la demanda ⁽⁸⁾. Entre los procesos de conversión tenemos el craqueo catalítico, la combinación y la rectificación ⁽¹⁶⁾.

2.3.1. Procesos de craqueo o ruptura de moléculas.

Uno de estos procesos, el conocido como craqueo, descompone (rompe) fracciones de petróleo pesados, de alto punto de ebullición, y los convierte en productos más valiosos: hidrocarburos gaseosos, materiales para mezclas de gasolina, gasóleo y combustible. Durante el proceso, algunas de las moléculas se combinan (polimerizan) para formar moléculas mayores. Los tipos básicos de craqueo son el craqueo térmico, el craqueo catalítico y el hidrocrqueo ⁽²⁰⁾.

c. Craqueo catalítico Fluidizado (FCC).

Dentro de los procesos de conversión, se encuentran los conocidos como Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), el cual se basa en la ruptura de cadenas de hidrocarburos del orden de los 45 átomos de carbono, mediante la acción de un catalizador que favorece que las reacciones se produzcan a una temperatura mas baja que la necesaria para el craqueo térmico de la misma carga. Las reacciones producidas son mucho más rápidas y selectivas que las de craqueo térmico ⁽¹³⁾.

Los procesos se desarrollan en forma continua, mediante una circulación de catalizador que entra en contacto íntimamente con la carga. Posteriormente el catalizador se regenera por medio de la combustión del carbón producido, lo que produce la energía que requiere el sistema para funcionar. Entre los productos generados en este proceso se tiene ⁽⁸⁾:

- Es el proceso de mayor producción de gas licuado de petróleo (GLP).
- Propileno de alto precio y creciente demanda.

Las principales corrientes que alimentan a este proceso son:

- Gasóleo de Vacío.
- Gasóleo pesado de Coque.
- Gasóleo pesado Atmosférico.

d. Craqueo Térmico.

Los procesos de craqueo térmico, son el primer sistema de craqueo desarrollado, se basan en la destilación por calor, donde los combustibles y aceites pesados, son colocados bajo presión en grandes tambores, hasta que se rompen (dividen) en moléculas más pequeñas que mejoran el octanaje y cetanaje del producto. Este proceso ha sufrido una evolución notoria durante años desarrollando nuevos métodos del mismo, como el de ruptura de viscosidad, craqueo en fase vapor y coquización. Siendo el más empleado en las refinería el método de coquización ⁽²¹⁾.

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado coque. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas ⁽³⁾.

2.4. Procesos de Hidrotratamiento.

Luego de los procesos de destilación, las corrientes de refinería deben tratarse para

eliminar el contenido de azufre, nitrógeno y metales principalmente con dos fines:

- El de llevar las fracciones o cargas a los niveles requeridos para su comercialización como productos terminados.
- El de mejorar las alimentaciones a otros procesos de conversión en la refinería evitando el envenenamiento de ciertos catalizadores, tales como los usados en la reformación catalítica ⁽²²⁾.

El proceso conocido como **Hidrotratamiento** (HDT) consiste en hacer pasar las corrientes de refinería por un lecho catalítico sólido a altas temperaturas y altas presiones parciales de hidrógeno. Una vez que ocurren las reacciones, el ácido sulfhídrico originado como subproducto se puede procesar para recuperar el azufre en su estado elemental, el cual tiene importantes aplicaciones industriales.

Este proceso se utiliza en las diferentes etapas del esquema de reformación para el tratamiento de cargas. Bajo el término genérico de hidrotratamiento son agrupados los diferentes procesos catalíticos, que según el objetivo principal de la operación, se clasifican en: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrometalización (HDM), Hidrogenación de aromáticos (HYD) e Hidroconversión ⁽²²⁾.

a. Hidrodesulfuración.

El proceso de hidrodesulfuración permite eliminar el azufre presente en las distintas fracciones de crudo y combustibles fósiles mediante reacción con hidrógeno. La efectividad de dicho proceso depende en gran medida del tamaño de la molécula que contiene el átomo de azufre. Entre las especies azufradas que encontramos en el crudo se tienen las que se muestran en la Figura 3 ⁽²³⁾:

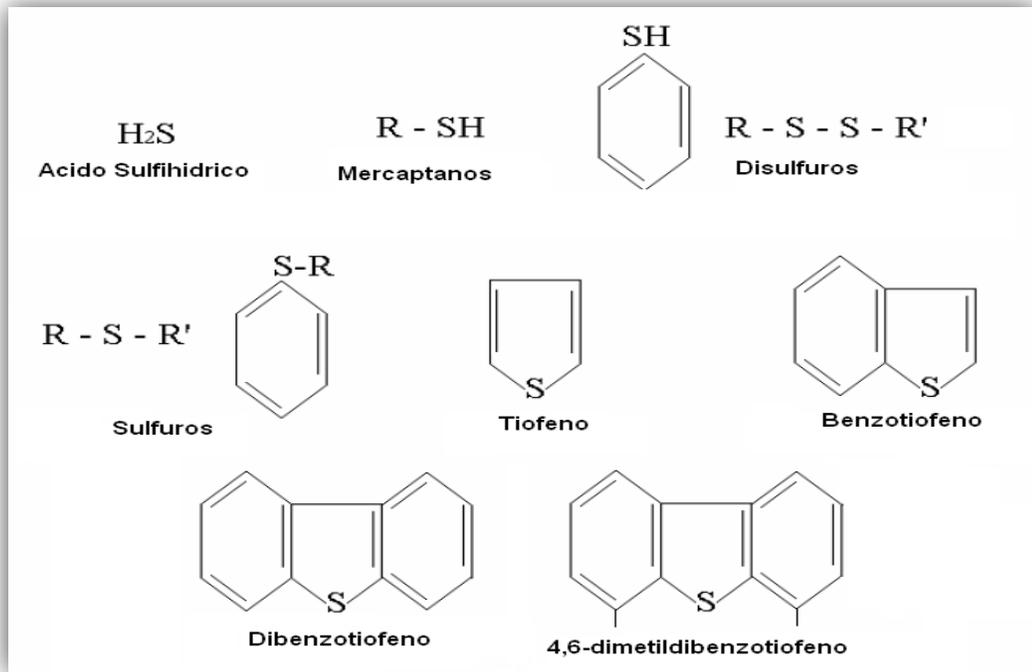


Figura 3. Especies azufradas presentes en el petróleo crudo. ⁽²³⁾

El siguiente orden de reactividad ha sido reportado en la literatura.

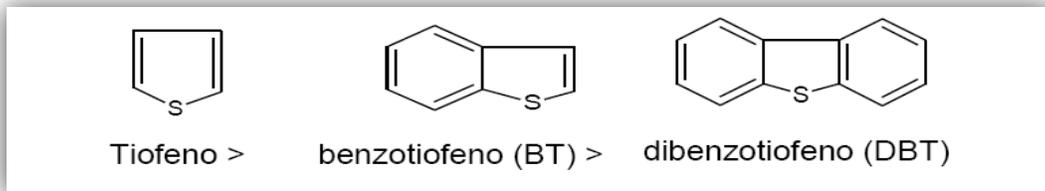


Figura 4. Orden de reactividad de las especies azufradas ⁽²⁴⁾.

Los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, mercaptanos y el tetrahidrotiofeno, muestran una reactividad mayor frente a HDS en comparación con el tiofeno, y este último presenta a su vez una mayor reactividad que el benzotiofeno (BT) y que el dibenzotiofeno (DBT) como se muestra en la Figura 4, lo que muestra que mientras más grande sea la molécula y mayor su densidad electrónica más difícil será su hidrogenación ⁽²⁵⁾. Esto se debe a que la densidad electrónica del azufre no está

deslocalizada sobre el anillo insaturado, lo cual debilita el enlace C-S, y ocasiona que la reacción se lleve a cabo directamente vía hidrogenólisis ⁽²⁶⁾.

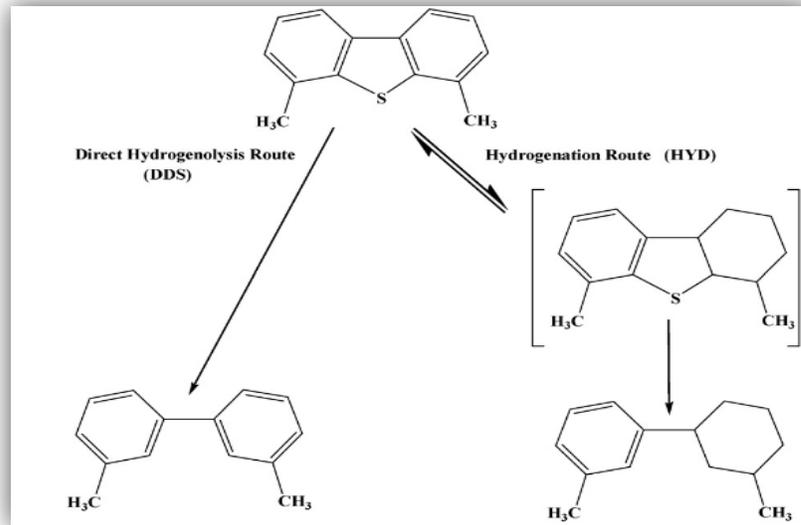


Figura 5. Rutas planteadas de HDS para el Dimetil dibenzotiofeno (DMDBT) ⁽²⁶⁾.

En las reacciones que involucra la hidrosulfuración, los compuestos sulfurados que se encuentran en las moléculas carbonadas son eliminados mediante un flujo compuesto por una mezcla de la fracción del crudo e hidrógeno gaseoso, atravesando perpendicularmente un plano formado por el catalizador soportado, una descripción simple y esquemática podría ilustrarse mediante la Figura 6, de esta forma el heteroátomo de azufre es reducido por el hidrógeno y liberado de la molécula orgánica en forma del gas H₂S ⁽²⁷⁾.

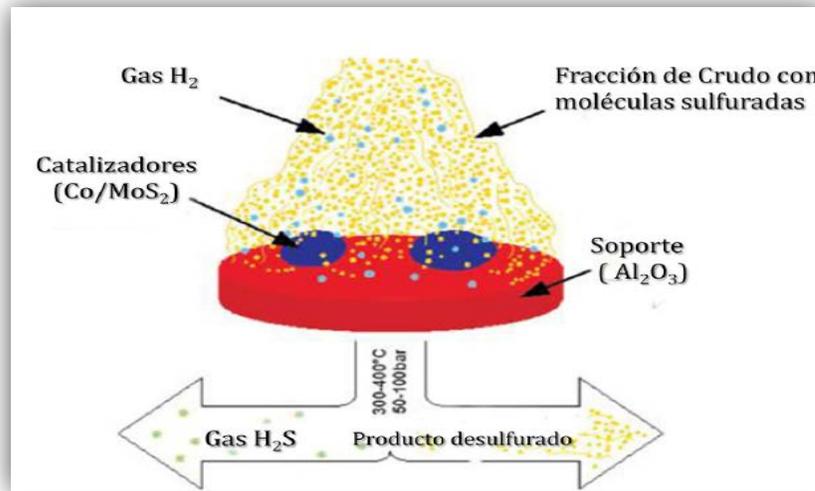


Figura 6. Imagen esquemática del proceso de desulfuración ⁽²⁴⁾.

b. Hidrodesnitrogenación.

La hidrodesnitrogenación es el proceso en el que el nitrógeno es removido de los compuestos órgano nitrogenado que están presentes en los destilados del petróleo y otras materias primas, a través del tratamiento con hidrógeno gaseoso y en presencia de un catalizador ⁽²⁸⁾. Entre las especies nitrogenadas presentes en los crudos tenemos las que se muestran en la Figura 7:

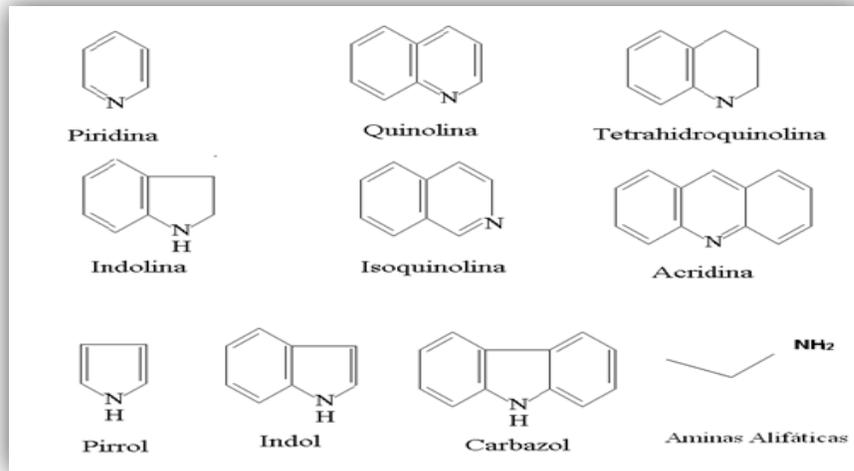


Figura 7. Especies Nitrogenadas presentes en el petróleo crudo ⁽²⁹⁾.

Las reacciones de Hidrodesnitrogenación, a diferencia de las de hidrodesulfuración, requieren de condiciones mucho más severas en cuanto a temperatura y presión debido a que las especies nitrogenadas cíclicas, básicas y no básicas presentan un poder inhibitorio bastante fuerte sobre los catalizadores empleados en los demás procesos de hidrotreatmento ⁽³⁰⁾. En general las especies básicas presentan un mayor poder inhibitorio, debido a la presencia del par de electrones libres que posee el átomo de nitrógeno que interactúa sobre la superficie del catalizador ocupando sitios activos de forma eficaz, permitiendo la hidrogenación de la molécula más no la ruptura del enlace S-C ni N-C ⁽³¹⁾. El orden de reactividad de estas especies se muestra en la Figura 8:

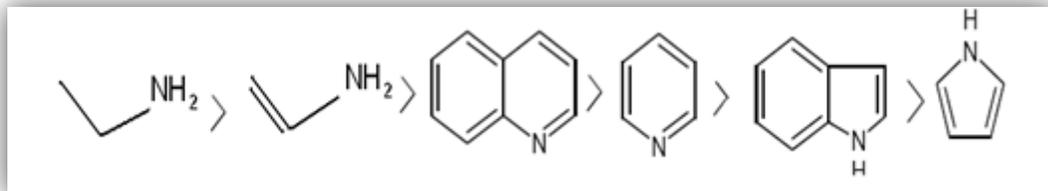
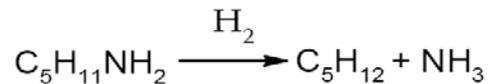


Figura 8. Orden de reacción de las especies nitrogenadas frente a la HDN ⁽³²⁾.

Los compuestos nitrogenados no cíclicos básicos (aminas alifáticas), no presentan un riesgo significativo para el proceso de hidrotratamiento, debido a que son fácilmente eliminadas (reactivas para HDN) en forma de amoniaco como se muestra en la siguiente reacción ⁽³³⁾ :



En cuanto a los compuestos nitrogenados cíclicos el proceso de hidrogenación debe ser mucho mas severo debido a que en un primer paso se involucra la hidrogenación del anillo aromático, la reacción es termodinámicamente desfavorable y requiere de una mínima presión parcial de hidrógeno. La reacción es cinéticamente favorecida por el incremento de la presión parcial del hidrógeno ⁽²⁴⁾. Una vez hidrogenado el anillo aromático ocurre la ruptura del enlace C-N, tal como se ilustra en la Figura 9:

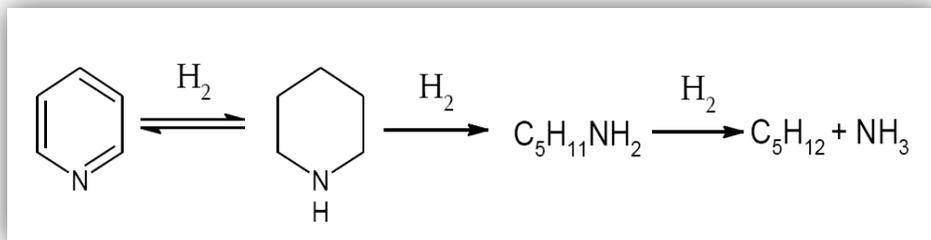


Figura 9. Hidrodensnitración de la piridina ⁽²⁴⁾

A pesar de los esfuerzos realizados para optimizar cada uno de los procesos de refinación aplicado al crudo Venezolano, anualmente PDVSA, pierde cantidades significativas de dinero debido a que, hay ciertas especies de compuestos azufrados y nitrogenados que son resistentes a los procesos de desulfuración y desnitración, por ende estos contaminantes se encuentran en los productos finales excediendo las

cantidades permitidas en las en las legislaciones ambientales, lo cual acarrea una serie de sanciones y multas hacia la empresa petrolera al no cumplir con las especificaciones requeridas. Por tal razón surge la necesidad de desarrollar investigaciones que permitan conocer de forma precisa y detallada, la composición de cada una de las cargas que alimentan los procesos de refinación. De esta forma, poder identificar aquellas especies que resistan dichos proceso e idear nuevas estrategias que permitan una mayor remoción de estos contaminantes en los productos finales.

2.5. Efectos de los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en combustibles fósiles sobre el medio ambiente.

Tanto el azufre como el nitrógeno en el estado elemental son relativamente inertes e inocuos para los humanos, ambos son necesarios para la vida.No obstante los óxidos de azufre y de nitrógeno son contaminantes ampliamente conocidos de la atmosfera ⁽⁵⁾. Los óxidos de azufre por ejemplo, se emiten a la atmósfera en forma de SO₂ durante la quema de combustibles y el procesamiento de los minerales. Durante las horas y días siguientes, el SO₂ se oxida todavía más, convirtiéndose en sulfato y ácido sulfúrico suspendidos en pequeñas partículas que se eliminan del aire mediante precipitación y/o deposición seca. Esta deposición de azufre es, junto con la deposición similar de nitrógeno procedente de las emisiones de NO_x y NH₃, la causa de la acidificación de los ecosistemas (suelo, lagos y ríos), fenómeno conocido como lluvia acida (Ver Figura 10) ⁽³⁴⁾.

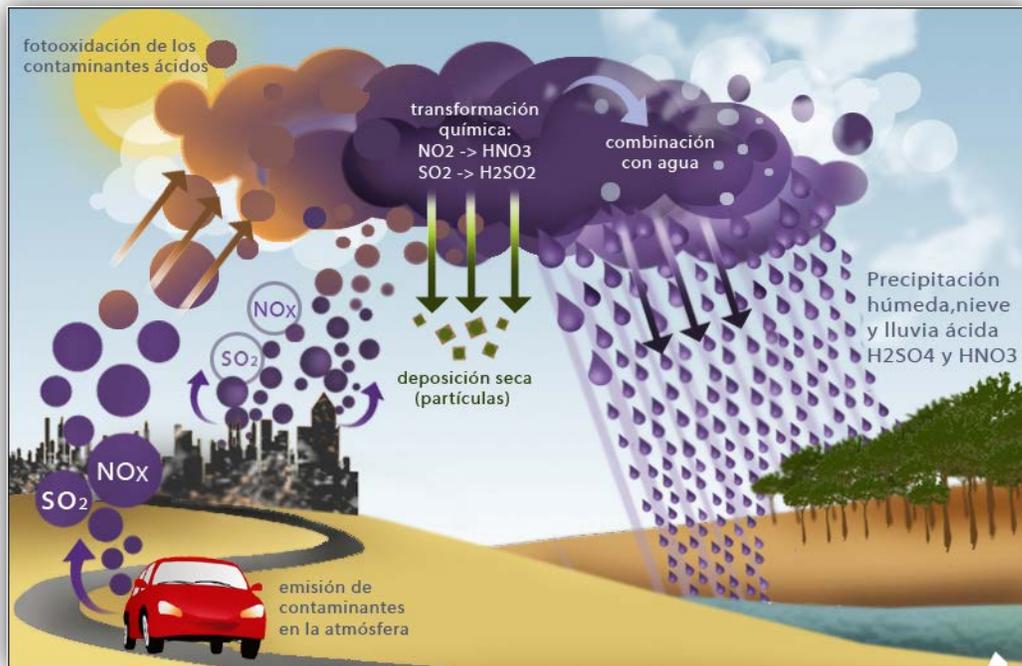


Figura 10. Mecanismo de formación de lluvia ácida ⁽³⁵⁾

En los seres vivos los efectos derivados de la exposición al dióxido de azufre varían según su concentración y duración. Afecta sobre todo a las mucosidades y los pulmones, provocando ataques de tos y una fuerte irritación en el tracto respiratorio. Si bien éste es absorbido principalmente por el sistema nasal, debido a su elevada solubilidad, la exposición a elevadas concentraciones durante cortos períodos de tiempo (exposición aguda) puede causar irritación del tracto respiratorio, bronquitis y congestión de los conductos bronquiales, especialmente en personas asmáticas. Además, diversos estudios han demostrado que la exposición crónica a este contaminante induce efectos adversos sobre la mortalidad, la morbilidad y la función pulmonar ⁽³⁴⁾.



Figura 11: a) Escultura de arenisca del Castillo de Herten, Recklinghausen, localizado en la cuenca del Rin (Alemania) y construido en 1702. Aspecto del motivo en 1908, mostrando deterioro moderado, y en 1969, prácticamente destruido ⁽³⁶⁾. b) Bosque ubicado en el sur de Rusia afectado por la lluvia acida ⁽³⁷⁾. c) Entre los animales más afectados por las lluvias acidas estan los Camarones, caracoles y mejillones. Esta tambien tiene efectos negativos en peces como el salmón y las truchas ⁽³⁸⁾.

Además de los daños ejercidos sobre la salud, el dióxido de azufre constituye uno de los agentes causantes el deterioro de monumentos históricos (mal de la piedra), induciendo igualmente alteraciones morfológicas y fisiológicas en los receptores vegetales (Figura 11). En estos últimos el SO_2 , tras penetrar por los estomas, causa daños en el mesófilo que conducen a la aparición de manchas necróticas de diferente color en función de la especie y la concentración. Estos daños, que afectan mayoritariamente a las hojas más jóvenes, se extienden en ambas caras (haz y envés), progresando desde la base hasta el ápice foliar ⁽³⁴⁾.

2.6. Metodologías empleadas para la identificación y cuantificación de compuestos azufrados y nitrogenados.

Las especies nitrogenadas y azufradas presentes de forma natural en el petróleo inhiben las reacciones catalíticas efectuadas durante el hidrotratamiento y tienen un efecto adverso al encontrarse en productos del petróleo, disminuyendo directamente la estabilidad de los mismos ⁽³⁹⁾.

Anteriormente se han empleado diversas técnicas para la extracción y determinación de estos compuestos. En el caso del nitrógeno se han utilizado desde técnicas de extracción con solventes hasta cromatografía de intercambio iónico, pero estas técnicas imposibilitaban la cuantificación de dichas especies debido a que se perdían pequeñas cantidades de muestra durante el tratamiento ⁽⁶⁾. Por otra parte para la determinación de azufre se han empleado técnicas como microcolumbimetría oxidativa, titulación potenciométrica ⁽⁴⁰⁾, fluorescencia ultravioleta ⁽⁴¹⁾, espectrometría de fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva ⁽⁴²⁾ y todas ellas presentaron diversos problemas tanto de operación como de costos. El empleo de la cromatografía de gases como técnica para el análisis químico de estos compuestos, fue ampliamente aceptado ya que, constituyó un análisis confiable, rápido y económico.

2.6.1. Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases (GC), llamada así de una manera abreviada y coloquial, es una de las múltiples técnicas de la familia grande de “Métodos de Separación” ⁽⁴³⁾; se fundamenta en una distribución “asimétrica” de los analitos o componentes de una mezcla entre dos fases, una móvil, que es gaseosa, y la otra, estacionaria (f.e.), que puede ser sólida o líquida. Una sustancia que ha de separarse de otras presentes en la mezcla se llama “analito” o “el componente”. El término “cromatografía de gases” se refiere, en primer lugar, a la fase móvil, que es un gas permanente (He, H₂, N₂, Ar); sin embargo, dependiendo del estado de agregación de la f.e. se distinguen dos modos de GC: cromatografía gas-sólido (GSC) y cromatografía gas-líquido (GLC); los últimos términos se refieren al tipo (o estado de agregación) de la f.e. Los mecanismos de separación en GC varían también según la naturaleza de la f.e. empleada, así: en la GLC se lleva a cabo la repartición de analitos entre las dos fases (absorción), mientras que en la GSC, sucede la adsorción competitiva de analitos en los sitios activos de la superficie de un adsorbente (alúmina, tamiz molecular, polímeros sintéticos, carbón

activado, sílice, etc.)⁽⁴⁴⁾. En cuanto a la técnica de separación, la GC usa columnas, mientras que el modo del desarrollo es la elución de los componentes que se mueven por la columna en la misma dirección que el gas de arrastre (fase móvil) y con velocidad que depende de sus afinidades (solubilidad) con la f.e.⁽⁴⁵⁾.

Las columnas empleadas en la GC son de dos clases: *empacadas* y *tubulares abiertas*. Hoy en día, primordialmente, se usan columnas tubulares abiertas, y, entre ellas, se destacan, por su excepcional eficiencia (capacidad de separar componentes con una resolución alta), las *columnas capilares* cuyo diámetro interno (I.D.) es igual o menor de 0.32 mm. Los materiales de los cuales están fabricadas las columnas han evolucionado desde el acero inoxidable, vidrio y cuarzo natural hasta el uso -en la actualidad-, de la sílice fundida, que es un material moderno, flexible e inerte⁽⁴⁶⁾. El gas de arrastre (*carrier* o transportador) se suministra a la columna bajo una presión (*i.e.*, la presión de entrada en la cabeza de la columna), cuyo valor se ajusta dependiendo de su naturaleza, la longitud de la columna (L) y su diámetro interno (I.D.). La elución de los componentes de la columna GC depende tanto de la naturaleza química del analito, como del tipo de ambas fases, móvil y estacionaria, pero más que todo, de la afinidad que tenga el analito con las moléculas de la última. Se supone, que la interacción entre el analito y el gas de arrastre es mínima o se ignora, lo que constituye una diferencia marcada con la cromatografía líquida (LC) o cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)⁽⁴⁷⁾.

2.6.2. Fundamentos de la cromatografía de gases.

b. Teorías del proceso Cromatográfico.

El proceso cromatográfico, aparentemente simple en práctica pero es en realidad una compleja unión de fenómenos tales como hidrodinámica, cinética, termodinámica,

química de superficie y difusión. El proceso cromatográfico, es una compleja unión de fenómenos, como la cinética y la termodinámica. Todo esto se optimiza variando las condiciones experimentales, hasta que los compuestos de la mezcla se separen completamente en el menor tiempo posible. Los experimentos de optimización tienen como objetivo reducir el ensanchamiento de banda, o cambiar las velocidades relativas de migración de los componentes, las cuales son modificadas a su vez por aquellas variables que afectan a los factores de retención y selectividad de los analitos en la disolución⁽⁴⁸⁾.

i. Factores termodinámicos.

Los factores termodinámicos explican todos los tipos de interacciones que existen entre los analitos y las fases (estacionaria y móvil). Estos son utilizados para la identificación de la mejor fase estacionaria, que permita separar de manera más eficiente los componentes de una muestra. Entre los factores más comúnmente empleados tenemos: el coeficiente de distribución (K), factor de retención (k) y el factor de selectividad (α).

- **Coeficiente de distribución (K):** relaciona la concentración que posee el analito entre la fase móvil y la fase estacionaria a temperatura constante. Si la fase móvil se para en cualquier momento, el soluto establece un equilibrio de distribución entre las dos fases. La concentración en fase está dada por el coeficiente termodinámico de distribución definido como:

$$K = \frac{C_E}{C_M} = \frac{\text{moles}_{FE} / V_{FE}}{\text{moles}_{FM} / V_{FM}} \quad (2)$$

Donde C_E y C_M son las concentraciones de soluto en la fase estacionaria y móvil, respectivamente. Cuando $K = 1$, el soluto se encuentra igualmente distribuido entre las dos fases⁽⁴¹⁾.

- **Factor de retención (k):** se define como la cantidad de analito en la fase estacionaria en comparación con la cantidad de analito presente en la fase móvil. Esto es proporcional al tiempo que el soluto atraviesa la fase estacionaria en relación a la fase móvil. Es el tiempo adicional que requiere un analito para ser eluido (t_R) con respecto a un analito no retenido al cual se asocia con el tiempo muerto (t_M)⁽⁴⁹⁾.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (3)$$

Donde t_R y t_M son el tiempo de retención y el tiempo muerto respectivamente.

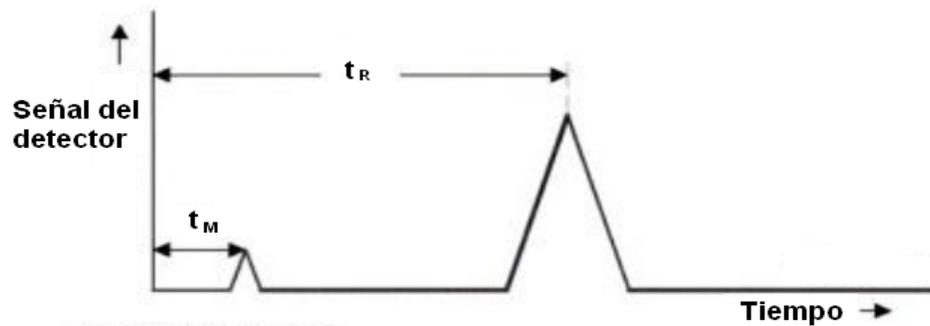


Figura 12. Relación del factor de retención⁽⁴⁹⁾.

En la cromatografía de gas, el factor de retención puede ser alterado cambiando la fase estacionaria o la temperatura de la columna.

- **Factor de selectividad α :** indica la retención relativa entre dos analitos. Es la capacidad de la columna para determinar diferencias químicas y físicas entre dos picos, es definida por ⁽⁵⁰⁾:

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_M}{t_{R1} - t_M} \quad (4)$$

Cuando $\alpha = 1$ teóricamente B es retenido más fuertemente.

Cuando $\alpha > 1$ teóricamente se pueden resolver, pero esto dependerá de la resolución o el rendimiento de la columna.

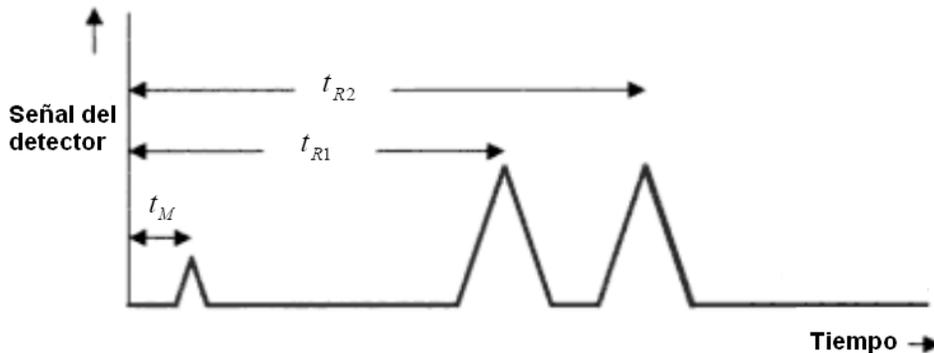


Figura 13. Factor de selectividad ⁽⁴⁹⁾

K, k y α son los términos termodinámico más utilizado para la identificación de la mejor fase estacionaria que permita separar de un modo más eficiente a los componentes de una muestra ⁽⁵⁰⁾.

ii. Factores Cinéticos.

Los factores cinéticos son los que describen el fenómeno de ensanchamiento de la banda, es decir, en el movimiento de las partículas a través de la columna ciertas

partículas se desplazan más rápido que otras, lo cual implica que para dichos análisis se tienen diferentes velocidades de migración. La diferencia de los tiempos de elución de las mismas conlleva a tener una mayor dispersión de las mismas en el tiempo, lo cual se ve reflejado en una campana de Gauss, la cual se hace más ancha y pequeña con el pasar del tiempo. El Número de platos teóricos (N) es el factor más importante dependiente de factores cinéticos.

- **Número de platos teóricos (N):** se define como una capa estrecha de la fase estacionaria en donde se produce el equilibrio de partición de un compuesto entre la fase estacionaria y la móvil. El número de platos teóricos mide la capacidad de la columna para separar los componentes, no la retención de los mismos. La eficiencia o el número de platos se puede observar directamente a partir del cromatograma, observando la agudeza de los picos ⁽⁵¹⁾.

Para una columna de longitud L, el número de platos teóricos (N) es:

$$(5) \quad N = \frac{L}{H} = 5,54x \left(\frac{t'_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

Donde N es el número de platos teóricos, L es la longitud de la columna, H es la altura de cada plato, t'_R es el tiempo corregido de retención de un componente y $W_{1/2}$ es la anchura del pico a la mitad de su altura máxima.

Si H tiene un valor pequeño, la distancia entre platos es menor y por tanto la eficiencia será mayor. Por el contrario, si H es grande la columna es poco eficiente para separar ese componente ya que sus moléculas estarán muy difundidas ⁽⁵¹⁾.

- **Resolución (Rs):** es la capacidad de la columna para separar dos picos adyacentes, dependientes de la selectividad y eficiencia [25], Además este parámetro que expresa el grado de separación que se puede obtener en un sistema cromatográfico para dos componentes dados. Relaciona la capacidad separadora de un sistema cromatográfico para dos componentes (41).

Ecuación de resolución para una columna cromatográfica:

$$R_S = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_1 + W_2}$$

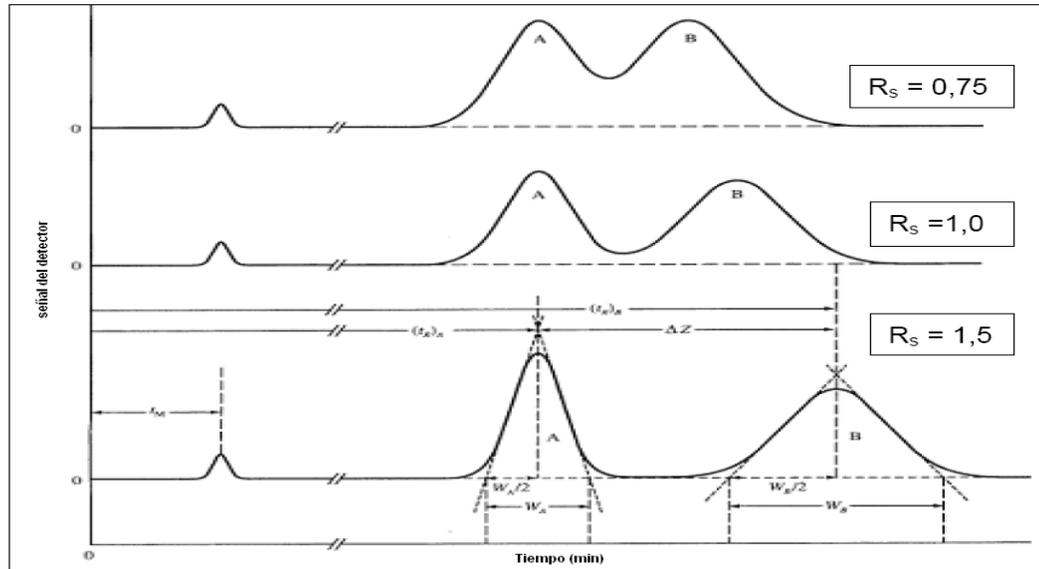


Figura 14. Separación de dos componentes con tres valores distintos de resolución (R_s) ⁽⁴¹⁾

Como se observa en la Figura 14, la resolución de 1,5 indica una separación eficiente de los dos componentes, mientras que no es así con una resolución de 0,75; la zona A contiene aproximadamente un 20% de B y la zona B contiene una cantidad similar de A. Con una resolución de 1,0; la zona A contiene aproximadamente un 4% de B y la zona B contiene una cantidad similar de A. Con una resolución de 1,5 el solapamiento es del orden de un 0,3%. Para una fase estacionaria dada, la resolución puede mejorarse alargando la columna, aumentando así el número de platos (N).

2.6.3. Componentes del cromatógrafo de gases.

La CG se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases. Todos los equipos de CG, indiferentemente de su fabricante, modelo o diseño tienen partes o bloques estructurales comunes; cada uno de éstos cumple su función propia para introducir, separar o detectar los componentes de una mezcla. La columna es indudablemente el

corazón del equipo cromatográfico, y separa, en mayor o en menor grado (dependiendo de su eficiencia, capacidad y condiciones operacionales), los constituyentes de la mezcla (Véase figura 15) ⁽⁵⁰⁾.

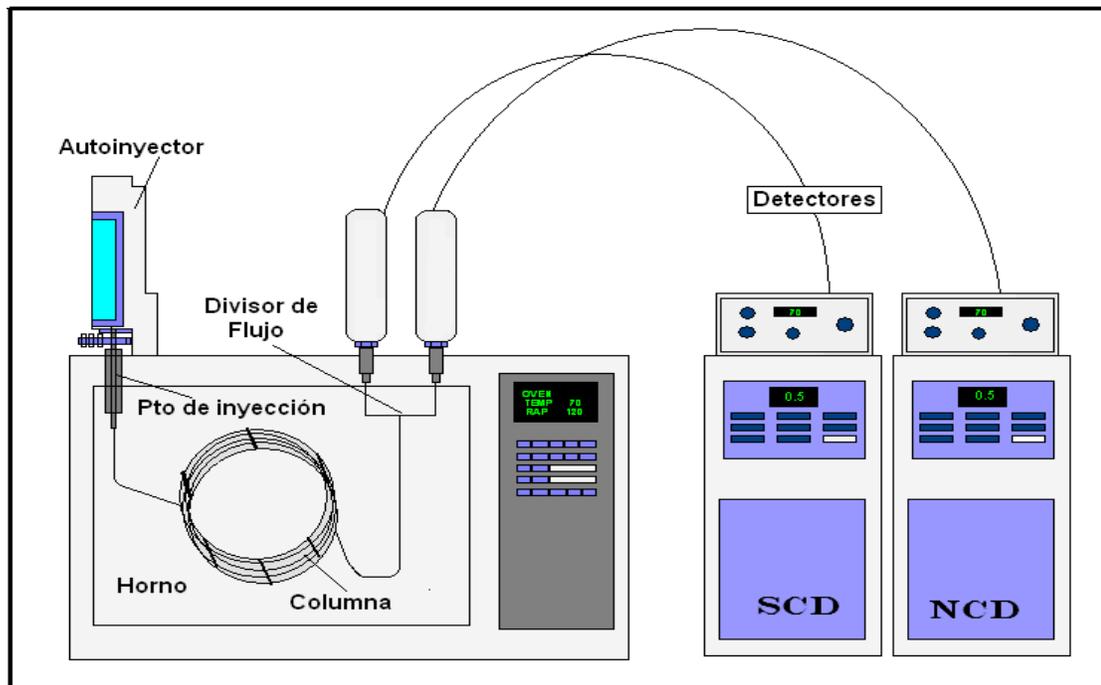


Figura 15. Diagrama general de un cromatógrafo de gases acoplado a detectores específicos de azufre y nitrógeno.

f. Gas de Arrastre.

El gas de arrastre como su nombre lo indica es el encargado de transportar la muestra desde el puesto de inyección, atravesando la columna donde ocurre la separación hasta el detector. Este gas debe de cumplir con ciertos requisitos que se presentan a continuación:

- Baja viscosidad (bajo peso molecular).

- Inerte (no debe modificar las propiedades químicas ni físicas de la muestra).
- Debe ser de alta pureza ⁽⁵²⁾.

La elección del tipo de gas dependerá del sistema de detección utilizado, a continuación en la Tabla 4 se muestran los gases empleados en los diferentes detectores:

Tabla 4. Tipo de gases empleados según el detector ⁽⁵³⁾.

Detector	Gases
Ionización a la llama (FID)	Aire, He, Ar, H ₂ y N ₂
Detector de masas (MSD)	CH ₄ , He, y NH ₃
Detector de conductividad térmica (TCD)	Ar, He, H ₂ y N ₂
Fotométrico de llama (FPD)	Aire, He, Ar, H ₂ , N ₂ , CH ₄ y C ₂ H ₂
Fotoionización (PID)	Aire, He, Ar y H ₂
Nitrógeno y fosforo NPD	Aire y N ₂
Detector de captura de electrones (ECD)	Ar, He y N ₂
Detector de nitrógeno por quimioluminiscencia de (NCD)	He, H ₂ y N ₂
Detector de Azufre por quimioluminiscencia (SCD)	He, H ₂ y N ₂

Los gases más comúnmente empleados en cromatografía de gases son: He, H₂, N₂ y Ar. Los cuales presentan diferente comportamiento en un sistema cromatográfico. En la Tabla 5 se muestran las principales características de estos gases.

Tabla 5. Características de los gases de arrastre.

Gas de Arrastre	Viscosidad	Difusividad
Hidrogeno	9,4	6x10 ⁻⁶
Helio	20,8	5,5x10 ⁻⁶
Nitrógeno	18,8	1,5x10 ⁻⁶

La difusividad proporciona una medición de la difusión del vapor de un soluto en un determinado gas. Para el helio y el hidrógeno las difusividades son similares, pero para el nitrógeno es aproximadamente cuatro veces inferior. La velocidad del soluto en el gas portador determina la velocidad en el proceso cromatográfico, por lo tanto la difusión en el hidrógeno y helio es mucho más rápido que en el nitrógeno.

La otra diferencia entre los gases portadores concierne a la viscosidad que determina la presión de entrada necesaria para una determinada velocidad de gas; el helio presenta una viscosidad aproximadamente el doble en relación con el hidrógeno, la alta presión de entrada comprime el gas en la entrada de la columna y por lo tanto la velocidad del gas es menor ⁽⁵⁴⁾.

i. Curva de van Deemter.

Un valor alto de N indica una gran capacidad de partición del soluto en la fase estacionaria y una gran eficiencia de la columna. La presencia de un volumen muerto grande (V_m) esconde la eficiencia de la columna pero puede ser reducido incrementando la velocidad lineal del flujo del gas de arrastre. La asociación entre la velocidad lineal y eficiencia de columnas capilares puede ser ilustrado más claramente sustituyendo la altura equivalente de un plato teórico (H) por número efectivo de platos teóricos (N). En este modelo, (N) está relacionado a la longitud de la columna (L) de acuerdo a

$$AEPT = H = \frac{L}{N} \quad (8)$$

Para disminuir la viscosidad e incrementar la eficiencia de la columna, se debe seleccionar una velocidad de flujo óptima. En este valor, el tiempo de la corrida es el

más corto con una muy baja pérdida de eficiencia. De acuerdo a U_{min} la eficiencia máxima es obtenida pero solo gastando mayor tiempo de corrida.

El grado en el cual la velocidad lineal puede mejorar el comportamiento de la columna cuando la programación de la temperatura es específica al gas portador como se muestra en la Figura 16. Claramente, el hidrógeno es la mejor elección para obtener la separación más grande en el periodo de tiempo más corto debido a su menor viscosidad que otros gases en temperaturas más altas. Por otra parte el helio, es una elección más práctica al ser un gas inerte y menos riesgoso, sin la necesidad de colocar un sistema de ventilación adecuado ⁽⁵⁵⁾.

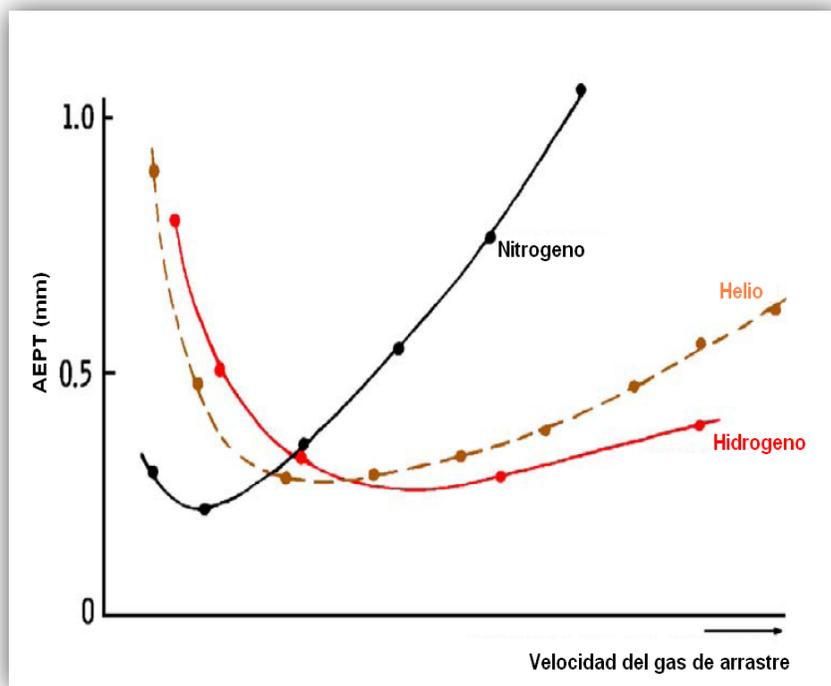


Figura 16. Diferencia en la curva de Van Deemter para tres gases de arrastre comúnmente empleados N_2 , He, H_2 ⁽⁵⁵⁾.

g. Sistema de inyección de muestra.

El objetivo principal de un sistema de inyección o, simplemente, del inyector o el puerto de inyección, es transferir la muestra a la columna cromatográfica de modo rápido, reproducible y cuantitativo. “Idealmente” este proceso, que es un paso crítico y muy importante en GC, ha de cumplir con una serie de condiciones. Entre ellas, figuran las siguientes:

1. La muestra debe entrar a la columna en una banda cromatográfica lo más delgada posible, porque experimentará luego un ensanchamiento durante su movimiento por la columna debido a los fenómenos de difusión longitudinal y de la resistencia a la transferencia de masa entre las dos fases, estacionaria y móvil.
2. La composición porcentual o relación entre los componentes de la mezcla analizada debe ser la misma antes y después de su inyección, es decir, no deben ocurrir discriminaciones ni por peso molecular, ni por volatilidad de sus componentes en el puerto de inyección.
3. Los componentes de la mezcla durante su transferencia a la columna, no deben reaccionar entre sí, ni experimentar modificaciones químicas, como isomerización, hidrólisis, polimerización, ni adsorberse en el cuerpo del inyector, es decir, deben ser transferidos cuantitativamente sin alteraciones. La inyección de la muestra debe ser precisa, exacta, reproducible y predecible, cuantitativa y sin discriminación de ninguna índole⁽⁵⁶⁾.

El modo de inyección se selecciona de acuerdo con los siguientes criterios:

1. tipo de columna cromatográfica (columna empacada, mega-bore o capilar)
2. naturaleza química de los analitos (peso molecular, volatilidad, polaridad,

termoestabilidad, reactividad, etc.)

3. objetivo del análisis (cuantitativo o cualitativo, para detectar trazas o, al contrario, medir concentraciones altas de algunos componentes, etc.).

A continuación, se exponen algunas consideraciones sobre los puertos de inyección más comunes para columnas capilares. El inyector “universal” no existe: el modo de inyección se escoge según el propósito del análisis o la naturaleza del analito. Para las columnas capilares se emplean dos principales tipos de inyectores: (1) inyectores *de vaporización* e (2) inyectores *on-column* (inyección directa en la columna sin volatilización previa de la muestra). Existen también dispositivos, que pueden ser conectados en línea con el puerto de inyección GC, por ejemplo, muestreador de espacio de cabeza (*Headspace Sampler*), pirolizador, un sistema de purga y trampa (P&T), un sistema de desorción térmica, una válvula conmutadora para transferir muestras gaseosas, etc. La inyección de la muestra puede ser en forma *manual* o a través de un *autosampler* (inyector automático) ⁽⁵⁷⁾.

Los inyectores de vaporización convencionales pueden operar en dos modos principales, *Split* (con división de muestra en la entrada de la columna) y *splitless* (sin división de la muestra). En la Figura 17 aparecen dos esquemas, muy simplificados, para ambos modos de inyección. Se puede observar, que en el modo *split* la división de la muestra acontece en la entrada de la columna, mientras la válvula *Split* permanece abierta. Durante la inyección en modo *splitless*, esta válvula se cierra (por unos 1-2 min) y la división de flujo de gas de arrastre sucede por encima del *liner* (inserto de vidrio pasivado donde acontece la vaporización) ⁽⁵⁸⁾.

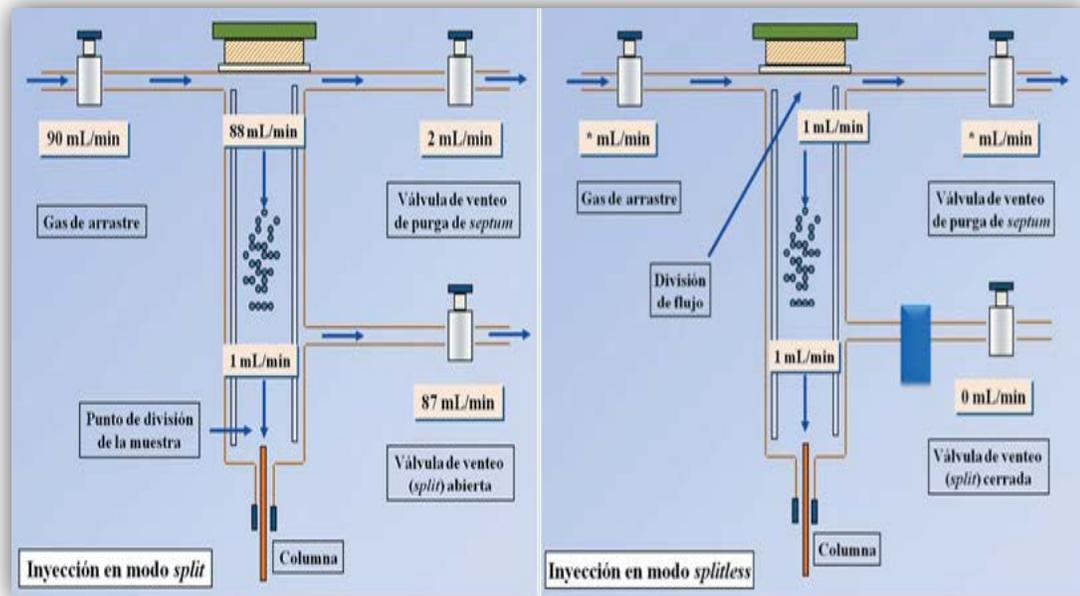


Figura 17. Modos de inyección de muestra con un puerto Split/Splitless ⁽⁵⁸⁾.

Para las columnas capilares, es necesaria una reducción del volumen de la muestra cuando se trabaja con columnas capilares. Esto se logra mediante un inyector –divisor (inyección en *split*), donde generalmente se inyecta una muestra, se distribuye sobre el liner y se vaporiza formando una mezcla homogénea con el gas de arrastre y en alimentada en la columna. Esta técnica impide la sobrecarga de la columna con una muestra mayor a su capacidad, realizando divisiones con diferentes razones de división 10:1, 1000:1, donde de 10 microlitros inyectados entra uno a la columna ^[48]. Cuando se realizan análisis en cantidades pequeñas de muestra con algunos componentes en concentraciones muy bajas, se introduciría muy poco material en la columna si para estas muestras se utiliza el divisor (*splits*). Para ellas se requiere una inyección sin división (*splitless*) ⁽⁵⁸⁾.

h. Columna Cromatográfica.

La columna constituye el corazón del Cromatógrafo de gases. Consiste en un tubo de diversos materiales preferiblemente inertes (acero inoxidable, vidrio y teflón), dentro de la cual se encuentra la fase estacionaria ⁽⁵⁹⁾. Es necesario tener siempre presente que la columna es el auténtico elemento de separación de los componentes de una muestra. Una mala elección de la columna o condiciones de trabajo inadecuadas, nunca logrará buenos resultados, aunque se disponga de los mejores componentes en el resto del cromatógrafo ⁽⁶⁰⁾. Estas columnas pueden ser de dos tipos: empacadas y tubulares abiertas (capilares). A su vez estas últimas se dividen en cuatro tipos: **PLOT** (columna tubular abierta de capa porosa), en la cual la fase estacionaria es un polímero poroso absorbente dispuesto en la superficie interna de la columna. **SCOT** (columnas tubular abierta de con soporte sólido) en la cual las paredes internas del tubo se encuentran recubiertas por una capa fina de soporte adsorbente en el cual se deposita una pequeña película de fase estacionaria líquida. Las **WCOT** en donde la fase estacionaria se deposita formando una película líquida directamente sobre las paredes del tubo (teflón) y por último las **FSOT** que al igual que las WCOT, la fase estacionaria se encuentra formando una fina película directamente sobre la superficie interna de la columna, con la variación de estar fabricadas de sílice fundida ⁽⁶¹⁾. En la Figura 18 se muestra una representación gráfica de las columnas capilares comúnmente empleadas.

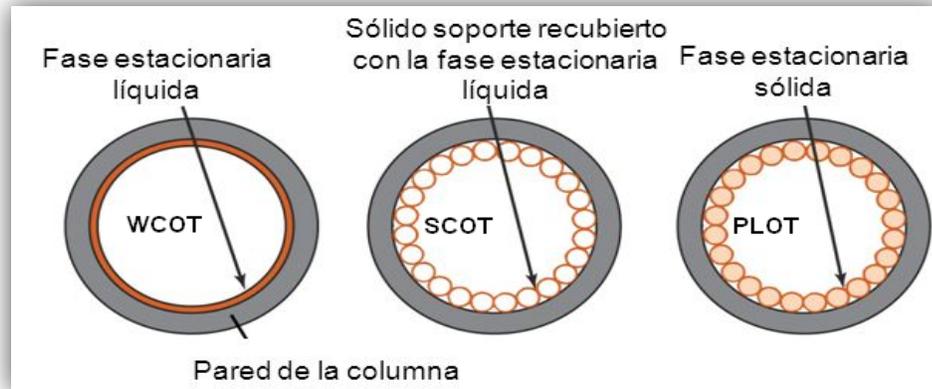


Figura 18. Tipos de Columnas capilares⁽⁶²⁾

Tabla 6. Comparación de las columnas de cromatografía de gases⁽⁴¹⁾.

Características	Tipo de Columnas			
	FSOT	WCOT	SCOT	Rellena
Longitud (m)	10 – 100	10 – 100	10 – 100	1 – 6
Diámetro interno (mm)	0,1 – 0,53	0,25 – 0,75	0,5	2 – 4
Eficacia (platos/m)	2000 – 4000	1000 – 4000	600 – 1200	500 – 1000
Platos totales	$(20-400) \times 10^3$	$(10-400) \times 10^3$	$(6-120) \times 10^3$	$(5-100) \times 10^3$
Tamaño de muestra (ng)	10 – 75	10 – 1000	10 – 1000	$10 - 10^6$
Presión relativa de retroceso	Baja	Baja	Baja	Alta
Velocidad relativa	Rápida	Rápida	Rápida	Lenta
Inercia química	Mejor	–	–	Pobre
Estabilidad química	Sí	No	No	No

i. Fase estacionaria.

La fase estacionaria tiene un papel fundamental en la cromatografía de gases, ya que de ella depende la efectividad de la separación de los diferentes componentes de la muestra. Esta separación es provocada por las interacciones específicas que se dan entre dichos componentes y la fase estacionaria. Estas interacciones pueden ser por dipolos inducidos, dipolos permanentes, en el caso de las fases estacionarias polares, mientras que para las fases estacionaria no polares las interacciones son dispersivas, este tipo de fuerzas no son selectivas y por lo general las separaciones de este tipo, los compuestos eluyen de la columna por diferencia en peso molecular ⁽⁶³⁾.

Entre las propiedades que necesita una fase estacionaria tenemos:

- Debe ser térmicamente estable en un amplio rango de temperaturas (-60° a 400°).
- Debe tener una presión de vapor lo más baja posible.
- Debe tener baja viscosidad en las condiciones de trabajo.
- Debe presentar suficiente adherencia para no ser arrastrada por la fase móvil ⁽⁴¹⁾.

Además de cumplir con estos requisitos generales la fase estacionaria debe ser selectiva frente a los compuestos a separar. A continuación se presentan algunas de las fases estacionarias más comúnmente empleadas:

Tabla 7. Algunas fases estacionarias más comúnmente empleadas ⁽⁴¹⁾.

Fase estacionaria	Nombre comercial	T_{máx} (°C)	Aplicaciones comunes
Polidimetilsiloxano	OV-1, SE-30	350	Fase estacionaria no polar de uso general; hidrocarburos, aromáticos polinucleares, fármacos, esteroides, PCB.
Poli(fenilmetildimetil) siloxano	OV-3, SE-52	350	Ésteres metílicos de ácidos grasos; alcaloides; fármacos; compuestos halogenados.
Poli(fenilmetil) siloxano	OV-17	250	Fármacos, pesticidas y glicoles.
Poli(trifluoropropildimetil)	OV-210	200	Aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituídos.
Polietilenglicol	Carbowax 20M	250	Ácidos libres, alcoholes, ésteres, aceites esenciales; glicoles.
Poli(dicianoalildimetil) siloxano	OV-275	240	Ácidos grasos poliinsaturados, ácidos libres y alcoholes.

i. Sistemas de detección acoplados a Cromatografía de gases.

Una vez que los componentes de la muestra han sido separados de la columna se hace indispensable un sistema de detección, capaz de señalar la elución de cada uno de sus componentes y al mismo tiempo generar una señal proporcional a la cantidad de cada elemento en la muestra ⁽⁶⁴⁾.

Las características ideales de un detector de Cromatografía de Gases son:

- Sensibilidad alta y estable; típicamente 10^{-8} g soluto/s.
- Bajo nivel de ruido.
- Respuesta lineal en un amplio rango dinámico
- Tiempo de respuesta corto.
- Insensibilidad a las variaciones del flujo y la temperatura.
- Estabilidad y robustez.
- Simplicidad en su operación.
- Identificación de compuestos positiva ⁽⁴¹⁾.

En el caso particular de nitrógeno y azufre, los detectores más comúnmente empleados para su determinación son los siguientes:

- i. **Detector fotométrico de llama (FPD)**, ha sido ampliamente utilizado para la detección de azufre, emplea una llama oxígeno/hidrógeno para excitar los fragmentos de las moléculas que contengan este elemento, al retornar a su estado fundamental emiten líneas características de sus espectros (394nm para el azufre), las cuales son registradas por un fotomultiplicador. La limitación que presenta con respecto al azufre es que no posee una respuesta lineal para este elemento (ajuste cuadrático) ⁽⁶⁵⁾.

- ii. **Detector de Nitrógeno y Fósforo (NPD)**, anteriormente empleado para la determinación de Nitrógeno, Fósforo y Azufre ⁽⁶⁵⁾. Está basado en el detector de ionización a la llama (FID), con la diferencia que se coloca en la parte superior de la llama una bola de sílica cubierta con una sal metálica que incrementa la respuesta a estos elementos. La selectividad de estos detectores es dependiente de parámetros como temperatura, tipo y composición de la sal. La dependencia de estos parámetros experimentales hace difícil y tedioso el manejo de este tipo de detectores ⁽⁴¹⁾.

- iii. **Detector de Emisión Atómica (AED)**, es selectivo y sensible, el cual también ha sido utilizado para la cuantificación de los compuestos azufrados, pero para muestras con bajo contenido de azufre la detección es limitada, debido a la matriz de carbono ⁽⁶⁵⁾.

Desde del siglo XX se ha utilizado los detectores de quimioluminiscencia para la determinación, sensible y selectiva de las especies Azufradas (SCD) y nitrogenadas (NCD). A diferencia de las demás técnicas, esta no sufre problemas de interferencia, posee una respuesta lineal y equimolar con la concentración de la muestra, constituyendo así una técnica robusta, simple y muy eficaz ⁽²⁵⁾.

j. Detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (NCD) y Azufre (SCD).

La quimioluminiscencia se define como ***la emisión de radiación electromagnética (normalmente en la región del visible o del infrarrojo cercano) producida por una reacción química***. Como la intensidad de emisión es función de la concentración de las especies químicas implicadas en la reacción quimioluminiscencia, las medidas de la intensidad de emisión pueden emplearse con fines analíticos ⁽⁶⁶⁾.

El SCD y el NCD son dos detectores muy sensitivos y selectivos para los compuestos que contienen azufre y nitrógeno respectivamente. Están basados sobre la patente tecnológica de Sievers, y proporcionan una respuesta equimolar para los compuestos de azufre y nitrógeno sin interferencia de la matriz de la muestra. Debido a su excelente desempeño tanto el SCD como el NCD han sido aceptados en una amplia variedad de aplicaciones, tales como: análisis de compuestos azufrados y nitrogenados en petróleos y productos petroquímicos. Polímeros, químicos, alimentos, bebidas, fragancias, pesticidas y muestras ambientales ⁽⁶⁶⁾.

La detección de nitrógeno y azufre por quimioluminiscencia, es una de las herramientas analíticas más poderosas para el análisis por cromatografía de gases. Su fuerza se deriva de las características únicas y beneficiosas mostradas a continuación:

1. **Sensibilidad**: a diferencia de las demás técnicas de quimioluminiscencia, la emisión de luz se produce en un fondo oscuro, sin la interferencia de otras fuentes luminosas. Esto permite tener una sensibilidad completa del todo el sistema observado, haciendo de esta técnica una de las mas sensibles para la detección de especies azufradas y nitrogenadas.
2. **Selectividad**: se hace un método altamente selectivo para las especies que contienen átomos de azufre o nitrógeno, independiente de la matriz, desde la más sencilla hasta la más compleja (como es el caso de los hidrocarburos), porque todas aquellas especies que no sean compuestos nitrogenados o azufrados se convierte después de la oxidación en especies no quimioluminiscentes y por tal razón no son captados por el detector. Mientras que las especies nitrogenadas y azufradas son ampliamente detectadas al registrar la radiación electromagnética emitida y amplificada en un fotomultiplicador.

3. **Equimolaridad**: probablemente la característica más importante de este método es su respuesta equimolar al elemento en cuestión (bien sea Azufre o Nitrógeno). La equimolaridad se refiere a la respuesta del detector integrando la cantidad total del elemento, equivalente a la masa total del mismo (solo se registra la masa) independientemente de la estructura molecular, encontrado en el detector. La Equimolaridad permite la cuantificación de varios compuestos (azufrados o nitrogenados) sin la necesidad de realizar una autenticación o calibración previa para cada analito.

4. **Linealidad**: Máxima linealidad de alrededor de cinco ordenes de magnitud (1×10^5). Esta característica se da cuando el ozono está en gran exceso en el paso de detección, la reacción es de pseudo primer orden, por lo tanto la respuesta del detector es lineal para la concentración de azufre de la muestra original.

2.6.4. Mecanismos y principios de operación.

Aunque es selectivo para dos elementos distintos tanto el mecanismo de detección como el mecanismo de reacción son similares, ya que trabajan bajo los mismos principios de operación. Los mecanismos propuestos siguen dos etapas básicas:

- **Etapas 1:** conversión universal de las especies nitrogenadas y azufradas en sus respectivas especies quimioluminiscentes.
- **Etapas 2:** detección de la quimioluminiscencia proveniente de la reacción entre el ozono y la especie de azufre y nitrógeno oxidadas (quimioluminiscentes).

Para la detección universal del Azufre y nitrógeno, es necesario que todas las especies nitrogenadas y azufradas se conviertan en sus respectivas especies quimioluminiscentes (NO_2^* para el nitrógeno y SO_2^* para el azufre). Para ello se llevan a cabo reacciones a altas temperaturas (pirólisis), en donde ocurre un proceso de oxidación y reducción en presencia de Oxígeno (O_2) dando paso a las especies altamente excitables (quimioluminiscentes) ⁽⁶⁶⁾. En la Figura 19 se muestra una representación esquemática de un Cromatógrafo de gases acoplado a detectores de quimioluminiscencia de azufre y nitrógeno.

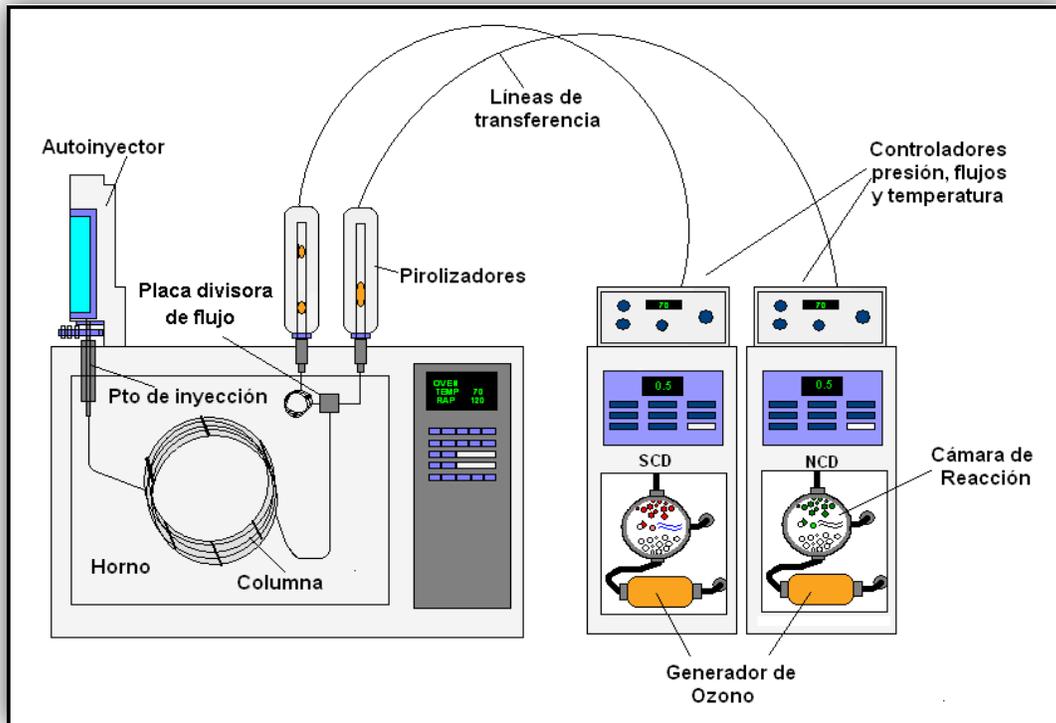


Figura 19. Cromatógrafo de gases acoplado a detectores de quimioluminiscentes de azufre y nitrógeno.

a. Detección de nitrógeno quimioluminiscente (NCD).

El efluente proveniente de la columna cromatográfica entra a un horno pirolizador con un sistema dual plasma formado con oxígeno e hidrógeno. El plasma formado convierte todos los compuestos nitrogenados en óxido nítrico (NO). Dentro del tubo pirolizador se encuentra un catalizador encargado de inhibir la formación de especies nitrogenadas secundarias y de esta forma eliminar toda interferencia potencial. El óxido nítrico formado (NO) reacciona con ozono y forma la especie quimioluminiscente de óxido nítrico (NO₂), esta especie al ser excitada y relajarse respectivamente emite un fotón de luz en el infrarrojo (600-1200) nm. El haz de luz emitido es detectado por un tubo

fotomultiplicador y la respuesta registrada es directamente proporcional a la cantidad de nitrógeno presente en la muestra (ver Figura 20). El mecanismo de detección de las especies quimioluminiscentes de nitrógeno (NCD) se muestra en las siguientes ecuaciones:

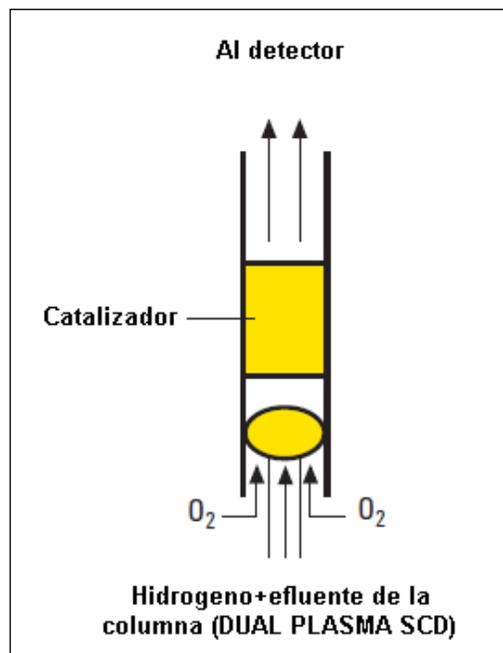
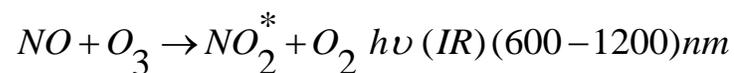


Figura 20. Esquema general de un pirolizador NCD.

Pirolisis de las especies nitrogenadas:



Detección de la especie quimioluminiscente:



El NCD posee una respuesta equimolar para compuestos nitrogenados ⁽⁶⁶⁾.

b. Detección de azufre quimioluminiscente (SCD).

La corriente proveniente de la columna cromatográfica entra a un tubo pirolizador que cuenta con un sistema dual plasma formado con aire e hidrogeno, el cual convierte todos los compuestos azufrados en SO, esta especie es trasladada a una cámara donde reacciona con el ozono (O₃) formando la especie quimioluminiscente de azufre de dióxido de azufre (SO₂), esta al relajarse emite un haz de luz en el visible que atraviesa un filtro óptico de 394 nm y es detectado por un fotomultiplicador cuya respuesta es proporcional a la cantidad de azufre en la muestra (ver Figura 21). Este proceso se explica mediante las ecuaciones siguientes:

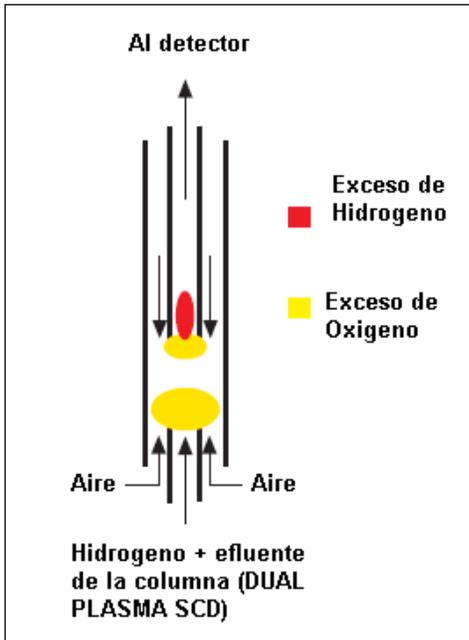
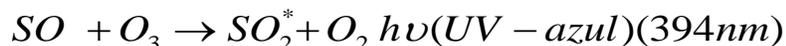


Figura 21. Esquema general de un pirolizador SCD ⁽⁶⁶⁾.

Reacción en el pirolizador de las especies azufradas:



Detección de la especie quimioluminiscente:



A diferencia del detector de NCD, el SCD cuenta con un filtro óptico que elimina eficientemente las radiaciones interferentes lo que lo hace un detector más sensible que el NCD⁽⁶⁶⁾.

2.7. Acoplamiento de la Cromatografía de Gases y Espectrometría de masas (CG-EM) en la identificación de compuestos azufrados y nitrogenados.

Como técnica complementaria para el proceso de identificación de compuestos azufrados y nitrogenados en muestras de hidrocarburos pesados como el VGO, se plantea la cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).

2.7.1. Espectrómetro de masas (EM).

Algunos fabricantes de instrumentos ofrecen equipos de cromatografía de gases que pueden acoplarse directamente con distintos tipos de espectrómetros de masas de barrido rápido⁽⁶⁷⁾. El caudal de las columnas capilares en general es suficientemente bajo como para que la salida de la columna pueda introducirse directamente en la cámara de ionización de un espectrómetro de masas⁽⁶⁸⁾.

La espectrometría de masas (EM) es una técnica analítica rápida y de gran sensibilidad que permite la identificación de compuestos provenientes de una mezcla compleja mediante un espectrómetro de masas, éste es un instrumento que separa los iones que se desplazan rápidamente según su relación masa entre carga (m/z). Esta técnica es

capaz de suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa, tanto de analitos orgánica como inorgánicos en muestras complejas, las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas, las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras y la estructura y composición de superficies sólidas. De acuerdo al diagrama de bloques se pueden diferenciar varias etapas en el proceso que se realiza en el interior de un espectrómetro de masas:

- **Entrada:** El objetivo del sistema de entrada es introducir una cantidad muy pequeña (microgramos) de muestra en la fuente de iones⁽⁴¹⁾. El dispositivo de introducción debe estar diseñado para situar la muestra en el interior del equipo donde la presión se encuentra 5-10 torr y vaporizarla en el caso que no sea gaseosa⁽⁶⁹⁾.
- **Ionización:** La ionización se puede conseguir con energía térmica o eléctrica. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas⁽⁶⁹⁾. La señal de la fuente de iones es un flujo de iones positivos (generalmente) o iones negativos gaseosos que son acelerados en el analizador de masas⁽⁴¹⁾.
- **Analizador de masas:** Estos sistemas analizadores involucran un campo magnético que hace que los iones sean desviados según la trayectoria, para un mismo valor de la fuerza aplicada en función de su masa o velocidad⁽⁶⁹⁾. Variando el valor del campo aplicado entre determinados límites, podemos ir dirigiendo de modo consecutivo los iones de diferentes masas hacia el sistema colector⁽⁴¹⁾.
- **Detección:** La detección consecutiva de los iones formados a partir de las

moléculas de la muestra produce el espectro de masas ⁽⁷⁰⁾. La colección de iones en el detector produce una señal eléctrica que convenientemente amplificada, es registrada y representada gráficamente ⁽⁴¹⁾.

En la Figura 22 se muestra un esquema general de un espectrómetro de masas.

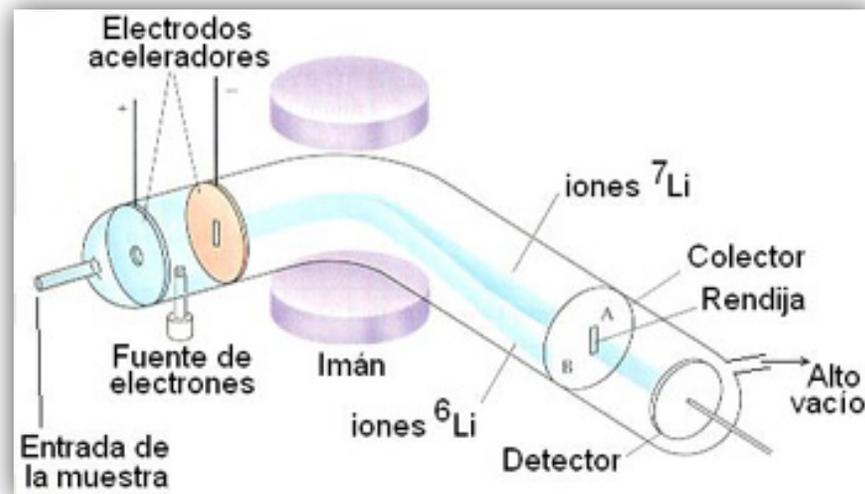


Figura 22. Esquema general de espectrómetro de masas.

2.8. Análisis de Destilación simulada.

La operación conocida como destilación simulada, es una técnica de separación efectuada por cromatografía y consiste en la construcción de la misma curva de destilación, realizada a ala escala banco en un laboratorio, pero, a partir de datos cromatográficos. La destilación simulada de hidrocarburos del petróleo es el proceso de separación mas empleado en una refinería para el conocimiento del rango de puntos de ebullición del crudo o del corte del mismo (curva de destilación Figura 23), es esencial para conocer la composición del crudo ya que este varia según su origen, el aseguramiento de calidad, optimización de procesos de refinería y predicción de parámetros físicos ⁽⁷¹⁾.

En la destilación simulada se emplea la señal de cromatográfica registrada por un detector de ionización a la llama (FID), el cual cuantifica las moléculas de hidrocarburos. Sin embargo se pueden emplear otros detectores específicos para registrar señales de elementos diferentes al carbono. En este instrumento se han incluido un detector de quimioluminiscencia específico para azufre (SCD) que puede ser operado de forma serial al FID. De este modo se puede obtener la curva de destilación de carbono y azufre de cualquier muestra con un rango de ebullición establecido por la norma ASTM D2287 siendo aplicable a productos del petróleo con punto final de ebullición de hasta 538°C.

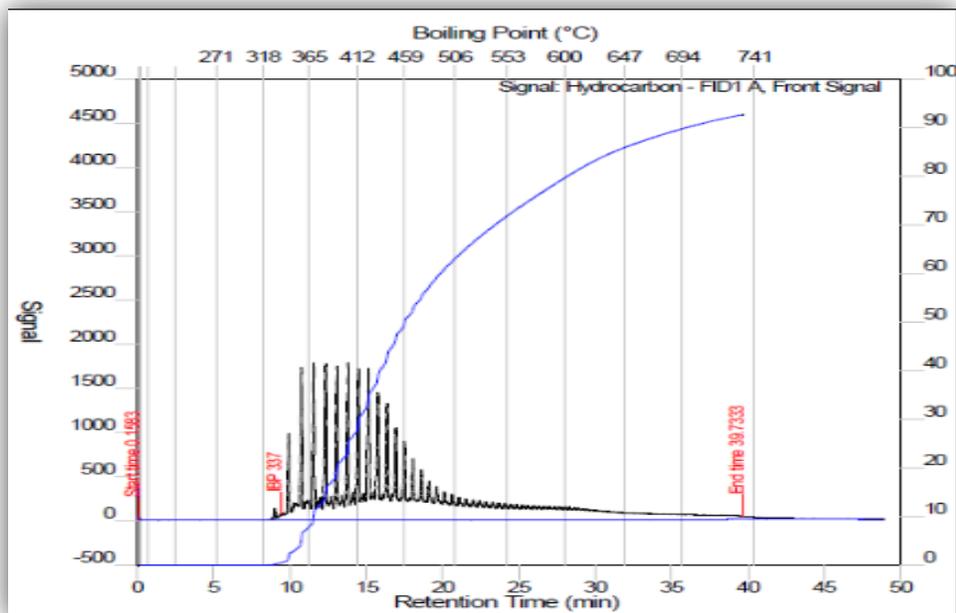


Figura 23. Curva de destilación simulada para un crudo. ⁽⁷¹⁾

En esta técnica, el procesamiento de la señal difiere al modo tradicional de integración de picos, y se emplea la integración por segmentos de área. La integración por segmento de área consiste en la adquisición integral de la señal del detector de manera

continua, es decir, determinación de cuentas de áreas generadas en intervalos de tiempo establecidos. Regularmente el rango o ancho del intervalo es establecido por la relación inversa a la frecuencia de adquisición de señal ⁽⁷²⁾.

$$\text{Segmento (ancho), } S = 1 / F \text{ (9)}$$

Donde:

F = frecuencia de adquisición, Hz

Hz = Ciclos por segundo.

3. ANTECEDENTES

A continuación se presentan algunas de las investigaciones realizadas con anterioridad en relación a la determinación de compuestos azufrados y nitrogenados en diferentes muestras de hidrocarburos mediante diversas técnicas cromatográficas y no cromatográficas.

Martin y Grant (1965)⁽⁷³⁾: Crearon una metodología para la determinación de la distribución de los compuestos azufrados, contenidos en muestras de gas oil, por cromatografía de gas. También desarrollaron un método para la separación de los compuestos azufrados en fracciones tiofénicas y no tiofénicas. Posteriormente las fracciones antes mencionadas fueron separadas en estructuras individuales de anillos sencillos, dobles y triples. Para la determinación de compuestos azufrados utilizaron como técnica la Microculombimetría.

Bruce, et al. (1997)⁽⁷⁴⁾: Optimizaron el procedimiento para el análisis de compuestos de azufre y de nitrógeno en gasolina y en Diesel, utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de emisión atómica (GC-AED). El método es aplicable a muestras de combustibles de gasolina y Diesel de bajo contenido de azufre, y a fracciones de gas oil livianas con un punto de ebullición final de 402 °C. Dicho experimento se rige por la norma ASTM D-5623.

El detector de emisión atómica es multi-elemental, y puede ser usado para medir 23 elementos diferentes. Además del azufre y del nitrógeno, también puede determinar otros elementos como el carbono, hidrógeno, oxígeno, plomo, magnesio y flúor.

Para el análisis de las muestras de gasolina utilizaron de acuerdo a la norma ASTM D-5623, el método de estándar interno con el terbutil-disulfuro y el del estándar externo. Determinaron el contenido total de azufre en muestras de gasolina provenientes del proceso FCC e identificaron algunos tiofenos y benzotiofenos, de igual forma analizaron

muestras de kerosén, LCO y Diesel.

García, C. et al (2002) ⁽⁷⁵⁾: realizaron el análisis de alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos en muestras de gas oil virgen (SR), el cual es directamente obtenido de la destilación atmosférica del crudo, producido en unidades de craqueo de fluido catalítico. Identificaron y cuantificaron dichos compuestos usando GC-SCD. Para las muestras de gasoleo SR, la presencia de 45 compuestos no-tiofénicos no permitió un análisis selectivo de compuestos tiofénicos, razón por la cual hicieron uso de otro método de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masa de alta resolución, el cual permitió estimar el contenido de alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos con un buen orden de magnitud.

Vendeuvre C. et al (2007) ⁽⁷⁶⁾: realizaron estudios mediante cromatografía bidimensional para la caracterización detallada de los productos de petróleo. Ésta técnica está basada en dos dimensiones ortogonales de separación, por dos columnas capilares de diferentes selectividades químicas. Realizaron la especiación de compuestos azufrados, la cual consistió en la determinación de la repartición de las diferentes clases químicas de dichos compuestos (sulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos) de acuerdo al número de átomos de carbono. En la presente técnica utilizaron al detector de quimioluminiscencia de azufre para incrementar la resolución de la separación cromatográfica, también compararon el método cromatografía de gases acoplado al SCD (GC-SCD) con la cromatografía de gases bidimensional también acoplada a un SCD (GCxGC-SCD) y por la primera técnica obtuvieron a los benzotiofenos y los dibenzotiofenos observándose la co-elusión de los compuestos, mientras que en la segunda técnica permitió la separación de los alquil-BTF con los alquil-DBT, y la identificación de dichos compuestos de una forma muy general, es decir, no es detallada (BTF, C1-BTF a C9- BTF y DBTF, C1-DBTF, C2-DBTF).

Valencia Lina M. (2009) ⁽⁷⁷⁾: Optimizó las condiciones cromatográficas que ofrecieran una resolución y eficiencia tal que se pudieran identificar los constituyentes de las familias de los tiofenos y benzotiofenos. Para ello fue necesario sustituir el gas portador helio por hidrógeno, el cual, debido a sus propiedades físicas, proporcionó una mejor resolución cromatográfica. Esta modificación permitió la identificación de gran cantidad de componentes individuales mediante la comparación con los tiempos de retención de los patrones certificados de azufre en las familias, y, adicionalmente se amplió el número de compuestos identificados que eluyen de la columna.

Von Muhlen, Carin y col. (2010) ⁽⁷⁸⁾: caracterizó los compuestos nitrogenados presentes en corrientes de gasoil pesado (HVGO) empleando cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas con un detector de tiempo de vuelo (TOF-MS). La clasificación de las especies encontradas es basada en siete categorías diferentes de información analítica: tiempo de retención (tr), dimensiones, coinfección de un estándar analítico, relación masa/carga, tiempo de vuelo, entre otros.

Los compuestos fueron extraídos usando una resina de intercambio iónico, en la cual se separaron los N-compuestos básicos de los neutrales. Esta metodología permitió la identificación de 120 N-compuestos, de los cuales se logró la identificación provisional de 108 de ellos, empleando su relación de espectros de masa como criterio de identificación. Los componentes identificados fueron: alquil-indoles, alquil-carbazoles, alquil-benzocarbazoles, piridinas, quinilinas y benzoquinolinas.

Ruiz, María y Bertoncini, Fabrice (2010) ⁽⁷⁹⁾: emplearon la Cromatografía de Gases Bidimensional (GCxGC) como una poderosa herramienta en el análisis de derivados con azufre y nitrógeno presentes en gasolinas. Se presentan los resultados obtenidos del acoplamiento de la GCxGC a un detector específico, azufre (SCD) y nitrógeno (NCD).

La técnica se basa en la separación en dos dimensiones ortogonales que son el resultado de la asociación de dos columnas de GC de diferente polaridad. El cromatograma final obtenido está estructurado en función de las propiedades de volatilidad y polaridad de los hidrocarburos, lo que facilitó su identificación. Los resultados fueron muy prometedores en la caracterización de éstos compuestos en mezclas complejas. En este trabajo se ilustró el potencial que tiene el alto poder resolutivo de la GCxGC combinado con una detección selectiva de azufre y nitrógeno en la caracterización de gasolinas al utilizar un detector específico para éstos contaminantes.

Dutriez, Thomas y col. (2010) ⁽⁸⁰⁾: desarrollaron una técnica cromatográfica para la determinación de especies nitrogenadas en fracciones pesadas de petróleo (SRVGO, VGO y LCVGO). Para ellos se empleó un cromatógrafo de gases bidimensional (GCXGC) de alta temperatura, acoplado a un detector de nitrógeno por quimioluminiscencia (NCD), utilizando fases estacionarias altamente polares (líquidos iónicos) térmicamente estables, fueron capaces de separar, cuantificar y caracterizar los N-compuestos presentes en esas fracciones. Previo a la determinación se realizó una extracción de los N-compuestos básicos de los compuestos neutros. Los resultados obtenidos, mostraron que las especies nitrogenadas predominantes en las fracciones de neutras del SRVGO y LCVGO fueron los carbazoles con sus alquil-derivados. Mientras que en la fracción básica predominó la acridina con sus respectivos alquil-derivados. Este estudio dio lugar a una mejor comprensión de la distribución y comportamiento de la especies nitrogenadas poliaromáticas presentes en estas fracciones del petróleo.

Peng, Liu y col (2010) ⁽⁸¹⁾: Analizó la composición elemental detallada y distribución de azufrados y compuestos tiofenicos en cuatro las sub-fracciones de gasóleo al vacío

(VGO) de Kazajstán, se determinaron por iones positivos electrospray (ESI) de Fourier ion ciclotrón resonancia, espectrometría de masas (MS FT-ICR). Los compuestos azufrados en sub-fracciones VGO, fueron selectivamente oxidados a sulfóxidos usando periodato de Tetrabutilamonio (TBAPI). Los compuestos de azufre en los sub-fracciones oxidadas de VGO, sufrieron una reacción de metilación para formar sales de metilsulfonio para luego ser caracterizados. Composición elemental y la distribución de los compuestos de azufre y compuestos tiofenicos en sub-fracciones de VGO se caracterizaron por sus valores equivalentes (DBE) de doble enlace y carbonos antes y después de las reacciones de oxidación. Los resultados mostraron que los compuestos azufrados con valores DBE de 6 o mayores son compuestos tiofenicos probables, mientras que aquellos con valores DBE menos de 6 son compuestos de azufre lineal. Como el punto de ebullición de VGO aumentó, aumentado así la abundancia de compuestos tiofenicos. El valor de DBE y número carbonos de los compuestos también aumento.

Laure Mahé y col (2011) ⁽⁸²⁾: implementaron un método para obtener la especiación de S-compuestos de forma cuantitativa, mediante un cromatógrafo GC x GC de alta temperatura con un detector de SCD para este estudio. En primer lugar, emplearon varias fases estacionarias térmicamente estables, en particular el nuevo líquido iónico (IL59) y Mega cera-HT, fueron investigados empleando un cromatógrafo de gases (1D) como una manera de reducir el número de conjuntos de columnas para ser utilizado en GC x GC. En consecuencia, varias configuraciones invertidas y normales de estas columnas fueron seleccionadas y probadas en GC x GC. Luego, se aplicó un método de decisión para facilitar la elección de la mejor combinación de columnas. Por último, los métodos más adaptados condujeron a una cuantificación de tipo innovador grupo y a una distribución cuantitativa de las especies de azufre pesado contenidas en una muestra VGO. Estos resultados representan un paso importante para el estudio de compuestos de S en cortes de petróleo pesado.

K. Lissitsyna y col. (2013) ⁽⁸³⁾: utilizaron un método de cromatografía de gases bidimensional integral con un detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (GCxGC-NCD) para la especiación y cuantificación de compuestos nitrogenados en destilados medios. El método desarrollado se basa en una extracción de compuestos de nitrógeno de la matriz de hidrocarburos, seguida por su fraccionamiento mediante extracción en fase sólida (SPE). Dos fracciones se recolectaron, la primera de ellas contenía anilinas, indoles y los carbazoles. Mientras que la segunda de ellas que contenía piridinas, quinolinas y acridinas. Con este método se observó una disminución de los errores, buenas recuperaciones, repetibilidad y bajos límites de detección (LOD), en un rango de 10 a 20 ug/mL.

Pazo Cesar y col (2013) ⁽⁸⁴⁾: desarrollaron una metodología que permitió determinar los compuestos nitrogenados y azufrados de manera simultánea en fracciones livianas y medianas del petróleo por cromatografía de gases acoplada con detectores específicos de quimioluminiscencia GC-SCD/NCD. Durante el desarrollo de la metodología se encontraron condiciones cromatográficas que ofrecieron una resolución y eficiencia tal que permitió la identificación de las principales familias de compuestos azufrados y nitrogenados. La identificación de estos compuestos se realizó empleando reactivos grado analítico para el anclaje de los tiempos de retención para ambas determinaciones. Al realizar el análisis cuantitativo se demostró que los resultados obtenidos mediante el método desarrollado son equivalentes a los obtenidos con otras metodologías.

4. OBJETIVOS.

4.1. Objetivo general

Desarrollar una metodología para la identificación y cuantificación de compuestos azufrados y nitrogenados en gasóleo de vacío (VGO) por Cromatografía de gases acoplado a detectores específicos de azufre y nitrógeno por quimioluminiscencia.

4.2. Objetivos específicos

- Optimizar las condiciones cromatográficas de separación de los compuestos de interés.
- Identificar los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en la muestra a analizar empleando patrones y reactivos grado analítico.
- Identificar los compuestos azufrados y nitrogenados empleando la Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas CG-MS con previa purificación de la matriz de la muestra empleando Extracción en fase sólida (EFS).
- Crear la huella cromatográfica para los compuestos azufrados y nitrogenados presentes en este tipo de destilado.
- Determinar los parámetros de sensibilidad para el sistema Cromatográficos tanto para el azufre como para el nitrógeno.
- Evaluar el contenido de azufre y nitrógeno en las muestras seleccionadas.

5. MATERIALES E INSTRUMENTACION.

El estudio fue realizado en los Laboratorios de Ensayos a Escala Banco (Gerencia Departamental de Refinación) conjuntamente con el Laboratorio de Calidad de Gas (Gerencia Departamental de Química Analítica) de PDVSA – INTEVEP.

10.1. Instrumentación:

10.1.1. Cromatógrafo de gases acoplado a detectores selectivos de azufre (GC-SCD) y nitrógeno (GC-NCD):

Se empleó un Cromatógrafo de gases: marca Agilent Technologies modelo 6890(ver Figura 24), compuesto por:

- **Programador de temperatura:** El cromatógrafo tiene la capacidad de operar a temperatura lineal programada en un intervalo suficiente para la separación de los compuestos de interés.
- **Sistema de introducción de la muestra:** Se utilizó un inyector automático Agilent Technologies 7683 Series equipado con una microjeringa de 10 μL , y el volumen empleado fue de 0,1 μL .
- **Detectores:**
 - a. Detector específico para compuestos de azufre marca Sievers modelo 355 que cumple con las siguientes especificaciones: (a) linealidad de 10^4 , (b) detectabilidad mínima de 5 pg de azufre/s, (c) respuesta equimolar aproximada sobre la base de azufre, (d) sin interferencia o autoabsorción causadas por hidrocarburos co-eluyentes en los volúmenes de muestra empleados.

- b. Detector específico para compuestos de Nitrógeno marca Sievers modelo 255 que cumple con las siguientes especificaciones: (a) linealidad de 90, (b) detectabilidad mínima de 20 pg de Nitrógeno/s, (c) respuesta equimolar aproximada sobre la base de nitrógeno, (d) sin interferencia o autoabsorción causadas por hidrocarburos co-eluyentes en los volúmenes de muestra empleados.

Tabla 8. Condiciones típicas de operación de los detectores SCD y NCD.

Condición	SCD	NCD
Presión en el detector (Torr)	4 – 8	4 – 10
Presión en el controlador Dual Plasma (Torr)	300 – 400	100 – 250
Temperatura en el pirolizador (°C)	800	900 – 950
Flujo de hidrogeno (mL/min)	40 – 50	4 – 6
Flujo de oxidante (mL/min)	60 – 65 (aire)	8 – 12 (oxígeno)
Ruido de fondo (mV)	0,3 – 2,0	0,3 – 1,0

- **Sistema de adquisición de datos:** debido a la complejidad de los datos, estos son procesados por el sistema de integración, requiriéndose una computadora equipada con un programa capaz de adquirir, transferir, manipular, integrar e imprimir los datos producidos. Se usó el programa Chemstation Versión A.10.02. (año 2008), el cual presenta las siguientes capacidades:
 - a. Presentación gráfica del cromatograma.
 - b. Pantalla digital de las áreas de los picos.
 - c. Identificación de picos por tiempo de retención.
 - d. Cálculo y uso de factores de respuesta.
 - e. Estandarización externa y presentación de datos.

- **Columnas :**

- a. Columna capilar de 30 m x 0,32 mm de diámetro interno (DI), la cual se encuentra recubierta en su interior con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano con un espesor de 5 mm (denominada DB-1 por la casa fabricante J & W scientific), la cual se encuentra acoplada a una columna de 10 m x 0,25 mm de diámetro (DI) recubierta con una fase estacionaria de 95% dimetilpolisiloxano y un 5% de fenilpolisiloxano (denominada DB-5 por la casa fabricante J & W scientific).
- b. Columna capilar de 60 m x 0,32 mm de diámetro interno (DI), cuya fase estacionaria es 100% dimetilpolisiloxano (denominada DB-1 por la casa fabricante J & W scientific).



Figura 24. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a Detectores de quimioluminiscencia de azufre Sievers 335 y nitrógeno Sievers 255.

10.1.2. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masa (CG-EM):

Se empleó un Cromatógrafo de gases marca Thermo Trace Ultra acoplado a:

- **Detector selectivo de masas:** marca Thermo DSQ II
- **Sistema de adquisición de datos:** debido a la complejidad de los datos, estos son procesados por el sistema de integración, requiriéndose de una computadora equipada con un programa capaz de adquirir, transferir, manipular, integrar e imprimir los datos producidos. Se usaron los programas MSD Chemstation Software Versión D.01.02.16 (año 2004) MSTOP para la adquisición de los datos y MSDATA ANALYSIS para su procesamiento.



Figura 25. Cromatógrafo de gases marca Thermo Trace Ultra acoplado al espectrómetro de masas marca Thermo DSQ II.

10.2. Reactivos y materiales

- Solventes alcano: Iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) grado HPLC, Fisher.
- n-Heptano grado analítico, Sigma Aldrich.
- Tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) de grado analítico, Fisher.
- Metanol grado analítico, Fisher.
- Tolueno ($C_6H_5CH_3$), Fisher.
- Patrones de estándares externos: se emplearon patrones certificados de diferentes casas comerciales, de 99 + % de pureza. Patrones de Calibración Azufre en Iso-octano: Tolueno (3:1) de 5-1000 $\mu\text{g/g S}$ (4 oz.).
- Se utilizaron muestras de VGO procedentes de todas las refinerías completando así el circuito de refinerías de PDVSA.
- Inyector automático.
- Gases para el pirolizador: hidrógeno y aire VOG gases, de 99,99% grado analítico.
- Gas de arrastre: se utilizó helio VOG gases, 99,99% grado analítico.
- Viales con tapa de 1,5 mL.
- Jeringas de 10 μL para el inyector automático.
- Columna de Vidrio de 30 cm de longitud, con un diámetro interno de 0.5 cm.
- Alumina, CG-20 grado cromatográfico, calcinada a 425 °C por 16 h.

6. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Ya que en el presente trabajo se plantea el desarrollo de una metodología para la caracterización del VGO, se hace conveniente el uso de un patron de referencia certificado, pero, debido a la no disponibilidad del mismo, se procedio a trabajar con una muestra de referencia interna previamente obtenida en la empresa PDVSA INTEVEP. Seguidamente se propuso el desarrollo de la metodologia en tres pasos fundamentales: adecuación de las condiciones cromatográficas, análisis cualitativo y posterior cuantitativo.

6.1. Muestra de Referencia interna

La muestra de referencia interna se seleccionó de un gasóleo de vacío con alto contenido de azufre, ya que se infirió que dicha muestra al poseer tal concentración de este analito también tendría un número mayor de especies, siendo la matriz más idónea para generar una huella cromatográfica característica en este tipo de destilados.

Dicha muestra había sido analizada por varios laboratorios de la empresa y como análisis complementario se le realizó un estudio por la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Fluorescencia de Ultravioleta (FUV), con la cual se obtuvo el valor de azufre y nitrógeno total respectivamente, presentes en la muestra. En la Tabla 9 se exponen las características principales de la muestra.

Tabla 9. Datos del Gasóleo de referencia.

Datos de la Muestra	
Muestra	Muestra de Referencia Interna
Contenido de azufre total	3,19 %
Contenido de Nitrógeno total	2,014 mg/L

6.2. Adecuación de condiciones cromatográficas

En esta etapa, se buscaron condiciones cromatográficas para lograr la mejor resolución de bandas en el menor tiempo de análisis. Para las condiciones de partida se empleó el programa GC Method Translator, el cual es simulador de condiciones cromatográficas, desarrollado por la compañía de Agilent Technologies. Posteriormente se llevaron a cabo diversos ensayos experimentales hasta obtener resultados satisfactorios en cuanto al tiempo de análisis y separación de las bandas cromatográficas. Para ello se modificaron los siguientes parámetros cromatográficos:

- a) **Columna cromatográfica:** para efectos de buscar las mejores condiciones cromatográficas se evaluaron parámetros como la resolución y tiempo de análisis, con dos columnas de fases estacionarias similares, a las cuales se les denominó como columna A y B respectivamente. La A corresponde a una columna capilar compuesta en 100 % de dimetil polisiloxano (60 m x 0,32 mm DI; 0,25 μ m de espesor) y la B corresponde a su vez de una unión de dos segmentos de columnas capilares, el primer segmento se compone en 95% de dimetil polisiloxano y 5 % de fenil polisiloxano (30 m x 0,32 mm ID; 0,25 μ m) y

un segundo segmento compuesto en 100% de dimetil polisiloxano (10 m x 0,25 mm ID; 0,5 μ m), estos segmentos se encuentran acoplados por una unión de cuarzo.

- b) **Tipo de gas de arrastre:** el Helio es el gas más comúnmente empleado como fase móvil, sin embargo, la disponibilidad de este en el mercado es cada vez menor y presenta un mayor costo, por lo cual se planteó el cambio a Hidrogeno como fase móvil. Este último presenta un menor costo, mayor disponibilidad y un amplio rango de velocidad lineal (como se muestra en la Figura 16) con el cual se puede trabajar satisfactoriamente.
- c) **Parámetros Cromatográficos:** Optimización de los flujo de la fase móvil, programación de temperatura de la columna y relación de división en el inyector.

6.3. Análisis cualitativo de los compuestos azufrados y nitrogenados

a) Identificación de compuestos presentes en la muestra de referencia y el uso de patrones certificados puros.

En una primera instancia, la cualificación de los compuestos azufrados y nitrogenados se realizó en dos etapas fundamentales: identificación por comparación directa de los tiempos de retención obtenidos de la muestra de referencia y por la comparación con patrones certificados puros de diferentes tipos de compuestos azufrados y nitrogenados.

b) Identificación por CG-EM.

Para las especies de interés que no pudieron ser identificadas mediante la comparación directa de tiempos de retención, fueron estudiadas por la técnica de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM). Sin embargo, para llevar a cabo este análisis, fue necesario eliminar una cantidad importante de interferentes en la matriz de la muestra de referencia, así como dividirla en fracciones más sencillas de analizar.

En el caso de compuestos azufrados, se procedió a una separación de tipo Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos (SARA), donde se extrajeron los compuestos Saturados y Aromáticos respectivamente. Para los compuestos nitrogenados se planteó una separación en fase sólida, donde se extrajeron en fracciones neutras y básicas. Estos procedimientos de extracción son detallados a continuación:

i. Extracción de los compuestos Saturados y Aromáticos en los compuestos azufrados.

Debido a la complejidad que presentan de la matriz de los gasóleos de vacío, fue necesario realizar la extracción de tipo SARA basado en la norma ASTM 4124-09, donde a pesar de la similitud de esta separación con una extracción SARA, solo se obtienen extractos Saturados y Aromáticos debido a que la muestra de referencia es un destilado de vacío y por ende se encuentra libre de asfaltenos. En su defecto el extracto aromático es separado en aromáticos naftenicos y aromáticos polares (con un hetero átomo formando parte de su estructura), por medio de una columna empacada.

La instrumentación y solventes necesarios para la separación fueron los siguientes:

- Columna de Vidrio 30 cm x 0,5 cm de diametro interno (DI).
- Fase estacionaria: 5g de Alumina, CG-20 grado cromatográfico, calcinada a 425 °C por 16 h y se dejo enfriar en un desecador por 3h.
- Bomba de vacío de 2 hp.
- Viales de 20 mL marca agilent.
- n-Heptano grado analítico, Sigma Aldrich.
- Tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) de grado analítico, Fisher.
- Metanol grado analítico, Fisher.
- Tolueno ($C_6H_5CH_3$), Fisher.

Para la separación se realizó la adecuación de la norma ASTM-4124-09, en función de los insumos disponibles en el laboratorio. Se empacó una columna de vidrio (30 cm x 0,5 cm DI) con 5 g de Alumina (CG-20) previamente calcinada durante 16 h y enfriada en un desecador por 5 h. Posteriormente, se agregó suficiente volumen de n-Heptano para cubrir la fase estacionaria por completo (5 mL), En la Tabla 10 se muestran tanto las condiciones de la norma como su respectiva adecuación y en la Figura 26 el montaje empleado.

Tabla 10. Adecuación de condiciones para la extracción de compuestos aromáticos de muestras de VGO.

Columnas y bombas		
Columna de Vidrio	Método ASTM 4124-09	Ajustes del Método
	70 cm x 1cm DI	30 cm x 0.5 cm DI
Bomba	2 hp	½ hp
Volumen de eluentes		
	mL	mL
n-Heptano	150	7,5
Tolueno	33	1,2
Tolueno	67	3,3
Metanol/ Tolueno (50:50)	75	3,8
Tricloroetano	150	7,5



Figura 26. Montaje y procedimiento de separación tipo SARA para muestra de VGO de referencia interna.

El esquema de separación se muestra en la Figura 27.

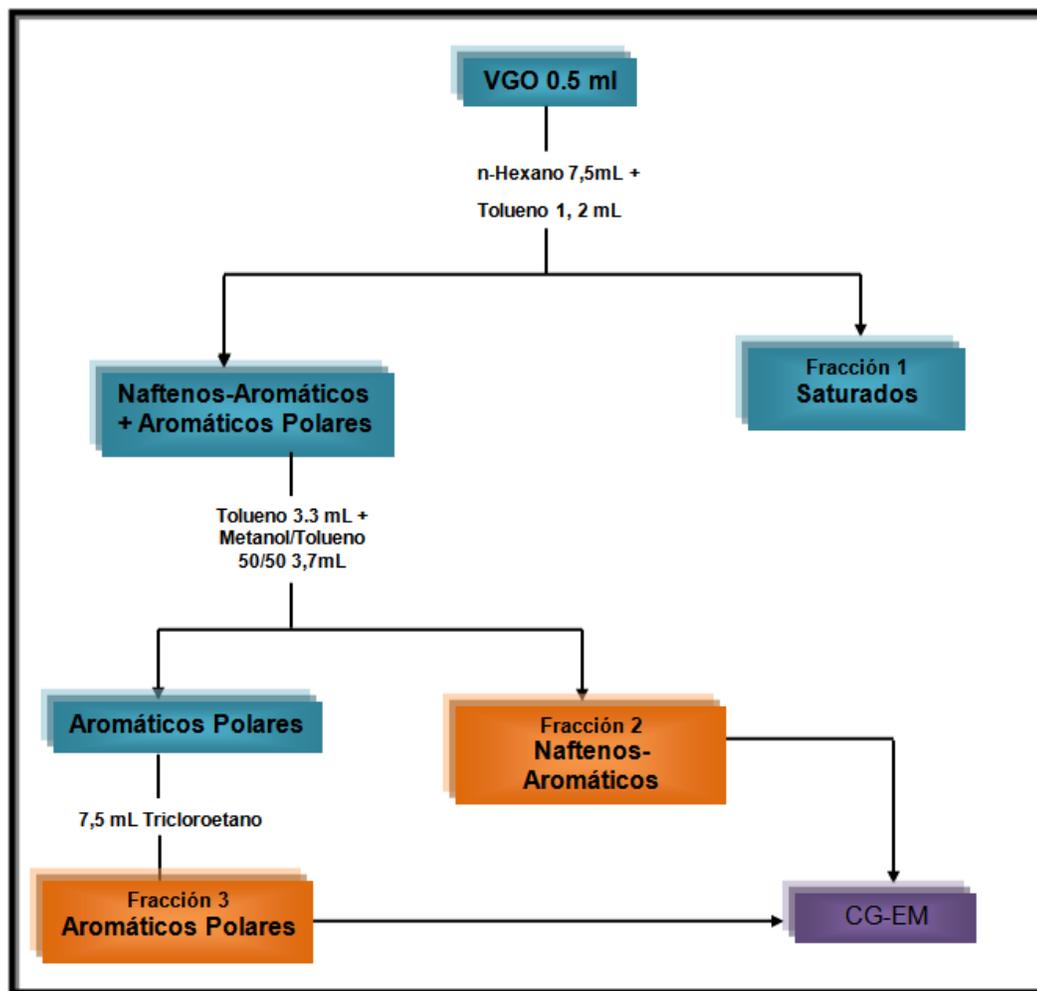


Figura 27. Diagrama de flujo de la separación de compuestos aromáticos en muestras de VGO.

ii. **Extracción de Compuestos Nitrogenados en fracciones básicas y neutras**

(80).

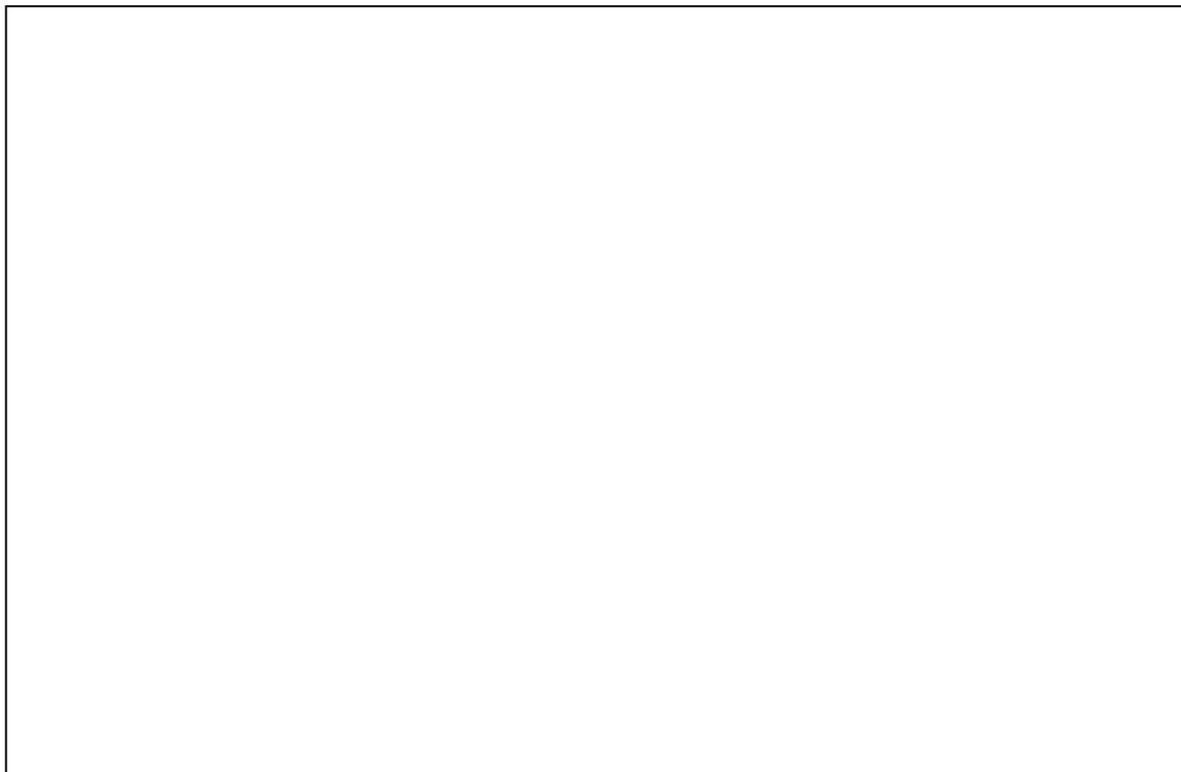
Los compuestos nitrogenados fueron extraídos y separados en fracciones neutras y básicas por la técnica SPE adaptada a compuestos nitrogenados. Para ello, fue

cargado un cartucho de SPE (5 cm x 1 cm DI) con 0,5g de sílica para posteriormente eluir 1mL de muestra. El sistema de solventes empleado se muestra en la Tabla 11 y el esquema de separación en la Figura 28.

Una vez separados los extractos 2 y 3, se les aplicó un proceso de liofilización con la idea de evaporar los solventes y evitar la descomposición de la muestra. Se llevó a una volumen de 1 mL cada uno, con la finalidad de preconcentrar las especies presentes en dichos extractos.

Tabla 11. Sistema de solventes empleados para separación de compuestos nitrogenados.

Solvente	Volumen (mL)	Fracción separada
n-Hexano	9	Hidrocarburos
Diclorometano	9	Nitrogenados neutros
Acetona	6	Nitrogenados básicos



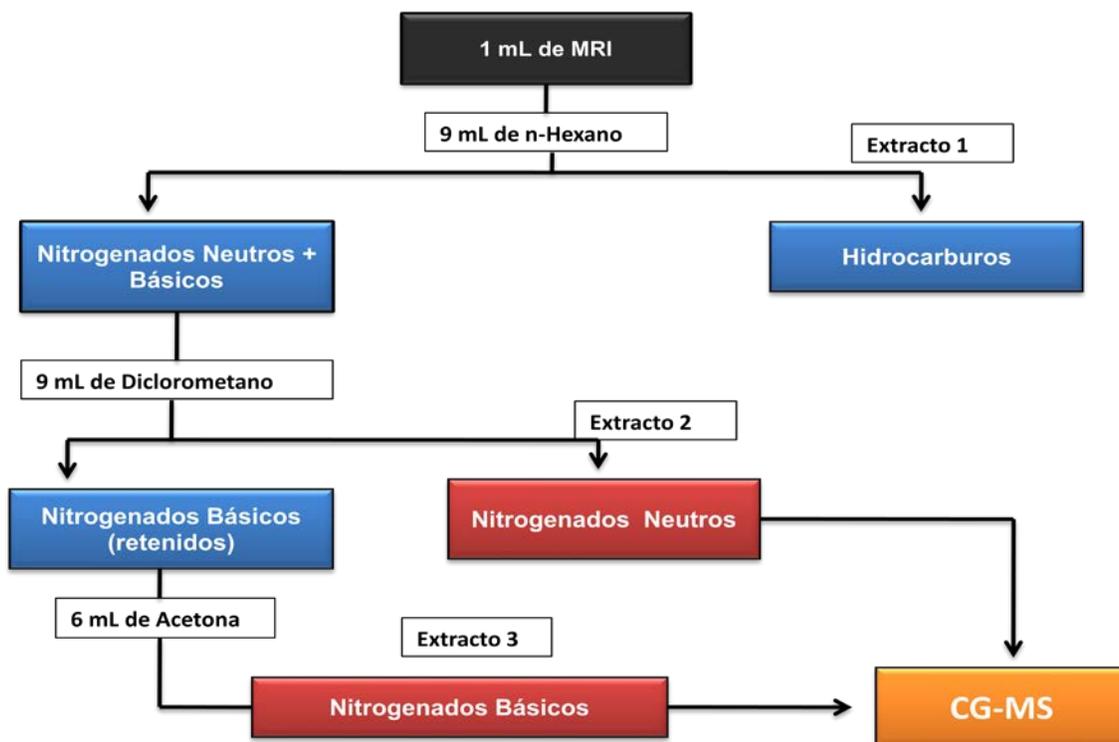


Figura 28. Diagrama de flujo de la separación de compuestos Nitrogenados en muestras de VGO.

En definitiva, los extractos de compuestos Saturados y Aromáticos (en el caso de los azufrados) y los extractos neutros y básicos (en el caso de los nitrogenados) fueron analizados en el CG-EM. Adicionalmente los extractos fueron analizados por GC-SCD/NCD con la finalidad de comparar los resultados con los ofrecidos por CG-EM. Por otra parte, se realizó en primer lugar una corrida CG-EM en forma SCAN donde se realiza un barrido continuo de todas las relaciones masa/carga presentes en la muestra; y en segundo lugar en modo SIM, bajo el cual se escoge la relación masa/carga de iones característicos que deben ser monitoreados durante todo el análisis cromatográfico, aumentado de esta manera la sensibilidad del equipo en las regiones seleccionadas.

Finalmente, se identificaron diferentes muestras de VGO de las diversas refinerías que componen el circuito de PDVSA.

6.4. Análisis Cuantitativo.

Para cuantificar las fracciones anteriormente caracterizadas, se empleó el método de estándar externo empleando la técnica de CG con los detectores acoplados SCD/NCD.

6.4.1. Evaluación de parámetros

- a. El rango de concentraciones escogido correspondió al promedio de concentraciones reportadas para este tipo de muestras. Se empleó un patrón certificado de Dibenzotiofeno a dos rangos diferentes de concentraciones (5 - 100 ug S/g y 300 – 2000 ug S/g), de igual forma se empleó un patrón certificado de Quinolina en diferentes concentraciones (5 - 1000 ug N/g).
- b. Se promediaron las áreas de cada analito obtenidas de la inyección de cada patrón por 5 réplicas y se graficaron dichas áreas en función de la concentración, para obtener las curvas de calibración tanto del azufre como de nitrógeno.
- c. Se evaluó la linealidad según el coeficiente de determinación (R^2) ya partir de los valores obtenidos con la curva de calibración de cada elemento, se determinaron a su vez los respectivos límites de detección y cuantificación de la metodología.

Finalmente se cuantificaron diferentes muestras de VGO de las diversas refinerías que componen el circuito de PDVSA.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

7.1. Adecuación de Condiciones Cromatográficas.

Con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de separación de bandas en el menor tiempo de análisis, se establecieron los parámetros iniciales mostrados en la Tabla 12, encontrándose huellas cromatográficas distintas mediante el empleo de dos columnas y el análisis de la muestra de referencia, como se observa en la Figura 29.

Tabla 12. Condiciones cromatográficas iniciales.

Columna	
Columna A	Columna capilar compuesta 100% de dimetil polisiloxano (60 m x0,25 mm ID; 0,5 μ m).

Columna B	Columna capilar compuesta 95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,32 mm ID; 0,25 μ m) y una 100% dimetil polisiloxano (10 m x 0,25 mm ID; 0,5 μ m).		
Condiciones			
	Columna A	Columna B	
Relación de división	1:20	1:20	
Temperatura del puerto de inyección	310 °C	310 °C	
Volumen de inyección	0,5 μ L	0,5 μ L	
Régimen	Isocrático	Isocrático	
Flujo de fase móvil	4 mL/min	2 mL/min	
Programación de temperatura			
Temperatura inicial	Rata	Temperatura final	Tiempo de análisis
70 °C	1.5 °C/min	250 °C	120 min

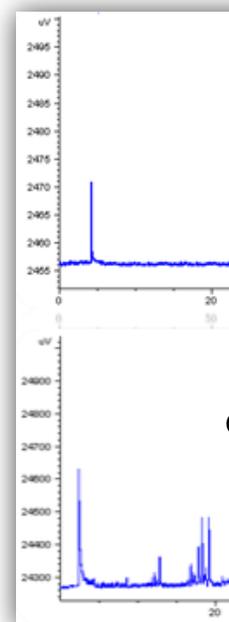


Figura 29. Cromatogramas comparativos para una muestra de VGO entre dos columnas.

En la Figura 29 se aprecia que con la columna A de mayor longitud y por consiguiente de mayor número de platos teóricos, se logra una mejor resolución de las bandas con respecto a la columna B, pero, posee un tiempo de análisis mayor, lo cual es un efecto desfavorable para una metodología que se pretende implementar como análisis de rutina.

Por otra parte con la Columna B, a pesar de que se tiene un menor número de platos teóricos se observó una resolución muy aproximada a la resolución obtenida con la columna A. Hay que recordar que el parámetro Resolución no aumenta linealmente con la longitud de la columna, como se muestra en la ecuación (10).

interacción y de difícil elución. Por tal razón, se diseñaron rampas agresivas, cuyas temperaturas de inicio sobrepasaron los 80 °C con temperaturas finales de hasta 280 °C. Garantizando así, la elución de todos los componentes de la muestra.

Después de una serie de ensayos en la Tabla 13 se muestran la programación de temperatura definitiva y en la Figura 30 el cromatograma de la muestra de referencia

Tabla 13. Programación final de temperatura para muestras de VGO.

Rata (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo total (min)
	80	1	1
9	120	1	5,45
2,5	250	1	53
1,5	280	1	21
Tiempo de análisis (min)			80,45

En la Tabla 13 se aprecia que la rampa de temperatura inicial es mucho mas agresiva que la el resto, es hecho se debe a la naturaleza misma del destilado, ya que se observó que el mayor numero de especies azufradas poseen un rango de ebullición bastante alto, por lo que se hace necesario un aumento agresivo de la temperatura para disminuir el tiempo de análisis.

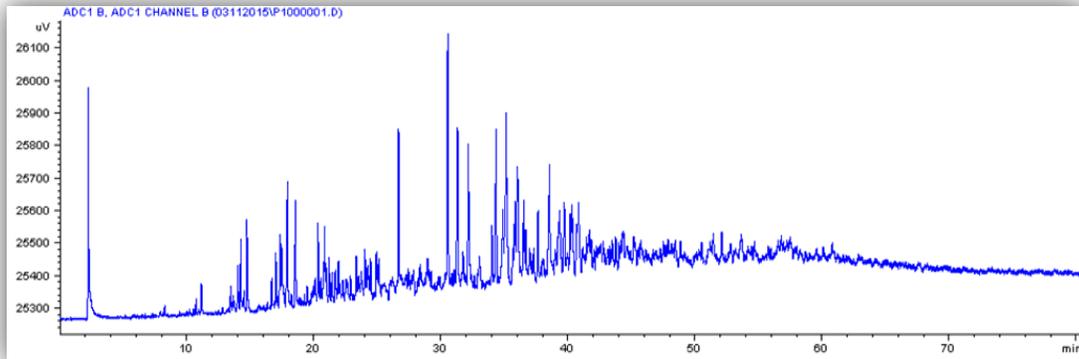
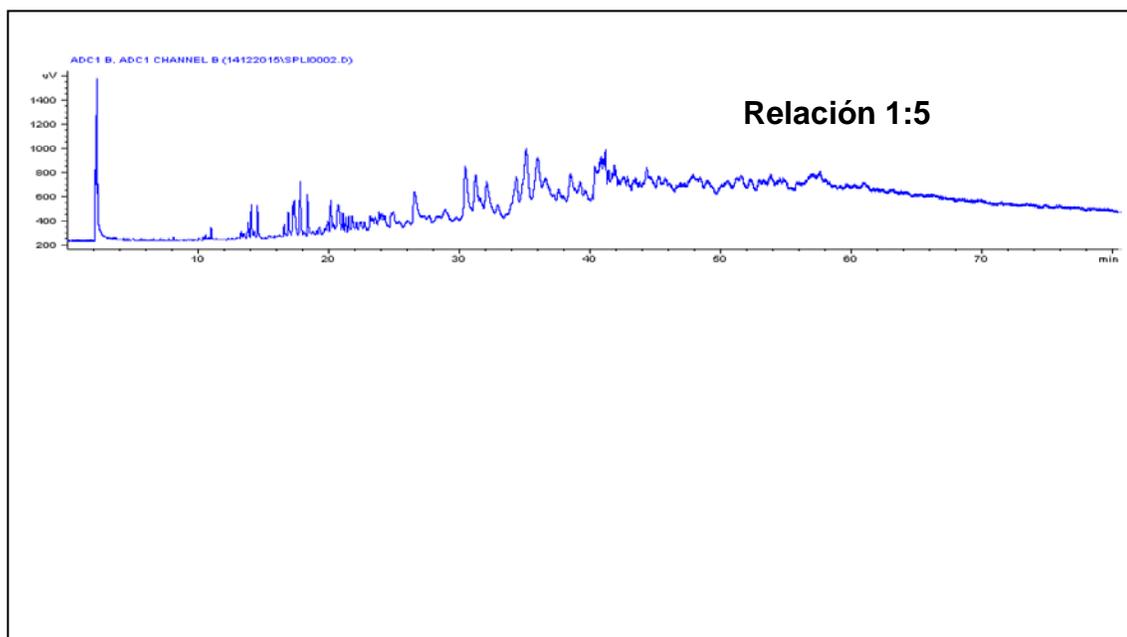


Figura 30. Cromatograma de VGO de referencia interna generado a partir de la programación de temperatura final.

En esta Figura 30 se evidencia una deriva en la línea base, debido a que los componentes más pesados en este tipo de muestra presentan una mayor interacción por la fase estacionaria, lo cual hace que eluyan en conjunto, siendo este un comportamiento típico en este tipo de matriz.

b. Relación de división de flujo en el inyector (Split).

Se evaluaron distintas relaciones de división en el inyector, con la cual se estudiaron dos aspectos muy importantes: la aparición de todas las especies azufradas (para evitar la discriminación de especies) y la saturación de columna. En la Figura 31 se muestran los cromatogramas obtenidos a diferentes relaciones de división.



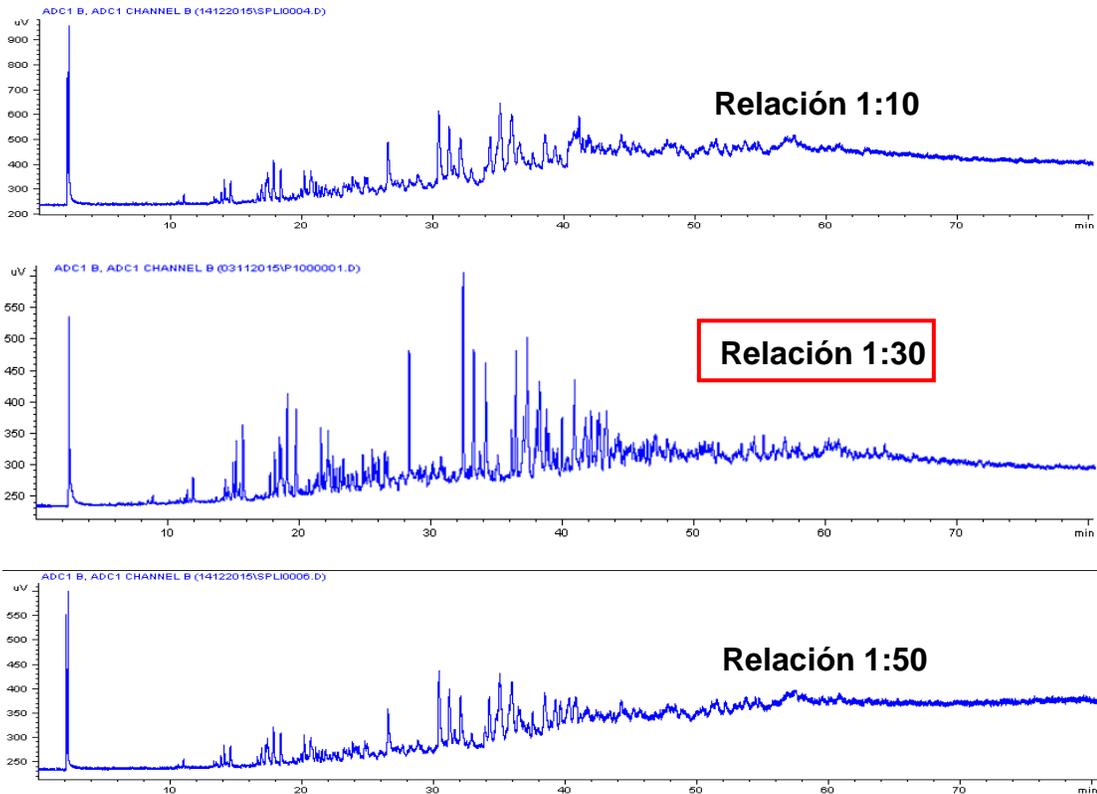
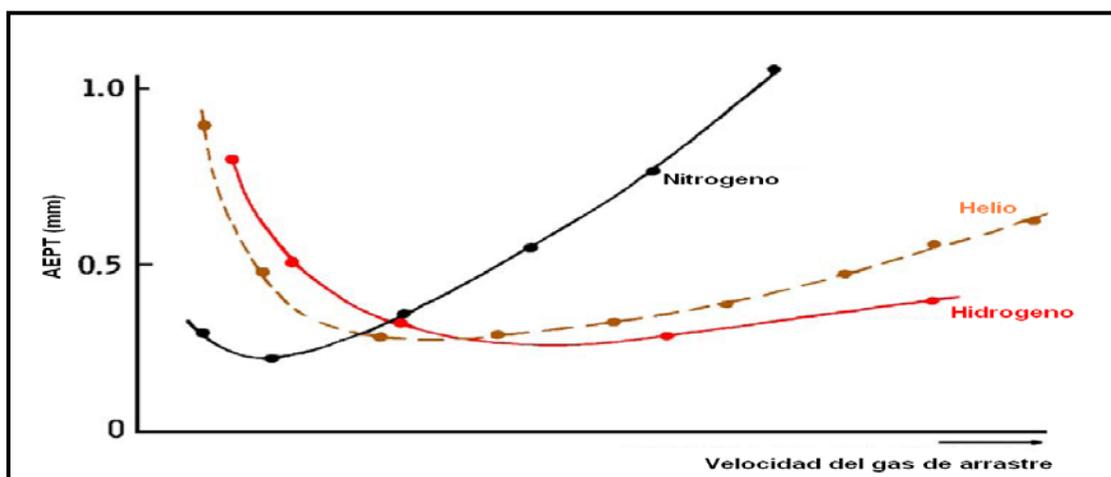


Figura 31. Modificación de la relación de división para una muestra de VGO modelo.

Al disminuir a relación de división, ocurre un ensanchamiento de bandas, indicando la coelución de numerosos compuestos, posiblemente debido a una saturación inicial de la columna, lo cual implicó la pérdida de resolución de ciertas zonas en el cromatograma, tal y como se muestra en la Figura 31. Por otra parte, un aumento de la relación de Split a 1:50 se aprecia la disminución drástica en el área de ciertas especies en el cromatograma dificultando de esta manera el proceso de cuantificación. Por tal razón, se seleccionó una relación de división 1:30 con la cual se obtuvo una buena respuesta por parte del detector, permitiendo la identificación y cuantificación posterior de los componentes.

c. Gas de arrastre.

Inicialmente se propuso Helio (He) como gas de arrastre, pero en vista de los altos costos y disminución de los reservorios mundiales de este gas, se propuso el cambio de gas de arrastre a Hidrogeno (H_2) aunado a los beneficios que el mismo ofrece (un amplio rango de velocidad y bajo costo).



Al realizar este procedimiento, se empleó el programa GC Method Translator para ajustar las condiciones de flujo de gas de arrastre, debido a la diferencia de densidad y viscosidad entre gases.

Los resultados fueron poco satisfactorios, debido a que en el pirolizador se encuentra un tubo de cerámica con una superficie porosa el cual funge como catalizador en la formación de SO. Al momento de cambiar a hidrogeno como gas de arrastre, ocurre una pirolisis incompleta dentro del tubo formándose una fina capa de coque y otras especies que se depositan en las paredes internas del tubo (como se muestra en la Figura 32). Esto inhibe su actividad catalítica y por ende disminuye el tiempo de vida útil del mismo, lo que resulta contraproducente y poco rentable para cualquier metodología que se pretende implementar como análisis de rutina. Por tal razón, nos vimos en la obligación de volver a las condiciones iniciales, es decir, retornar a Helio como gas de

arrastre.

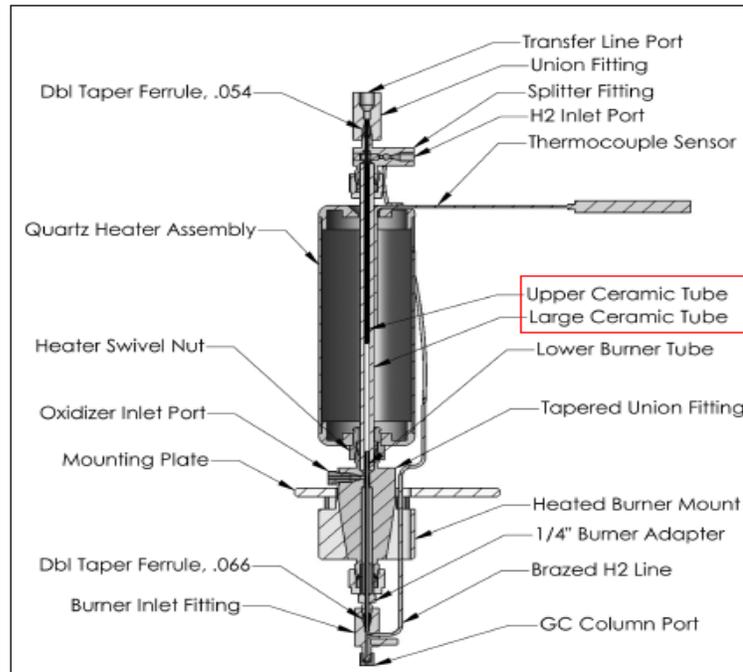
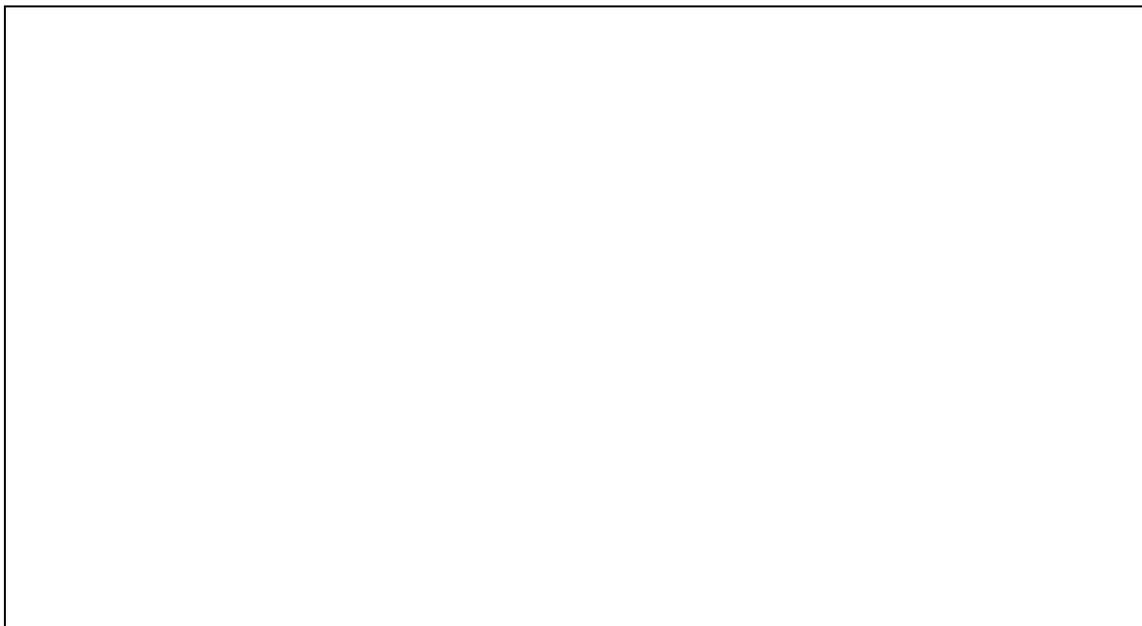


Figura 32. Esquema transversal del pirolizador del detector de azufre (SCD), marca Sievers 355.

Por otra parte, se optimizó el flujo de fase móvil, con el objeto de disminuir el tiempo de corrida sin afectar la resolución de las bandas. Para esto, se evaluaron flujos mayores al establecido por el simulador (2 a 3 mL/min). Los cromatogramas generados con los diferentes flujos se muestran en la Figura 33.



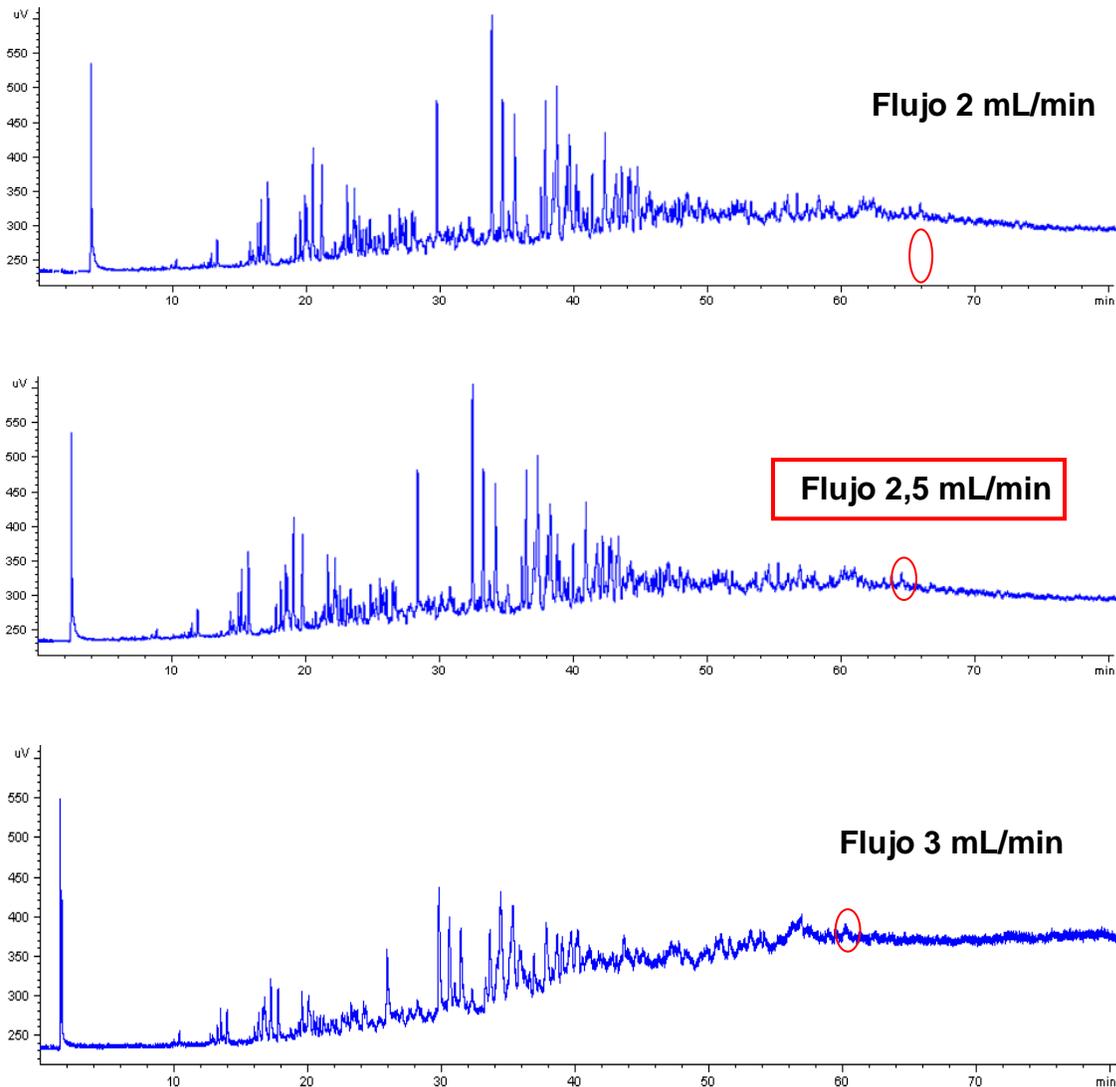


Figura 33. Cromatogramas obtenidos durante la optimización del flujo de gas de arrastre.

En la Figura 33 se puede apreciar que inicialmente con un flujo de 2 mL/min, se tiene un tiempo de retención de todos los componentes de la muestras (señalando el último con un círculo rojo) es de 67 minutos aproximadamente. Al incrementar el flujo a 2,5 mL/min disminuyó dicho tiempo en 2 minutos aproximadamente, sin perder la resolución de las especies en el cromatograma. Por otra parte, se observó que a flujos muy altos (3 mL/min), a pesar de disminuir considerablemente el tiempo de elución de la muestra,

también ocurre una coelución de especies comprometiendo directamente la resolución de algunas bandas, por consiguiente se tomó un flujo de 2,5 mL/min(flujo intermedio), con el que se logró disminuir el tiempo de análisis sin perder la resolución del cromatograma.

d. Condiciones Finales del Método cromatográfico.

Finalmente, se muestra en la Figura 34 el cromatograma obtenido mediante las condiciones finales del método cromatográfico expuestos en la Tabla 14.

Tabla 14. Condiciones finales del Método cromatográfico.

GC-SCD	
Equipo y Detectores	Cromatografo marca Agilent 6890 N acoplado a detector de Azufre por quimioluminiscencia
Columnas	Capilar 100% dimetil polisiloxano (30 m x 0,32 mm ID; 0,25 μ m) y 95% dimetil polisiloxano (10 m x 0,25 mm ID; 0,5 μ m)
Relación de Split	30:1
Flujo de Columna	2,5 mL/min
Temperatura inicial (°C)	80
Rampa 1	9°C/min hasta 120°C
Rampa 2	2,5°C/min hasta 250°C
Rampa 3	1,5 °C/min hasta 280°C
Tiempo de Análisis	80 min
Temperatura puerto de inyección (°C)	310
Atenuación NCD	1
Atenuación SCD	100

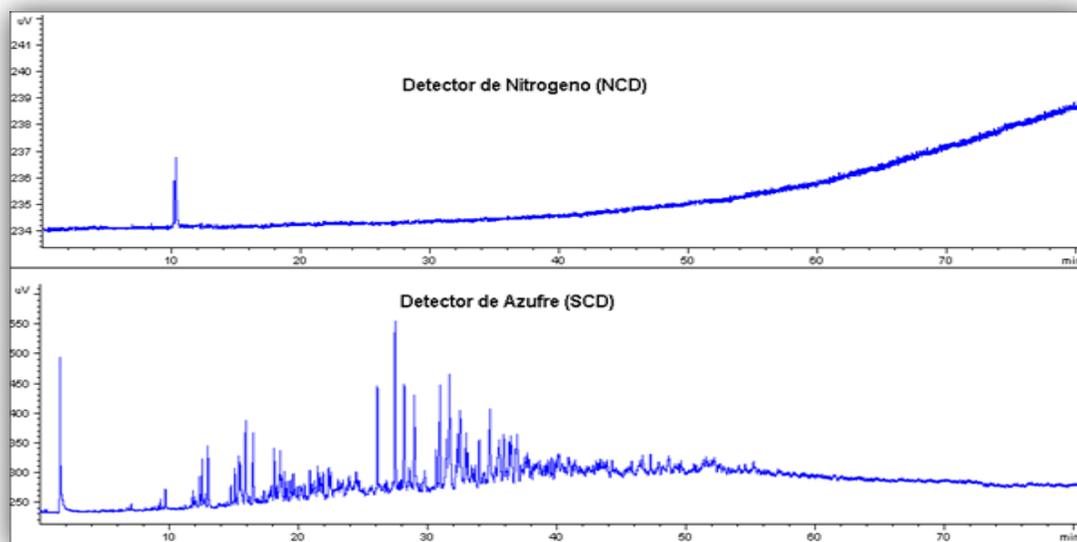


Figura 34. Cromatogramas de la distribución de compuestos azufrados y nitrogenados en una muestra de referencia interna con las condiciones finales del Método.

7.2. Análisis Cualitativo.

Una vez establecidas las condiciones finales del método, se procedió a identificar las especies azufradas y nitrogenadas presentes en la muestra de VGO de referencia interna.

a. Inyección de la muestra de referencia y patrones certificados puros.

En esta sección es importante recordar que el VGO es un producto pesado, por lo tanto es de esperarse que las especies de mayor peso molecular con respecto al tiofeno serán las más abundantes en este tipo de muestras. En este sentido se asumió que la mayor cantidad de compuestos existentes correspondían a macromoléculas aromáticas, por tal razón se inyectaron los tres compuestos principales de las familias azufradas, es decir, Tiofeno (Ts), Benzotiofeno (Bts) y Dibenzotiofeno (DBT). Los resultados de la inyección se muestran en la Figura 35.

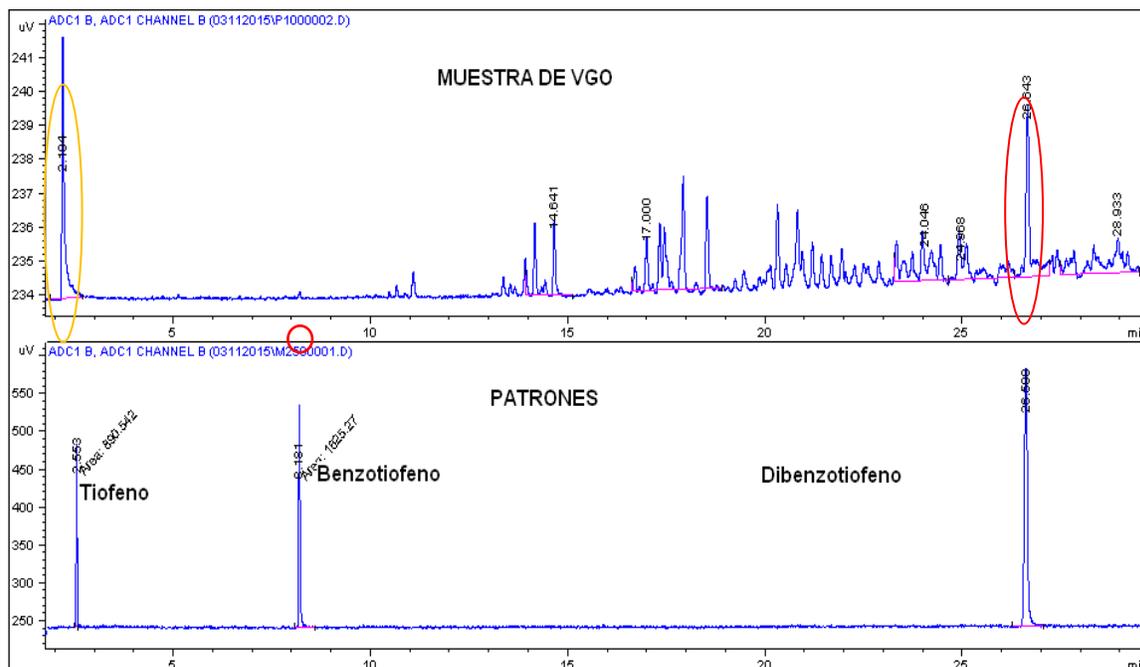


Figura 35. Identificación de especies por comparación directa de tiempo de retención.

En la Figura 35, se evidencia la presencia de Benzotiofeno (Bts) y Dibenzotiofeno (DBT) en la muestra de referencia interna por la comparación con los tiempos de retención de los patrones certificados. Los cuales fueron de 8,321 min y 26,709 min respectivamente. En el caso particular del tiofeno es ciertamente dudosa, debido a que existe una diferencia apreciable entre el tiempo de retención del supuesto compuesto en la muestra (2,194 min) y tiempo de retención obtenido con del patrón certificado de tiofeno (2,559 min), lo que llevo a inferir que se trataba de una serie de compuestos livianos que coeluyen a esta temperatura. Lo anterior fue comprobado mas adelante al emplear la técnica de CG-EM.

Por otra parte, se inyectaron otra serie de reactivos grado analítico que permitieron identificar 8 especies mas, empleando el tiempo de retención como criterio de identificación. Los resultados se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Compuestos identificados a partir de inyección de patrones y reactivos analíticos.

Compuesto	T _R (min)	Compuesto	T _R (min)
C1-Tiofeno	2.696	Dibenzotiofeno	26.472
C2-Tiofeno	4.981	C1-Dibenzotiofeno	28.965
C3-Tiofeno	13.781	C2-Dibenzotiofeno	33.647
Benzotiofeno	8,321	C3-Dibenzotiofeno	35.531

En cuanto a los compuestos nitrogenados se observa la presencia de un compuesto predominante, el cual se identificó mediante la comparación directa del tiempo de retención con un patrón de quinolina como se muestra en la Figura 36.

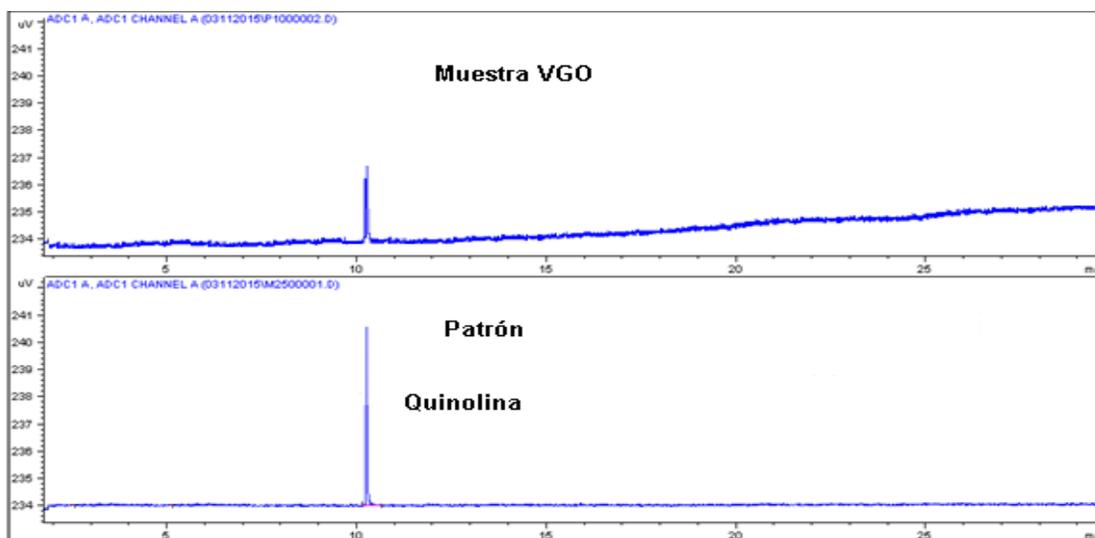


Figura 36. Comparación directa del tiempo de retención entre un patrón de quinolina y la muestra de VGO.

- b. Análisis cualitativo empleando la Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (CG-EM).**

Una vez obtenidos los extractos (Saturados y Aromáticos), se procedió a fijar las condiciones cromatográficas en el equipo de CG-EM, de forma tal de emular las mismas condiciones empleadas en el CG-SCD/NCD, con la finalidad de comparar los resultados entre una técnica y otra. En la Tabla 16 se muestran las condiciones de trabajo del CG-EM.

Tabla 16. Condiciones de trabajo del cromatografo de Gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).

	CM-EM
Equipo y Detectores	Cromatografo marca Thermo Trace Ultra acoplado a espectrómetro de masas marca Thermo DSQ II
Columnas	95% dimetil polisiloxano (30 m x 0,25 mm ID; 0,25 μm)
Relación de Split	1:30
Flujo de Columna	2,5 mL/min
RAMPA DE CALENTAMIENTO	
Temperatura inicial (°C)	80
Rampa 1	9°C/min hasta 120°C
Rampa 2	2,5°C/min hasta 250°C
Rampa 3	1.5 °C/min hasta 280°C
Tiempo de Análisis	80 min
Temperatura puerto de inyección (°C)	310
Condiciones del detector de masas	Temp. Interfase: 310 °C Temp. Fuente: 220 °C Rango de masas: 40-380 m/z

Seguidamente, se procedió a inyectar los extractos de compuestos aromáticos obtenidos previamente, siendo analizados en modo SCAM, es decir, analizando un rango de relaciones masa/carga presentes en la muestra, como se muestra en la Figura 37.

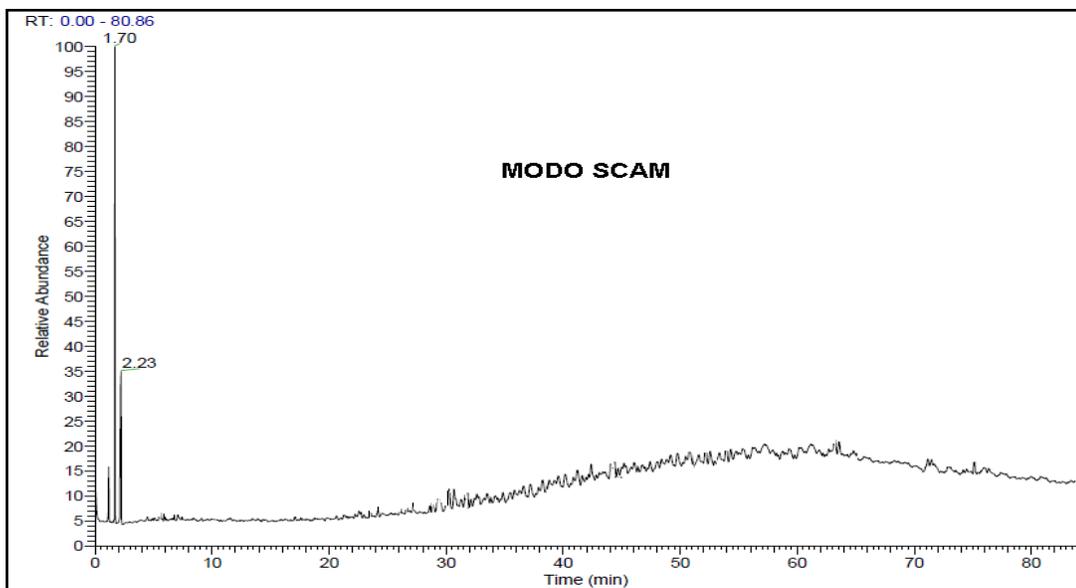


Figura 37. Cromatograma del extracto aromático polar analizado en modo SCAM.

Como se evidencia en la Figura 37, con el análisis de la muestra en modo SCAM, se hace imposible observar la presencia de compuestos aromáticos, debido a las interferencias de otros compuestos con la misma relación masa/carga, por tal razón se propuso repetir el análisis, pero empleando el modo SIM, el cual permite monitorear e incrementar la sensibilidad del análisis hacia iones definidos por el operador, es decir, el detector de masa realiza una extracción de los iones seleccionados incrementando notablemente la sensibilidad hacia dichos iones. Para el caso de la muestra de referencia se propuso la extracción de las relaciones masa/carga expuestas en la Tabla 17.

Tabla 17. Masa molecular de los compuestos azufrados seleccionados para el análisis en modo SIM.

Compuesto	Masa	Compuesto	Masa
Tiofeno	84	Dibenzotiofeno	184
C1-Tiofeno	99	C1- Dibenzotiofeno	199

C2-Tiofeno	114	C2- Dibenzotiofeno	214
C3-Tiofeno	129	C3- Dibenzotiofeno	229
C4-Tiofeno	144	C4- Dibenzotiofeno	244
Benzotiofeno	134	Benzonaftotiofeno	234
C1-Benzotiofeno	149	C1- Benzonaftotiofeno	249
C2- Benzotiofeno	164	C2- Benzonaftotiofeno	264
C3-Benzotiofeno	179	C3 -Benzonaftotiofeno	279
C4-Benzotiofeno	194	C4 -Benzonaftotiofeno	294
C5 Benzotiofeno	209		

La primera familia de compuestos monitoreada fue de Benzotiofeno (BTs), en ella se puede confirmar la presencia tanto de este compuestos como de sus homólogos alquil sustituidos con hasta tres átomos de carbono (Figura 38). Se considera una familia poco pesada, presentando baja abundancia en todos sus miembros, siendo este comportamiento esperado en este tipo de muestras.

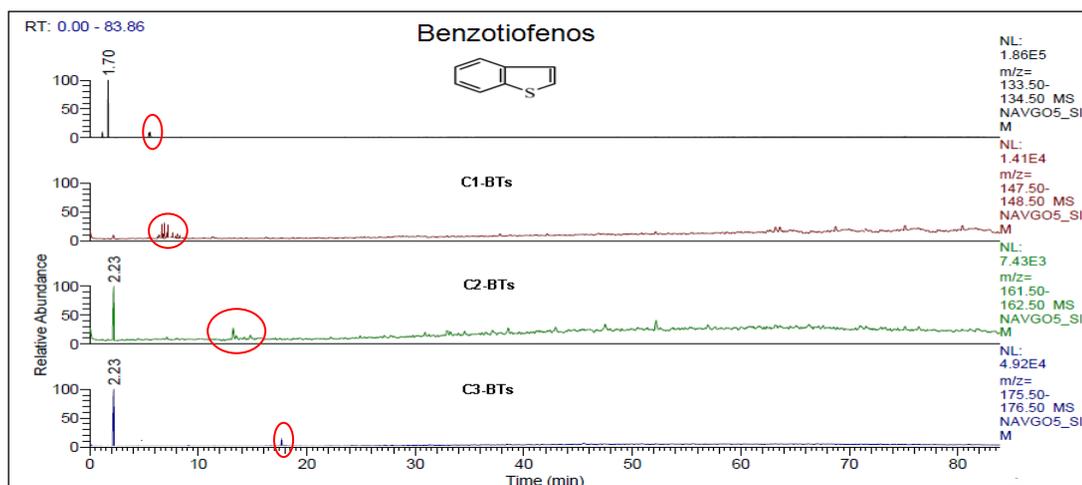


Figura 38. Cromatograma de ión Benzotiofeno y sus homólogos sustituidos.

La segunda familia monitoreada fue de Dibenzotiofeno, estos compuestos presentan una masa molecular de 184 a 225 g/mol respectivamente. En la Figura 39 se confirma la presencia de este compuesto y sus homólogos sustituidos formando estructuras de

hasta 15 átomos de carbono en el extracto aromático polar del VGO modelo, con una abundancia mayor que familia de los Benzotiofeno, lo cual es un comportamiento normal ya que al ser este un destilado pesado se espera que posea una mayor concentración de moléculas de alto peso molecular.

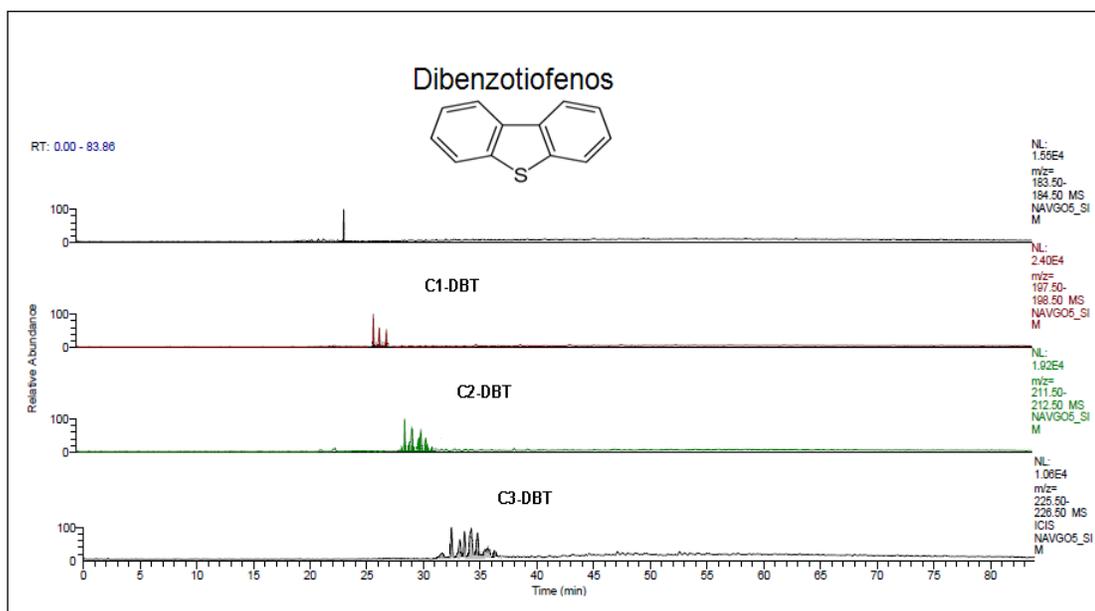


Figura 39. Cromatograma del ión Dibenzotiofeno y sus homólogos sustituidos.

La tercera familia de iones monitoreada fue con una masa molecular comprendida entre 234 a 280g/mol, en este rango de masa se observó la presencia de dos familias distintas fenantrotiofeno y benzonaftotiofeno las cuales eluyen muy cercano una de lo otra, por lo que fue necesario definir nuevamente los iones a ser monitoreados, sin embargo no hubo problemas a la hora de identificar cada familia. Los cromatogramas obtenidos para cada una de estas familias se muestran en las Figuras 40 y 41 respectivamente.

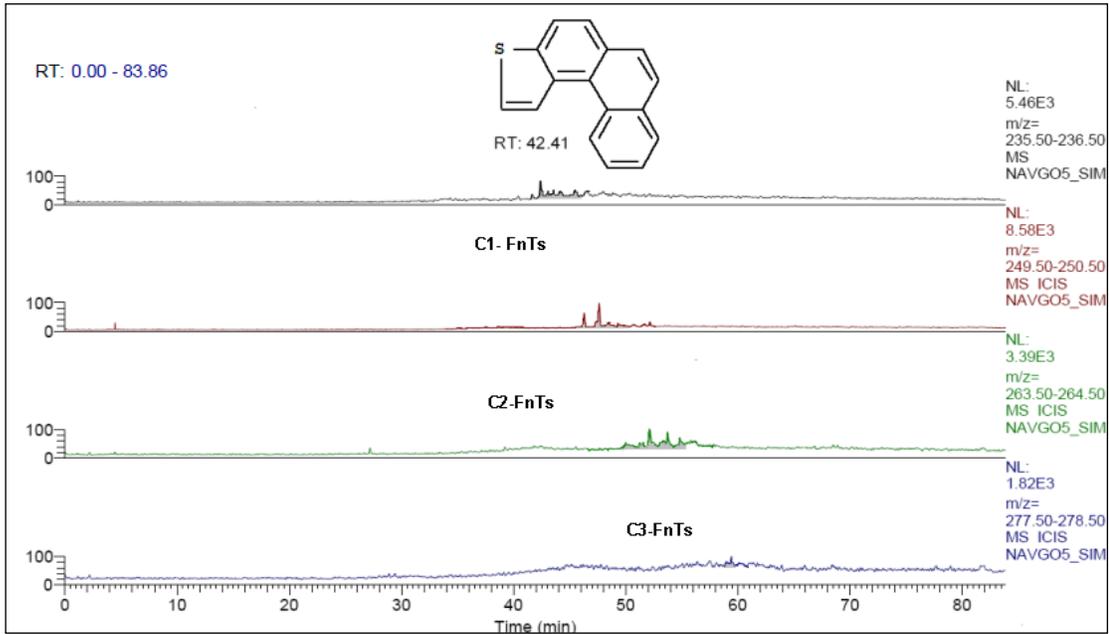


Figura 40. Fenantrotriofeno y sus homologos alquil sustituidos.

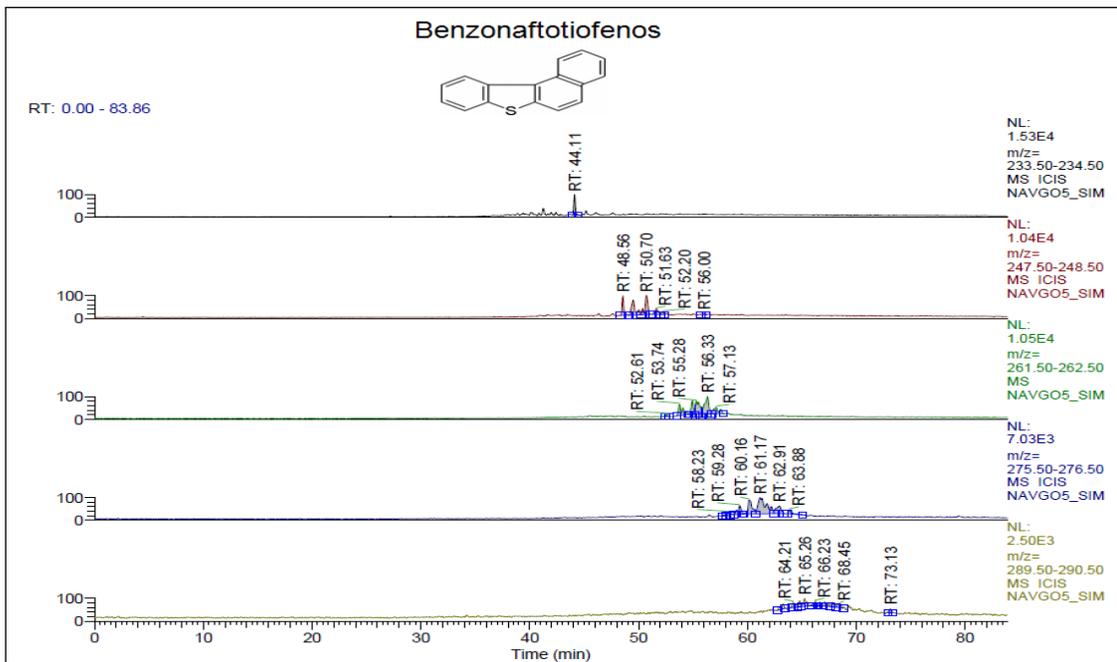


Figura 41. Benzonaftotiofenos y sus alquil sustituidos.

Finalmente se obtuvo el cromatograma de iones de todas las especies monitoreadas, donde son separadas por familia de compuestos como se muestra en la Figura 42.

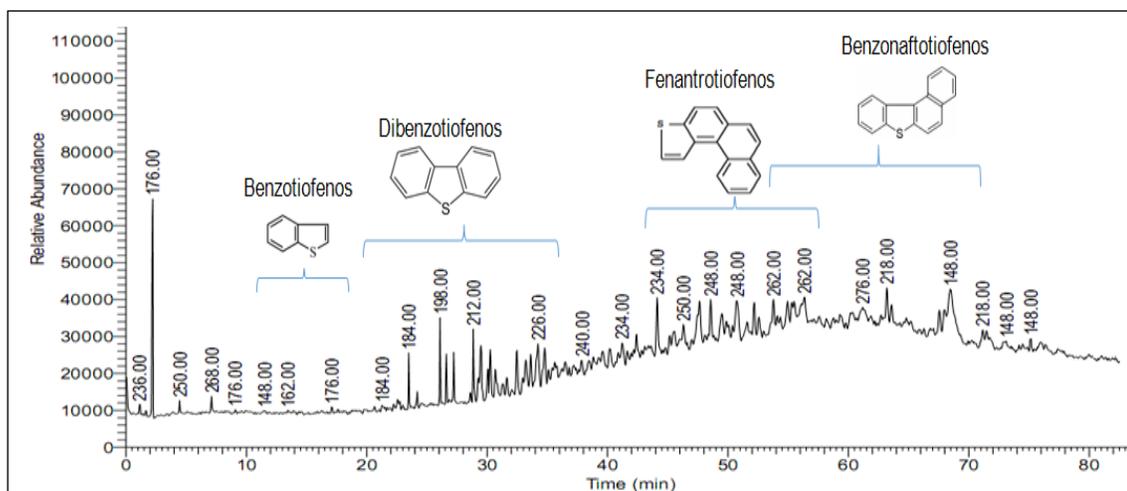


Figura 42. Cromatograma de iones característicos de compuestos azufrados presentes en el VGO.

Con la finalidad de emplear el tiempo de retención como criterio de identificación entre ambas técnicas (CG-MS y CG-SCD), se propuso inyectar patrones de los miembros principales de cada familia en cada técnica y de esta manera homologar el tiempo de retención y precisar la identificación. Al realizar este procedimiento se observó una diferencia de aproximadamente 3 minutos entre una CG-MS y CG-SCD, por lo cual se corrigió el tiempo de retención (adicionando 3 minutos a el cromatograma de iones ofrecido por el cromatografo de gases acoplado a espectrometría de masas), logrando de esta manera identificar las especies registradas por SCD como se muestra en la Figura 43.

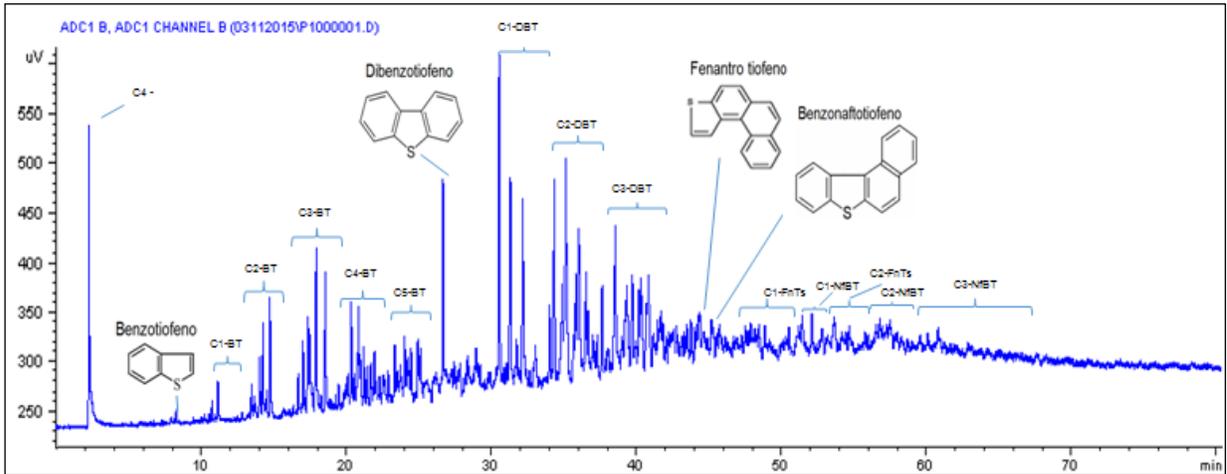


Figura 43. Cromatograma de los compuestos azufrados de un Gasóleo de Vacío.

A continuación se presentan en la Tabla 18 las 106 especies identificadas con su respectivo tiempo de retención:

Tabla 18. Tabla de calibración de Compuestos Azufrados en VGO.

T_R(min)	Compuesto	T_R (min)	Compuestos
2.107	C4-	16.381	C3-BT(1)
2.696	3-Metiltiofeno	16.808	C3-BT(2)
4.981	C2-tiofeno (1)	17.112	C3-BT(3)
5.113	C2-tiofeno (2)	17.451	C3-BT(4)
5.317	C2-tiofeno (3)	17.701	C3-BT(5)
5.457	C2-tiofeno (4)	18.226	C3-BT(6)
5.603	C2-tiofeno (5)	18.805	C3-BT(7)
5.836	C3-tiofeno (1)	20.106	C4-BT(1)
5.851	C3-tiofeno (2)	20.602	C4-BT(2)
6.016	C3-tiofeno (3)	21.026	C4-BT(3)
6.844	C4-tiofeno (1)	21.584	C4-BT(4)
7.162	C4-tiofeno (2)	21.881	C4-BT(5)
7.329	C5-tiofeno (3)	22.273	C4-BT(6)
8.319	BT	23.584	C4-BT(7)
10.273	C1-BT(1)	23.622	C4-BT(8)
10.579	C1-BT(2)	24.584	C5-BT(1)
11.033	C1-BT(3)	24.605	C5-BT(2)
11.325	C1-BT(4)	24.692	C5-BT(3)
13.387	C2-BT(1)	24.880	C5-BT(4)
13.866	C2-BT(2)	24.954	C5-BT(5)
14.248	C2-BT(3)	24.991	C5-BT(6)
14.430	C2-BT(4)	25.002	C5-BT(7)
14.469	C2-BT(5)	25.223	C5-BT(8)
15.852	C2-BT(6)	25.365	C5-BT(9)

T_R (min)	Compuesto	T_R (min)	Compuestos
25.421	C5-BT(10)	44.948	C2- FNTS (1)
25.623	C5-BT(11)	45.467	C2- FNTS (2)
26.472	DBT	46.484	C2- FNTS (3)
27.637	C1-DBT (1)	46.917	C2- FNTS (4)
28.965	C1-DBT (2)	47.728	C2- FNTS (5)
30.346	C1-DBT (3)	47.931	C2- FNTS (6)
31.196	C1-DBT (4)	48.174	C2- FNTS (7)
31.663	C1-DBT (5)	48.639	C2- FNTS (8)
32.696	C1-DBT (6)	48.878	C2- FNTS (9)
33.647	C2-DBT(1)	49.211	C2- FNTS (10)
34.122	C2-DBT(2)	50.470	BENZONAFTOTIOFENO
34.982	C2-DBT(3)	50.149	C1-BNFT (1)
35.531	C2-DBT(4)	50.971	C1-BNFT (2)
36.436	C2-DBT(5)	50.771	C1-BNFT (3)
37.213	C2-DBT(6)	51.734	C1-BNFT (4)
37.862	C3-DBT(1)	52.186	C1-BNFT (5)
38.283	C3-DBT(2)	53.376	C1-BNFT (6)
39.060	C3-DBT(3)	54.346	C1-BNFT (8)
39.572	C3-DBT(4)	53.771	C1-BNFT (7)
39.868	C3-DBT(5)	54.822	C2-BNFT (1)
40.952	C3-DBT(6)	55.330	C2-BNFT (2)
41.431	FENANTROTIOFENO	56.377	C2-BNFT (4)
42.307	C1- FNTS (1)	55.934	C2-BNFT (3)
42.831	C1- FNTS (2)	57.220	C2-BNFT (5)
42.958	C1- FNTS (3)	58.317	C2-BNFT (6)
43.238	C1- FNTS (4)	59.390	C2-BNFT (7)
43.420	C1- FNTS (5)	59.852	C2-BNFT (8)

43.679	C1- FNTS (6)	60.561	C2-BNFT (9)
43.976	C1- FNTS (7)		
44.248	C1- FNTS (8)		

Concluida la identificación de los compuestos azufrados en este tipo de muestras, se procedió a inyectar los extractos de compuestos nitrogenados, es decir, inyectar el extracto de compuestos nitrogenados neutros y el extracto de compuestos nitrogenados básicos, generando los cromatogramas mostrados en la Figura 44 y 46 respectivamente.

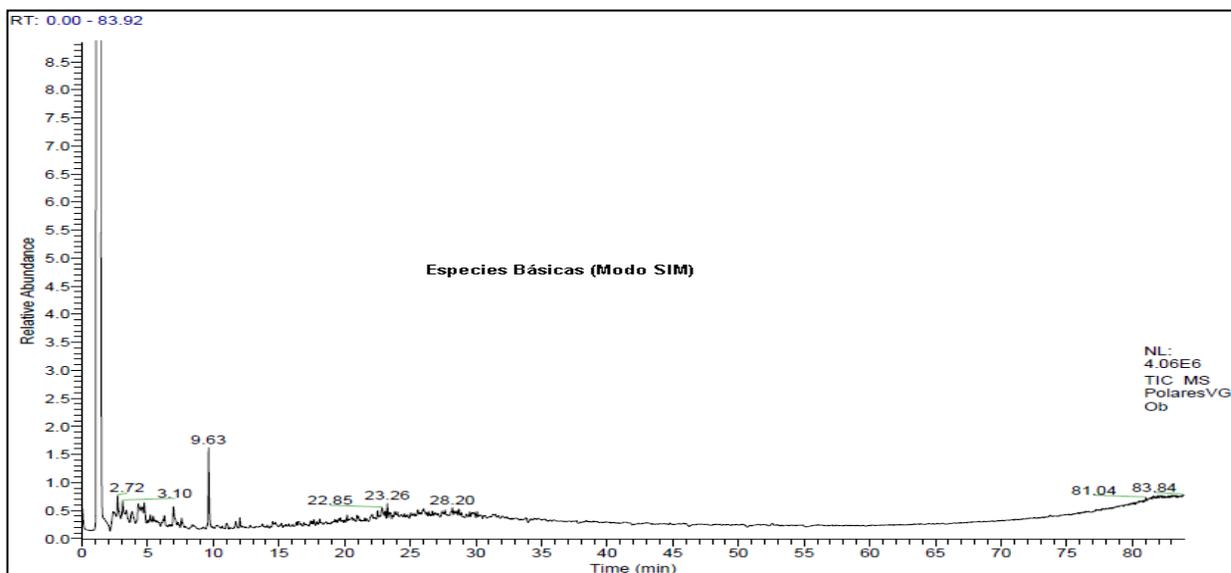


Figura 44. Cromatograma del extracto de compuestos nitrogenados básicos analizados por CG-EM.

En la Figura 44 se observa la presencia de un compuesto predominante a 9,63 minutos

correspondiente a quinolina (129,16 m/z) y otras especies menos abundantes que se presumio correspondian a especies como el pirrol (67,09 m/z), piridina (79,10 m/z) y anilina (93,13 m/z), por lo cual se realizó la extracción de cada uno de los iones correspondientes a estos compuestos con la finalidad de comprobar la presencia de los mismos. Esta extracción se aprecia en la Figura 45.

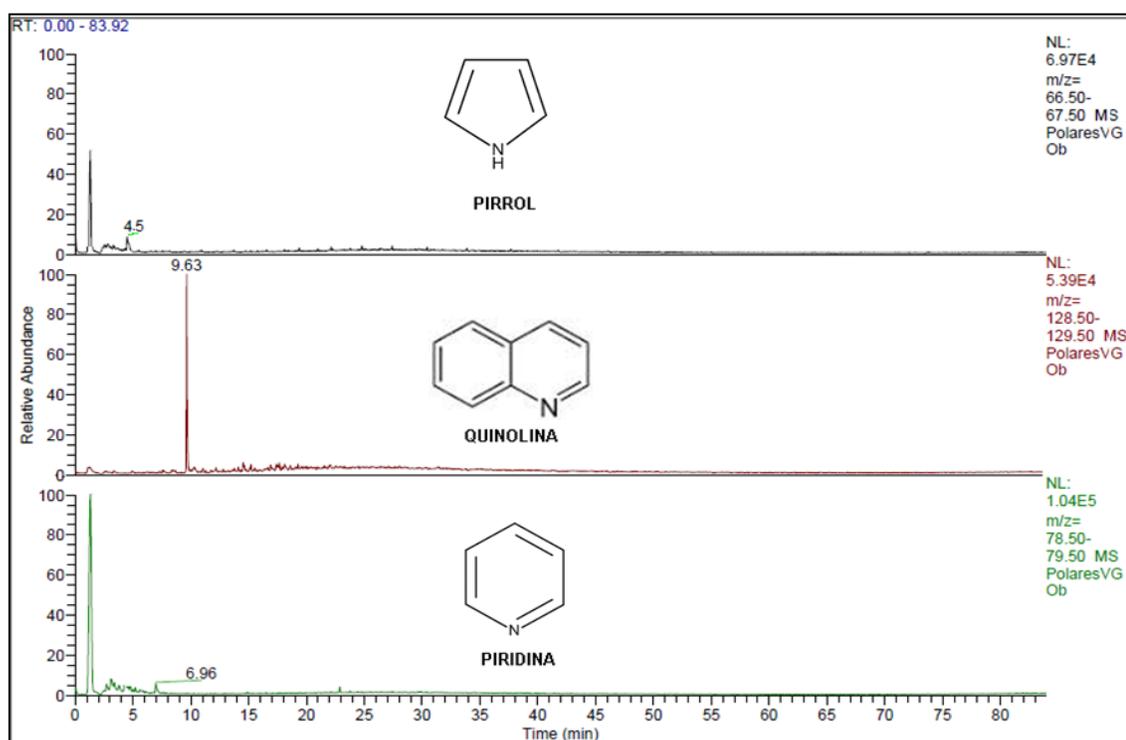


Figura 45. Extracción de los iones correspondiente al pirrol, piridina y quinolina.

Al realizar la extracción de iones, se corrobora la presencia de compuestos nitrogenados básicos como los son el pirrol, piridina y quinolina. Los resultados son los esperados ya que son compuestos con un peso molecular intermedio y por ende presentan una baja concentración (en el caso del pirrol y piridina), de igual forma la quinolina se ajusta a lo esperado, es decir, presenta una mayor concentración debido a que es un compuesto con un mayor peso molecular lo cual hace que entre dentro del rango de destilación de este tipo de muestra.

Posteriormente se inyectó el extracto de los compuestos nitrogenados neutros el cual presento una mayor abundancia de compuestos de bajo peso molecular como se aprecia en la Figura 46, sin embargo, tambien se observa la presencia de ciertos compuestos con un mayor peso molecular aunque en menor abundancia.

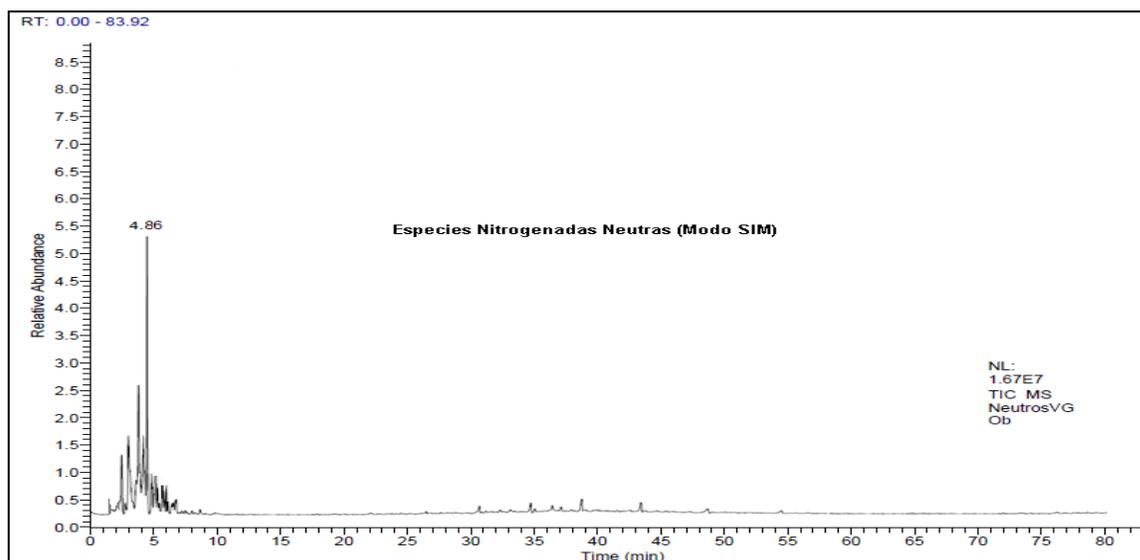


Figura 46. Cromatograma del extracto de compuestos nitrogenados neutros analizados por CG-EM.

Por tal razón se planteó la extracción de los siguientes iones: Indol (117,15 m/z), metilindol (131,17 m/z), fenilindol (193,24 m/z), carbazol (167,31 m/z), el cual generó el cromatograma mostrado en la Figura 47:

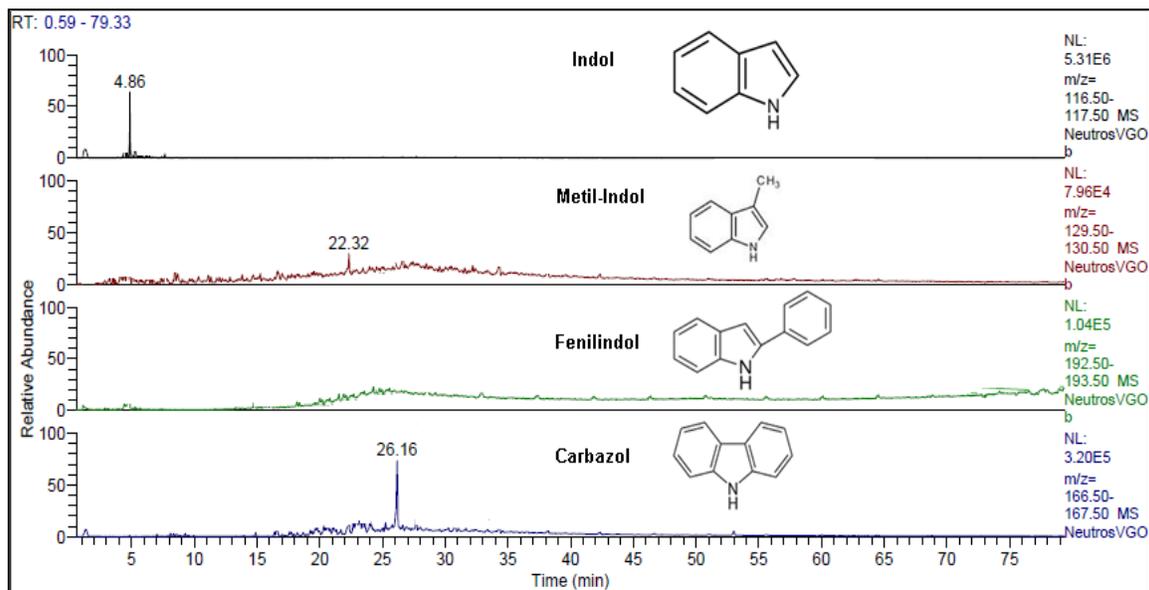


Figura 47. Cromatograma de iones nitrogenados neutros por separado.

Con la Figura 47, se corrobora la presencia de la mayoría de estos iones en la fracción neutra, siendo el de menor abundancia el fenilindol (192,50 m/z) con una abundancia relativa casi nula, lo cual pone en duda su presencia en este tipo de muestras por otra parte el carbazol fue el ión que presentó una mayor abundancia relativa, este eluye a un tiempo de 26,16 minutos aproximándose al tiempo de retención de su homólogo azufrado dibenzotiofeno (26,64 minutos), siendo este un comportamiento esperado.

Finalmente se inyectó una mezcla de patrones certificados de cuatro compuestos nitrogenados (básicos y neutros) carbazol, indol, metil indol y quinolina, (Ver Figura 48) en ambas técnicas para corregir el tiempo de retención entre una técnica y otra, el ajuste fue de 2 minutos para cada uno respectivamente.

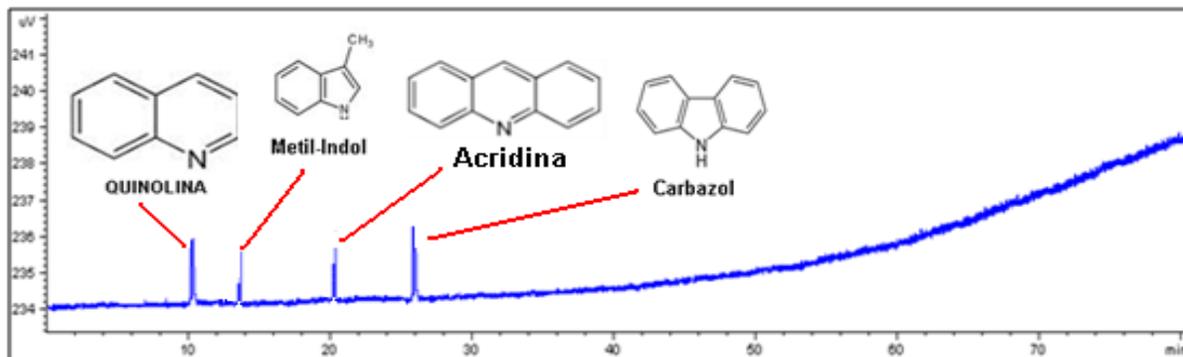


Figura 48. Cromatograma de los patrones de compuestos nitrogenados inyectados en el equipo GC-SCD/NCD.

Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados para generar la huella cromatográfica de compuestos nitrogenados característicos en este tipo de muestra, solo se logró registrar una única especie al inyectar nuevamente la muestra de referencia interna, la cual se identificó como quinolina como se muestra en la Figura 49.

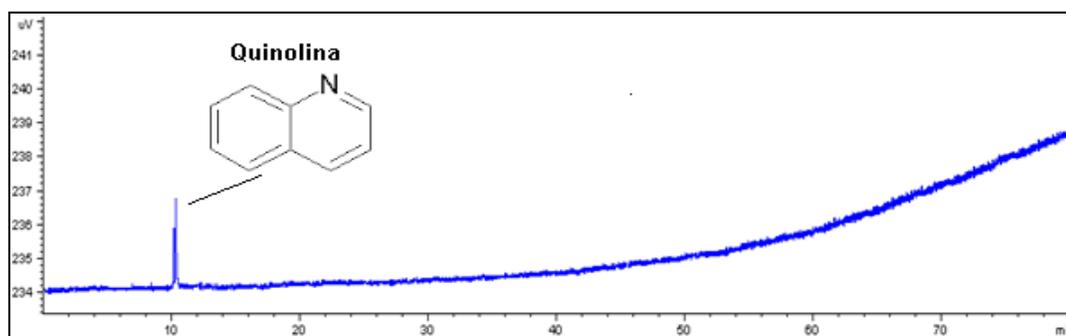


Figura 49. Cromatograma de compuestos nitrogenados generados con el detector NCD.

Este hecho evidencia que la disposición del equipo para el detector NCD (en paralelo con el detector de azufre empleando un split/splitless como puerto de inyección) no es la más idónea para realizar análisis de especies nitrogenadas a bajas concentraciones. Teniendo en cuenta la premisa de que este detector es menos sensible que el detector SCD, se tomaron ciertas consideraciones al respecto antes de realizar el análisis, como trabajar con un mínimo de atenuación proveniente de la interfase (atenuación 1),

seguidamente se disminuyó la longitud de la tubería hueca que conecta la placa de división de flujo NCD/SCD con el pirolizador del NCD (vease la Figura 19) con la finalidad de aumentar la cantidad de muestra que entra a dicho detector, pero a pesar de esto, se asume que el comportamiento observado se debe por la poca cantidad de muestra que llega al detector NCD.

7.3. Análisis Cuantitativo.

Se planteó el uso de un Estandar Externo como procedimiento de cuantificación de la muestra, pero para ello fue necesario evaluar aspectos importantes como: reproducibilidad del sistema cromatográfico, linealidad que ofrece la técnica de cuantificación y la equimolaridad del detector.

a. Evaluación de la repetitividad del sistema cromatográfico.

Uno de los principales problemas para el uso del estandar externo en cromatografía de gases es la poca repetibilidad que ofrece el puerto de inyección split/splitless (en modo split) en algunos equipos. Es por tal razón que se realizó un estudio de reproducibilidad, el cual consistió en realizar 15 inyecciones (réplicas) de patrones certificados de Dibenzotiofeno (DBT) y Quinolina de 100 mg/L cada uno, con un volumen de inyección de 0,1 μ L, los resultados se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Evaluación de la reproducibilidad del sistema cromatográfico.

Inyección	Área de S(cuentas)	Área de N (cuentas)
1	1899,54	6573,85
2	1906,54	6583,91
3	1901,28	6582,12
4	1906,81	6599,44
5	1902,37	6591,95
6	1905,74	6563,54
7	1906,28	6593,09
8	1906,81	6574,15
9	1905,13	6587,24
10	1906,54	6591,65
12	1907,28	6586,45
11	1903,81	6582,98
13	1904,87	6550,13
14	1906,94	6557,16
15	1907,25	6557,95
Promedio	1905	6578
s	2	15
cv	0,1	0,2

En la Tabla 19 se observa una buena repetibilidad para el sistema cromatográfico de inyección, a pesar de emplear un puerto de inyección split/splitless (en modo split), ya que presentó un coeficiente de varianza menor al 1% en las medidas de ambos elementos, debido a que se contó con un sistema de inyección automático. Ello permitió elegir el método de estándar externo como procedimiento de cuantificación de muestra, y obviar el método de estándar interno.

b. Evaluación de la linealidad de la técnica.

Una de las mayores características en este tipo de detectores es que reportan un amplio rango de linealidad, ideal para este tipo de muestras que presentan una variabilidad muy amplia en su concentración. Con la finalidad de evaluar este carácter en ambos detectores acoplados, se emplearon una serie de patrones certificados de compuestos de azufre y nitrógeno. Para ello se emplearon dos rangos de concentración

para cada uno de las familias de compuestos analizados, a fin de minimizar los problemas asociados a la heterosesteidad del sistema.

Se realizó un estudio de linealidad para cada uno de los detectores tanto a bajas como a altas concentraciones de ambos compuestos. Para los compuestos azufrados el rango menor correspondió entre 5 y 100 ppm respectivamente, mientras que el mayor fue de 300 a 2000 ppm respectivamente. Para los de nitrógeno fue de 5 a 100 para el menor y de 300 a 1000 para el mayor (ppm). El resultado obtenido de las curvas de calibración se muestran en las Figuras 50, 51, 52 y 53 respectivamente.

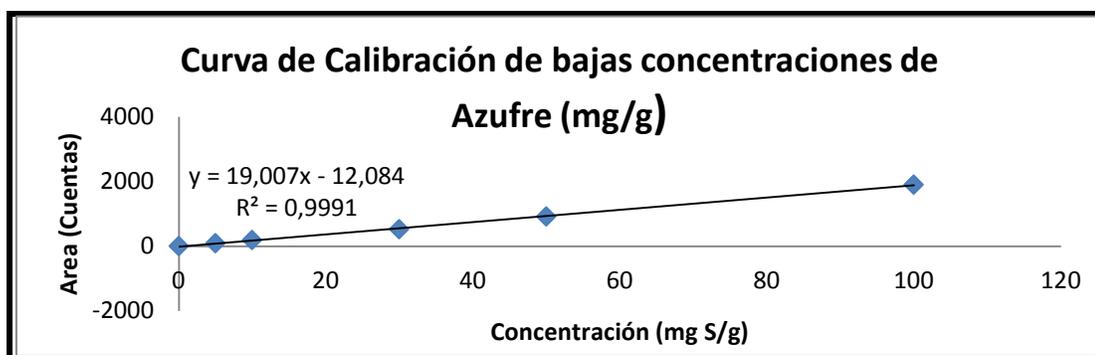


Figura 50. Curva de linealidad para bajas concentraciones de azufre.

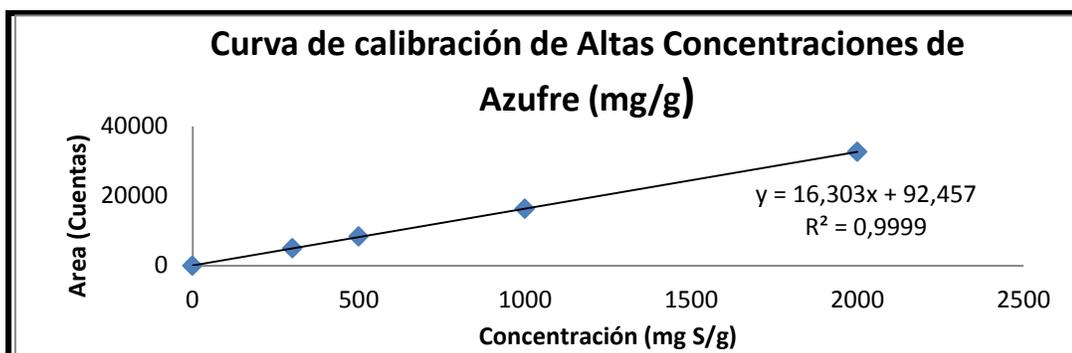


Figura 51. Curva de linealidad para Altas concentraciones de azufre.

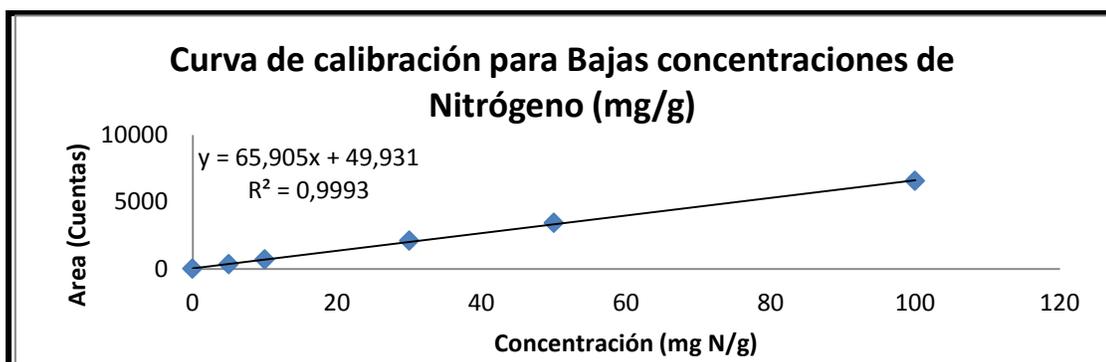


Figura 52. Curva de calibración de Nitrógeno para bajas concentraciones.

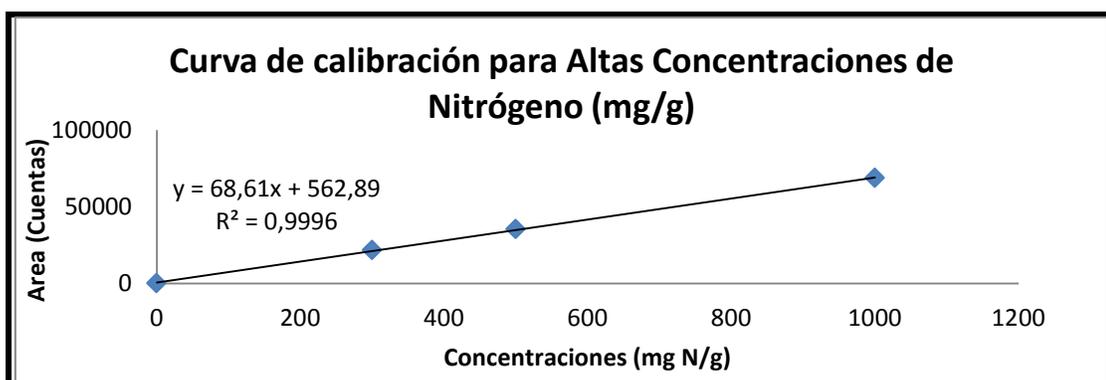


Figura 53. Curva de calibración de Nitrógeno para altas concentraciones.

Se emplearon los diferentes coeficientes de determinación (R^2) como uno de los criterios para evaluar la linealidad de la técnica de cuantificación, los cuales se muestran en las Figuras 50, 51, 52 y 53 respectivamente. Los valores obtenidos en cada caso se encuentran muy cercanos a la unidad (0,999), por lo cual se demuestra que la técnica se ajusta bastante bien a un comportamiento lineal en el rango de concentraciones estudiado. Sin embargo, se realizó adicionalmente un estudio de residuales mostrado en las Figuras 54, 55, 56 y 57 para corroborar este comportamiento.

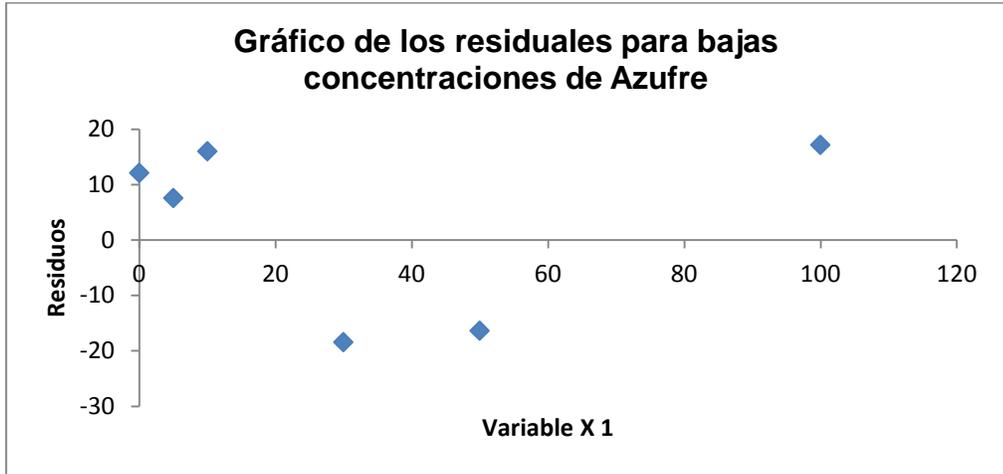


Figura 54. Análisis de residuales para concentraciones bajas de azufre.

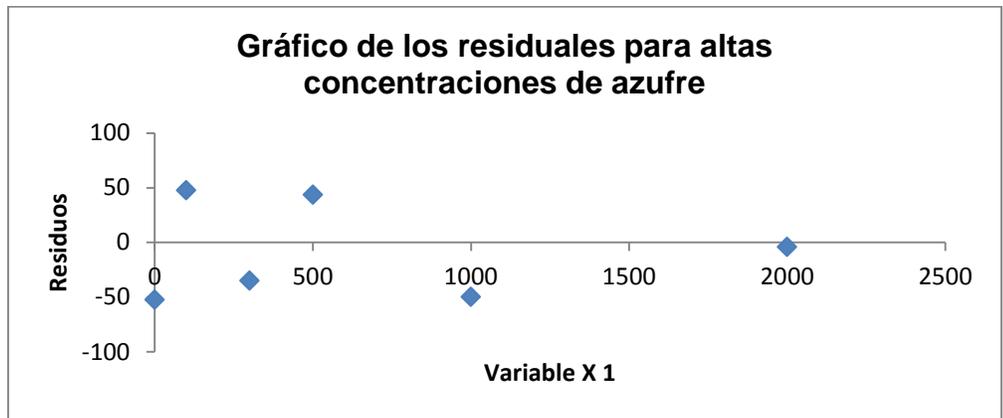


Figura 55. Análisis de residuales para concentraciones altas de azufre.

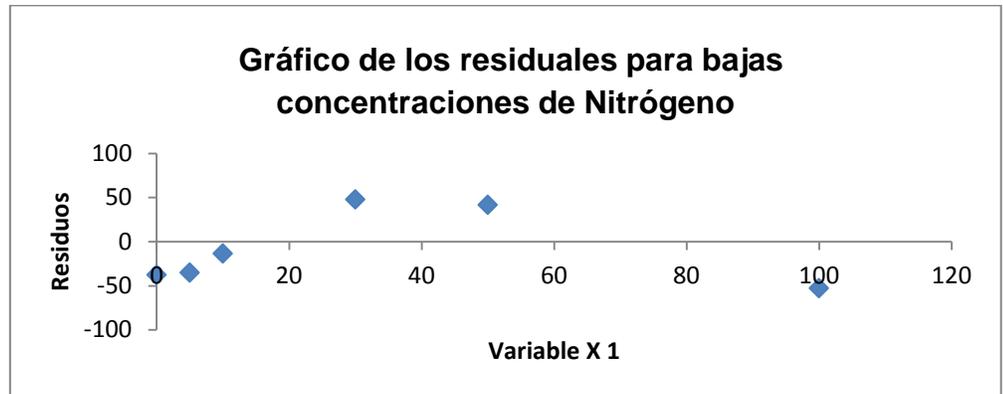


Figura 56. Análisis de residuales para concentraciones bajas de nitrógeno.

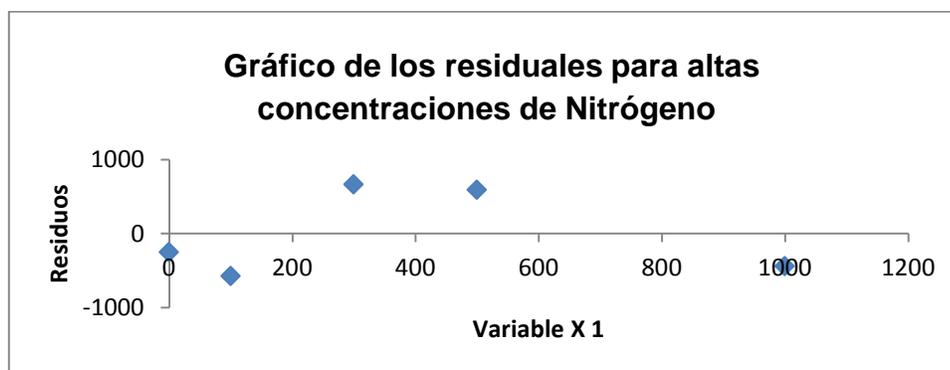


Figura 57. Análisis de residuales para concentraciones altas de nitrógeno.

En las Figuras 54, 55, 56 y 57, se puede apreciar un comportamiento normal en todos los casos, ya que todos los puntos (en todos los gráficos) se acercan a la media residual lo cual nos indica, que efectivamente hay un cumplimiento de la linealidad y homocedasticidad en la regresión.

A partir de las curvas de calibración de azufre y nitrógeno, se calculó la desviación estándar de la regresión ($S_{y/x}$) para cada una, mediante la siguiente ecuación :

c. Estudio de la respuesta equimolar presentada por los detectores de azufre y nitrógeno por quimioluminiscencia.

Una característica importante que presentan los detectores de quimioluminiscencia de azufre y nitrógeno es la respuesta equimolar que presentan hacia el heteroátomo en cuestión. Por tal razón se planteó un estudio para comprobar este comportamiento, el cual consistió en inyectar por triplicado de una especie A (Dibenzotiofeno) y una especie B (Quinolina), e ir variando la relación de Split al doble por cada inyección y de esta forma evaluar el área que presentó el analito con las diferentes relaciones de Split como se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Áreas de Dibenzotiofeno (DBT) para diferentes relaciones de división.

Relación de división	Área de DBT
1:5	15843,91
1: 10	7622,44
1:20	3202,44
1:40	1621,22

Los detectores de quimioluminiscencia son contadores de partículas de azufre o nitrógeno independientemente de la estructura este presente, es debido a ello, que al modificar la relación de división de muestra en el puerto de inyección, se modifica directamente la cantidad de partículas de analito (de manera proporcional la) que ingresa a la columna y por ende, al aumentar la cantidad de partículas de analito alimentada, aumentará la respuesta del detector en la misma proporción. Este hecho se aprecia con más claridad en las Figuras 58 y 59 donde se hace la representación gráfica del área vs la relación de Split con respecto a los compuestos azufrados y

nitrogenados respectivamente.

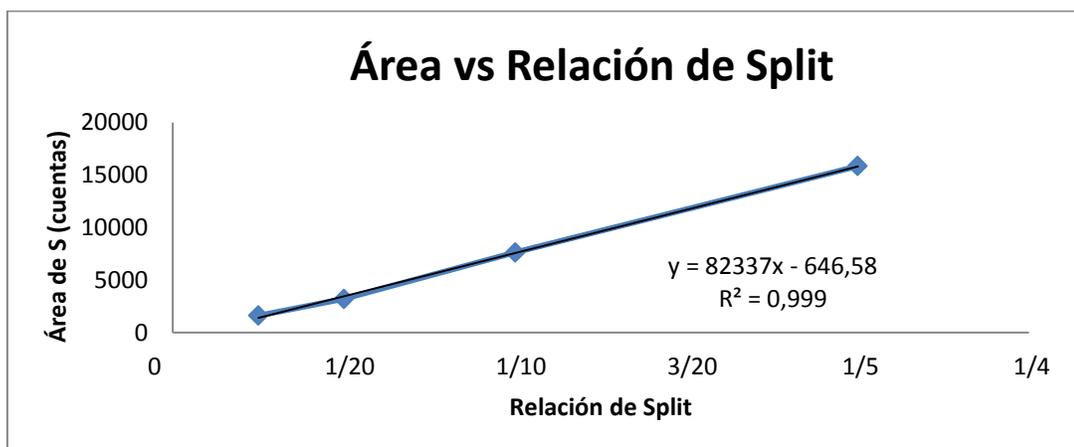


Figura 58. Relación entre la relación de división de la muestra y la respuesta del detector SCD.

De igual forma se evaluó el carácter equimolar de en el detector de nitrógeno, como se muestra en la Tabla 22 y Figura 59.

Tabla 22. Áreas de Quinolina para diferentes relaciones de división.

Relación de división	Área de Quinolina
1: 5	40551,71
1: 10	19775,85
1:20	9787,91
1:40	4903,54

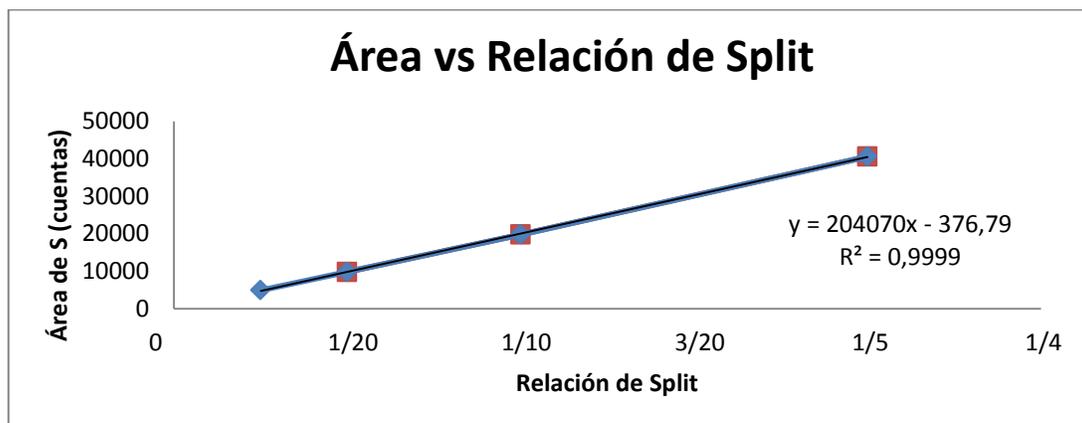


Figura 59. Relación entre la relación de división de la muestra y la respuesta del detector NCD.

En las Figuras 58 y 59, se muestra que en ambos detectores existe un crecimiento lineal de las áreas conforme se aumenta la relación de Split, este hecho se estudió mediante el análisis de los coeficientes de determinación (R^2) de cada curva, el cual arrojó valores muy cercanos a la unidad (0,999) para ambos casos, lo que corrobora que estos detectores integran la cantidad total del elemento, equivalente al número de partículas totales del mismo, sin tomar en cuenta la estructura.

d. Cuantificación de azufre y nitrógeno utilizando estándares externos.

Como se describió en la sección previa, los detectores de quimioluminiscencia son sensibles a la cantidad de partículas del analito y específicos para las especies azufradas/nitrogenadas ideal para matrices complejas de hidrocarburos. Es por ello, que para calibrar la metodología, la sensibilidad (pendiente de la curva de calibración) se emplea como parámetro indispensable para la cuantificación de las especies azufradas/nitrogenadas. Los valores de sensibilidad se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Valores de sensibilidad empleados para la cuantificación.

	Azufre	Nitrógeno
Bajas concentraciones	19,00	65,90
Altas concentraciones	16,30	68,61

Una vez obtenidos los factores de respuesta a partir de los patrones, se analizaron muestras de las diferentes refinerías que componen el circuito de PDVSA y se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 24:

Tabla 24. Concentración de nitrógeno y azufre utilizando la cuantificación del GC-NCD/SCD

Muestras de VGO	GC-NCD/SCD		FRX	FUV
	S total (ppm-p S)	N total (ppm-p N)	S total (ppm-p S)	N total (ppm-p N)
MRI	31801 ± 90	805 ± 190	31900	2014
A	28333± 90	926 ± 190	29800	1927
B	19865± 90	516 ± 190	20200	1730
C	22167± 90	869 ± 190	23100	1830
D	33998± 90	1050 ± 190	34200	2100
E	13064± 90	715 ± 190	13500	1500
F	25964± 90	632 ± 190	26200	1980

MRI = Muestra de Referencia Interna.

ASTM D Norma 2622 Azufre por FRX (± 5 %) de cada medida.

ASTM D Norma 4629 Nitrógeno por FUV (± 20 %) de cada medida

Es importante mencionar que a pesar de la procedencia de las muestras analizadas, se observó una distribución de compuestos azufrados bastante similar, es decir, con una mayor presencia de compuestos azufrados de alto peso molecular debido al rango de ebullición de este destilado como se muestra en la Figura 60, 61, 62, 63 y 64.

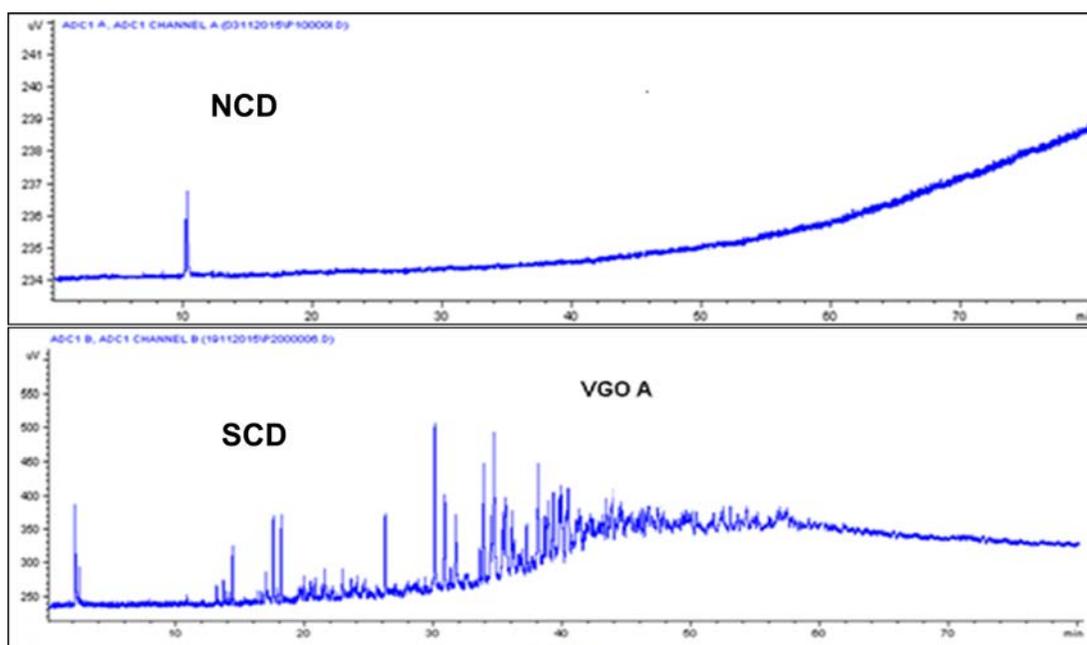


Figura 60. Cromatograma de especies azufradas y nitrogenadas en VGO A.

De esta manera, se pudo conocer como se distribuye el contenido de azufre total en las cuatro familias principales de compuestos azufrados como se muestra en la figura 61.

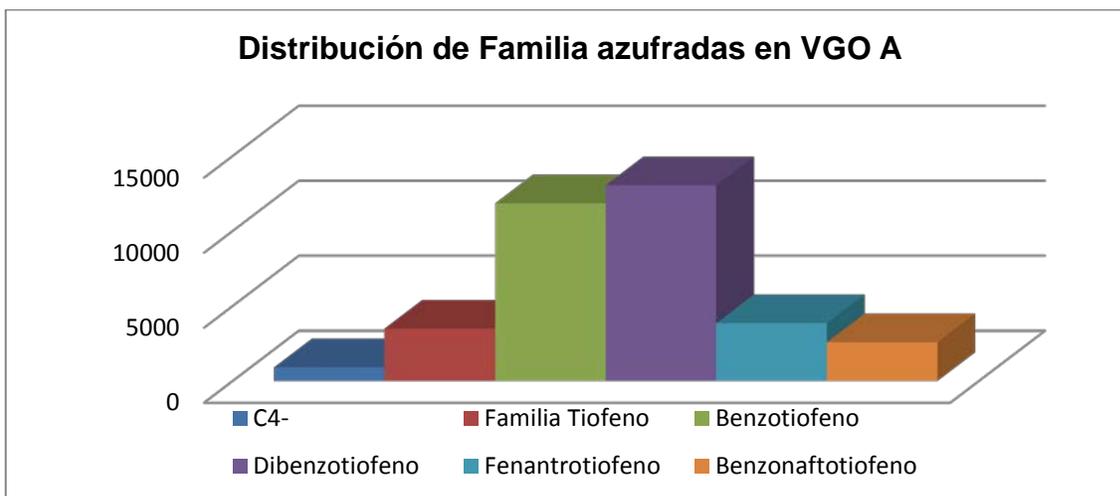


Figura 61. Distribución de especies azufradas en VGO A.

En la figura 61. se aprecia que la mayor concentración de especies azufradas presentes en el VGO A, se distribuye en dos familias Benzotiofeno y Dibenzotiofeno. Por otra parte, por medio del cromatograma de especies azufradas generado con el uso de esta metodología, se pueden evaluar los diferentes procesos de refinación empleados para la remoción de los compuestos azufrados en el VGO, debido a que se pueden identificar las especies refractarias presentes (especies más resistentes a estos procesos) y de esta manera, plantear nuevas estrategias para la remoción de los mismos. Constituyendo de esta manera, una herramienta útil para los profesionales encargados de los procesos de refinación.

De igual forma se muestran los resultados obtenidos para las muestras de VGO D y E (en las figuras 62, 63, 64 y 65).

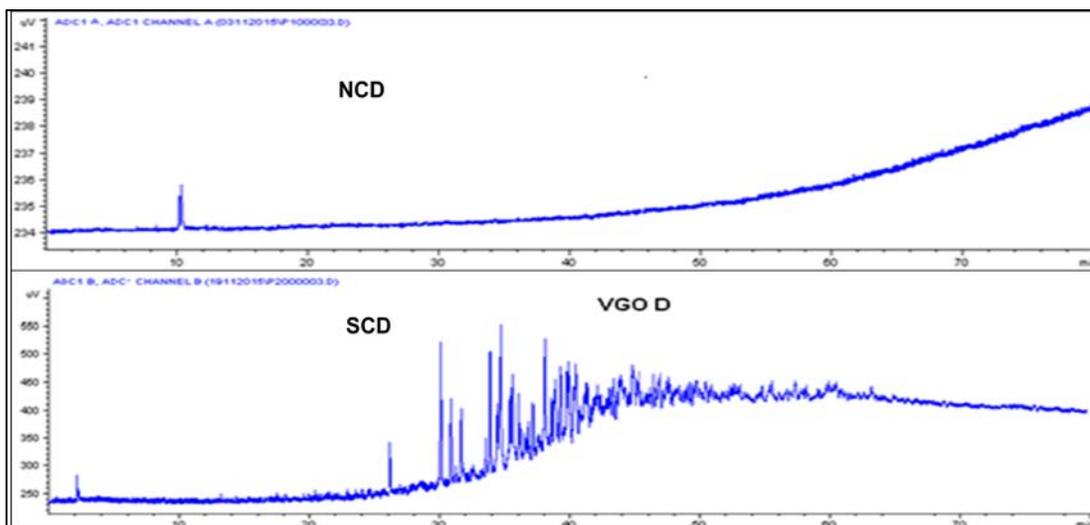


Figura 62. Cromatograma de especies azufradas y nitrogenadas en VGO D.

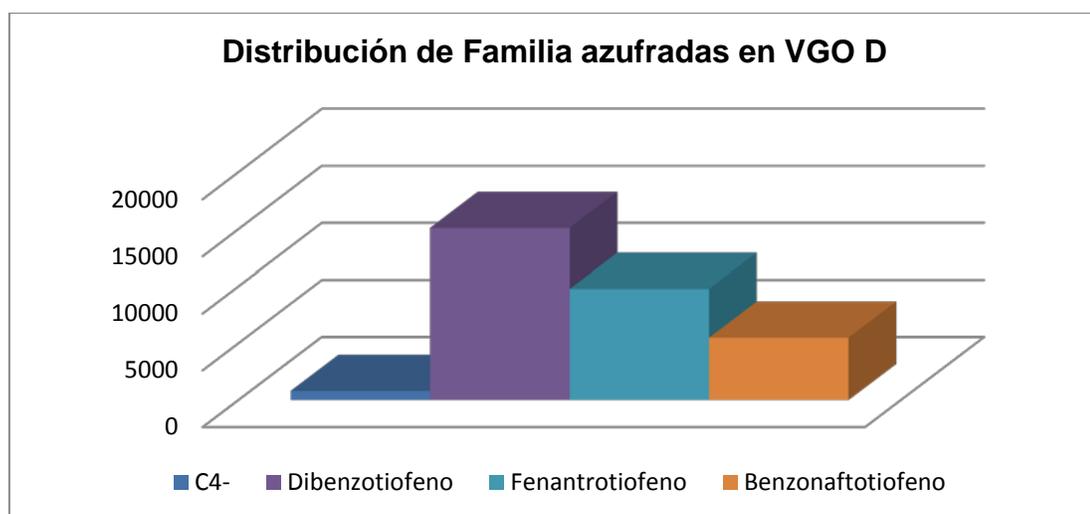


Figura 63. Distribución de especies azufradas en el VGO D.

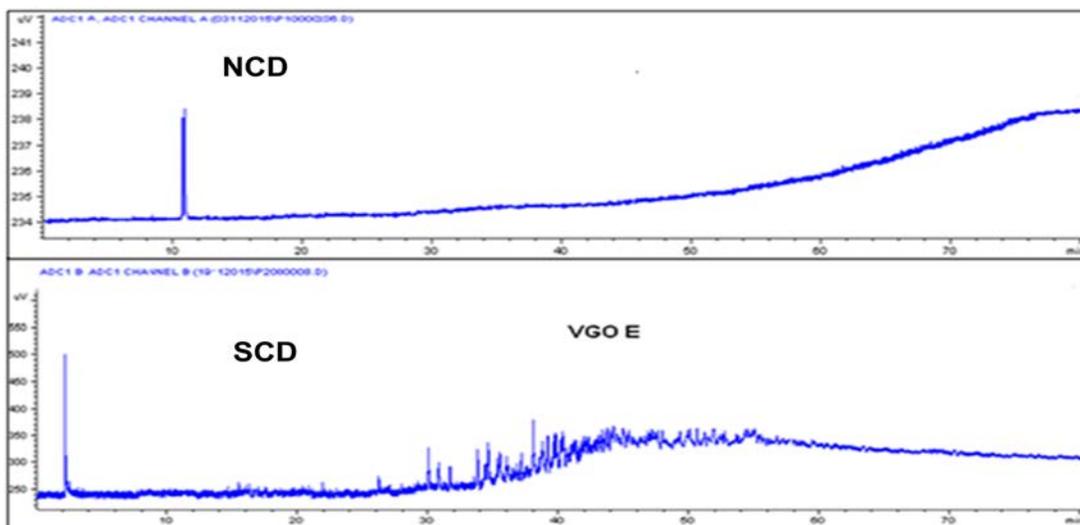


Figura 64. Cromatograma de especies azufradas y nitrogenadas en VGO E.

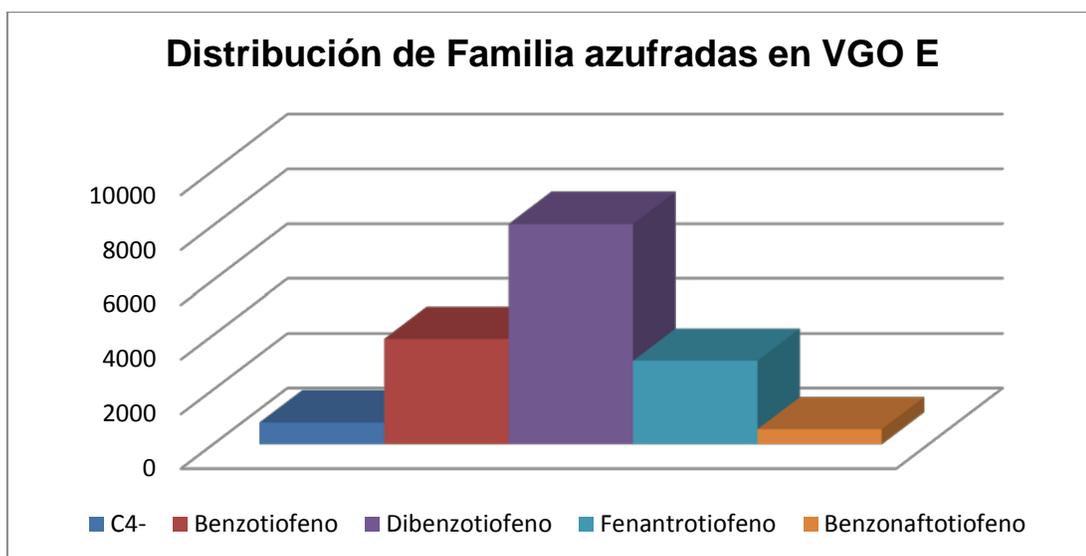


Figura 63. Distribución de especies azufradas en el VGO D.

8. CONCLUSIONES

En el desarrollo de la metodología analítica para la determinación de compuestos azufrados y nitrogenados por cromatografía de gases con detectores específicos de azufre y nitrógeno por quimioluminiscencia:

- Se optimizaron las condiciones de operación para el sistema cromatográfico, mediante las cuales se obtuvo buena resolución de bandas cromatográficas en el mejor tiempo de análisis.
- La sustitución de helio por hidrogeno como gas de arrastre, resultó desfavorables debido al envenenamiento (inhibición del catalizador) del tubo de cerámica ubicado en el pirolizador, disminuyendo de esta forma el tiempo de vida útil del material.
- Se logró la identificación de 11 compuestos azufrados empleando patrones certificados y 95 compuestos empleando CG-EM en modo SIM, para un total de 106 compuestos, distribuidos en cuatro grandes familias: Benzotiofeno, Dibenzotiofeno, Fenantrotiofeno y Benzonaftotiofeno, con la cual se creó la huella cromatográfica característica de este tipo de destilado.
- Se logró la identificación de un solo compuesto nitrogenado predominante (quinolina), lo cual hizo imposible generar una huella característica de compuestos nitrogenados en este tipo de destilados.
- Se determinó que el sistema cromatográfico posee una buena reproducibilidad, mediante el estudio del coeficiente de varianza (menor al 1 %).

- A través de la curva de linealidad se obtuvo un buen ajuste lineal en el rango estudiado.
- Las muestras analizadas presentaron una distribución de especies azufradas muy similar, sin importar su procedencia.

9. RECOMENDACIONES

1. Modificar el método empleando un puerto de inyección On-column, de manera de mejorar la identificación de compuestos nitrogenados en este tipo de destilados.
2. Validar el método de análisis utilizando herramientas estadísticas que permitan identificar las variables que contribuyen a la incertidumbre de la medida.
3. Homologar este método de ensayo analítico con los empleados en otros laboratorios de la industria.

10. REFERENCIAS.

1. **RON, ANDREINA.** Estimación de la reactividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento empleando catalizadores V-Ni-Mo/Alumina. *Tesis de grado (Licenciatura)*. Universidad Central de Venezuela : Caracas, Venezuela., 2010.
2. **RUIZ, JOSÉ.** Estudio del impacto del procesamiento de crudos pesados en la hidrodesulfuración de gasolinas. *Tesis de grado (Licenciatura)*. Caracas, Venezuela : Universidad Central de Venezuela, 2010.
3. **RODRIGUEZ, ANGEL.** Modelación de reactor de HDT de crudos pesados y aplicación en la integración energética. *Tesis doctoral*. Universidad Nacional autonoma de México : Ciudad de Mexico, Mexico, 2007.
4. **LÓPEZ, JOSÉ.** Hidrotratamiento (HDT) de gásoleo de vacío (VGO) utilizando catalizadores Ni-Mo, Co-Mo soportados, preparados mediante intercambio iónico y adsorción. *Tesis de maestría*. Universidad Central de Venezuela.: Caracas, Venezuela., 2007.
5. **MORENO, MARIA.** Toxicología ambiental:.. [aut. libro] Maria Moreno. *Evaluación de riesgos para la salud humana*. Madrid, España. : Mc graw Hill., 2003, capítulo 14, págs. p 310-332.
6. **XINWEI, YAN.** *Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis*. s.l. : Journal of Chromatography A., 2002. 976 3-10.
7. **RICHARD, LOUIS y col.** *Universal Sulfur Detection by Chemiluminescence*. s.l. : Analytical Chemistry, 1989. 58 3021-3027.
8. Shell corporation. *sito web de la corporacion shell*. [En línea] 12 de 2008. [Citado el: 18 de 3 de 2015.]

http://www.shell.com/home/content2/ares/about_shell/what_we_do/larefinacion_11051630.html..

9. **REPSOL, YPF.** El petróleo, recorrido por la energía que mueve al mundo. Madrid, España. : E.I.S.E. Domenech S.A., 2002, 3, págs. p 8-16.

10. **BERGER, BILL y KENNET, ANDERSON.** Modern petroleum. *A basic primer of the industry.* 2º edición. Houston, Texas, USA. : Oil & gas journal books, 1981.

11. **GARY, J.H & HANDWERK, G.E.** Refinación de petróleo tecnología y economía. Primera edición. Barcelona, España. : CRC press., 2007, págs. 273-279.

12. **AQUINO, LUIS.** Curso de procesos de refinación. Los Teques, Venezuela : PDVSA INTEVEP., 2004, págs. 35-38.

13. **HÉRNANDEZ, GUSTAVO.** Análisis de Crudos. [En línea] Motigo webstast, Febrero de 2007. [Citado el: 8 de Marzo de 2015.] <http://gustato.com/petroleo/analisisdecrudos.html>.

14. **AUZA, JOANNE.** Hidrotratamiento de un residuo de refinería, empleando catalizadores a base de Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre. *Tesis de Grado.* Universidad Central de Venezuela : s.n., 2009, págs. 23-28.

15. **MERCADO, MANUEL.** Sub secretaria de energía de Mexico. *Procesos de refinación.* [En línea] junio de 2014. [Citado el: 12 de Marzo de 2015.] <http://www.sener.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1498>.

16. **S.A., Petroleos de Venezuela.** *Refinación del petroleo venezolano.* [En línea] Septiembre de 2006. [Citado el: 12 de Marzo de 2015.] <http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interfasesp/desing/nealmenoprinc.tpl.ht.mlyservicio.s.tema17.html>..

17. **WILLIAM, NELSON.** Refinación de petróleo. Madrid, España. : Editorial Reveté, 1963, págs. 78-80.
18. **COURTIS, WILLIAM.** Industrial hygiene monitoring manual for petroleum refineries and selected petrochemical operation. [aut. libro] American petroleum institute. Washington D.C., USA : s.n., 1993, págs. 122-127.
19. **FONG, ISABEL & RUIZ, ANA.** Descripción del petróleo y su proceso de refinación. *Tesis de maestría.* Universidad de Istmo : s.n., 2010, págs. 43-52.
20. **BADILLO, ALFONSO.** Hidrotratamiento del petróleo crudo tipo Maya. *Tesis Doctoral.* Universidad de las Americas : s.n., 2007, págs. 37-46.
21. **FING, MARTIN.** Introducción a la refinación. Madrid, España. : Reveté, 2013, págs. 58-65.
22. **TOPSOE, HARRY & CLAUSEN, BENNY.** Hydrotreating Catalysis: Science and technology. Berlín, Alemania. : Springer-Verlag., 1996, págs. 184-190.
23. **GUZMÁN, JOSÉ.** Síntesis y uso de catalizadores no convencionales para reacciones de hidrotarataamiento. *Trabajo de grado (Licenciatura).* Universidad Central de Venezuela. : s.n., 2008, págs. 54-66.
24. **PROVENZANO, MAXIMILIANO.** Estudio de la morfología, actividad y selectividad en catalizadores en base a Fe-Mo y Fe-W soportados y activados con compuestos orgánico de azufre en hidrotarataamiento de fracciones de crudo. *Trabajo de grado (Licenciatura).* Universidad Central de Venezuela. : s.n., 2011, págs. 64-69.
25. **CHANGLONG, YIN & DAOHONG, XIA.** A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Identification of individual sulfides and thiophenes. *FUEL.* Beijing, China. : s.n., 2004, Vol. 83, págs. 327-343.

26. **STANISLAUS, ANTONY.** Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*. Houston, USA. : s.n., 2010, Vol. 153, págs. 708-725.
27. **LAURITSEN, VAN.** Study of hydrodesulfur of petroleum. *Atomic-Scale*. Washington D.C., USA. : s.n., 2002, Vol. 203, págs. 615-626.
28. **DEL CARMEN, ANA.** Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Ni-V. *Trabajo de grado (Licenciatura)*. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. : s.n., 2010, págs. 29-31.
29. **GIRGIS, MARY & GATES, BERNARD.** Reactivities, reaction networks and kinetic in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind-Ing-Chem-Res*. Louisiana, USA. : s.n., 1991, Vol. 30, págs. 2021-2058.
30. **KASZTELAN, SLAVIK.** *Hydrotreating catalyst that contains a nitrogen-containing organic compound and its use*. Rueil-Malmaison, Francia : patente, 2003. 7235173.
31. **COOPER, BARRY & TOPSOE, HENRIK.** Hydrotreating catalyst that contains a nitrogen-containing organic compound and its use II. *Applied Catalysis A: General*. Lyngby, Dinamarca : s.n., 1999, Vol. 189, págs. 205-215.
32. **ZEUTHEN PER & KNUDSEN, KIM.** Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today*. Lyngby, Dinamarca : s.n., 2001, Vol. 65, págs. 307-314.
33. **TURAGA, UDAY.** Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃ and MCM-41 supported Co-Mo sulfide catalysis. *Catalysis Today*. Houston, USA. : s.n., 2003, Vol. 186, págs. 265-275.
34. **CRANA.** Fundación Centro de Recursos Ambientales de Navarra. [En línea] Mayo

de 2009. [Citado el: 18 de Octubre de 2014.]
http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion_3/diaxido-azufre-so2.

35. **Química, Grupo Lentiscal de Didáctica de la Física y.** Investigando la lluvia ácida. [En línea] junio de 2012. [Citado el: 10 de Diciembre de 2014.]
<http://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/lentiscal/1-CDQuimica-TIC/WebQuest/WebQuestlluvia%20%C3%A1cida/WQlluiviaacida.htm>.

36. **restauración, Grupo de ciencia y.** Ciencia y Restauración. *La lluvia ácida*. [En línea] 22 de Septiembre de 2013. [Citado el: 13 de Diciembre de 2014.]
<http://cienciayrestauracion.blogspot.com/2014/09/la-lluvia-acida.html>.

37. **España, Educar es ciencia.** La tribuna. *Lluvia ácida*. [En línea] 10 de Mayo de 2014. [Citado el: 2014 de Diciembre de 13.] <http://www.latribuna.hn/2014/05/10/lluvias-acidas-y-peligrosas/>.

38. **SANCHEZ, VICTOR.** Muy interesante. *Lluvia ácida*. [En línea] 19 de Febrero de 2013. [Citado el: 13 de Diciembre de 2014.]
<http://muyinteresantespain.blogspot.com/2014/02/nuestro-planeta-llora-acido.html#.VvquTzGYKCK>.

39. **LAREDO, GEORGINA.** Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. *Trabajo especial de grado (licenciatura)*. Universidad Autónoma metropolitana de Iztapalapa : s.n., 2001, págs. 38-39.

40. **MATERIALS, AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND.** Standard Test Method or Mercaptan sulfur in gasoline, kerosine, aviation turbine and distilled fuels (potenciometric). (*ASTM D-3227*). Pensilvania, USA. : s.n., 1992.

41. **SKOOG, D & JAMES. F.** *Principios de análisis instrumental*. 5º.

42. **MATERIALS, AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND.** *Standard test method for the determination of sulphur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry.* Pensilvania, USA : s.n., 1998. ASTM D-2622.
43. **K. Robards, P.R Haddad, P. E. Jackson.** Principles and practice of modern chromatography methods. Londres, Inglaterra : Academic press, 1994, pág. 495.
44. **SCOTT., R.** Introduction to analytical gas. Segunda edición. New York, USA. : Marcel Dekker., 1998, pág. 397.
45. **Miller, H. McNair & J.** Basic gas chromatography. New York, USA. : Wiley-Interscience, 1998, pág. 200.
46. **ROBERT, GROB.** Modern practice of gas chromatography. Tercera edición. New York, USA. : Wiley-Interscience, 1995, pág. 888.
47. **12, 15, y 16 de guía de cromatografía roja.**
48. **H. Willard, L. Merritt, J. dean, F. Settle Jr.** Instrumental methods of Analysis. Séptima edición. New York, USA : Wadsworth Publishing Company, 1989, pág. 895.
49. **POOLE, COLLIN.** Gas Chromatography. . Segunda edición. Houston, Texas. USA : Editorial elseviers, 2012, págs. 54-66.
50. **DE ANDRADE, CARLOS.** Parámetros fundamentales para la Cromatografía de. [En línea] Marzo de 2008. [Citado el: 15 de Diciembre de 2014.] http://www.chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/parfun_9/parfun_9.htm.
51. **roja, parte de platos teoricos de la guía de cromatografía.**
52. **SKOOG, DOUGLAS.** Fundamento de la cromatografía de gases, gas portador. *Principios de química Analítica.* University of Kentucky : Revete, 1997, pág. 693.

53. **PRAXAIR COMPANY.** Catalogo de gases especiales para instrumentación analítica. UTAH, USA : s.n., 2010., págs. 25-28.
54. **Konrad Grob.** Carrier Gases for GC. [En línea] 2008. [Citado el: 16 de Diciembre de 2014.] http://www.restek.com/advantage/adv_1997_03_koni.asp..
55. **DELLACASA, ELENA.** Cromatografía gaseosa. *Guía de Laboratorio de farmacognosia y productos naturales*. Universidad de la República Oriental del Uruguay, Montevideo, Uruguay : s.n., 2002, págs. 1-30.
56. **MUESTRAS), GUIA DE CROMATOGRAFIA ROJA (INYECCION DE.**
57. **HANDLEY, EDWARD.** Gas chromatographic techniques and applications. Boca Raton, USA. : CRC Press,, 2001, pág. 337.
58. **GROB, KOBE.** Split and splitless injection in capillary GC. Heidelberg, Alemania : Huthig Buch Verlag, 1993, pág. 547.
59. **BARQUERO, MARIAM.** Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases. Primera Edición. s.l. : Editorial serie química S.A, 2006, págs. 10-15.
60. **JENNINGS, W. G.** Capillary chromatography– The applications,. Heilderberg, Alemania : Hüthig, 1991, pág. 153.
61. **LEE, M & BARTLE , K.** Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice. *Analytical Chemistry*. New York, USA. : Wiley, 1984.
62. **TECHNOLOGIES., AGILENT.** Guía de selección de columnas Agilent para cromatografía de gases. 2010, págs. 5-16.
63. **ADLARD., E. R.** Chromatography in the petroleum industry. Amsterdam, Paises Bajos. : Elsevier, 1995, pág. 434.

64. **NOVÁK, JAMES.** Quantitative analysis by gas chromatography. Segunda edición. New York, USA. : Marcel Dekker., 1988, pág. 277.
65. **GARCIA, CESAR & BECCHI, MARIO.** Analysis of aromatic sulfur compounds in Gas Oils using GC with Sulfur Chemiluminescence detection and High-Resolution MS. *Analytical Chemistry*. Rio de Janeiro, Brasil. : s.n., 2002, Vol. 74, págs. 3849-3857.
66. **THECNOLOGIES, AGILENT.** Dual Plasma Sulfur and Nitrogen. USA. : Agilent Technologies Inc., 2006, págs. 2-5.
67. **MESSAGE., G.M.** Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry. New York, USA. : Wiley., 1984, pág. 59.
68. **CALDWELL., J.MASUCCI & G.W.** Modern practice of Gas chromatography 3. primera edición. New York, USA. : Wiley-Interscience., 1995, 6, pág. 236.
69. **STEVENS, AXEL PETER.** Analysis of intermediates of the methionine and polyamine metabolism by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Thesis of PhD*. University of Regensburg : s.n., 2011, págs. 42-45.
70. **STEVENS, AXEL.** Analysis of intermediates of the methionine and polyamine metabolism by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Thesis of PhD*. Universität Regensburg : s.n., 2011, pág. 46.
71. **SEPARATION SYSTEMS, INC.** Destilación Simulada. *Guía de Aplicación*. Gulf Breeze, USA. : Nightingale Lane, 2005, págs. 4-18.
72. **MATERIALS, AMERICA SOCIETY OF TESTING AND.** *Rango de ebullición de fracciones de petróleo*. Nightigale Lane : Separation Systems, 2000. ASTM D-2887.
73. **MARTIN, R & GRANT, J.** Determination of sulfur compounds in petroleum cuts. *Analytical Chemistry*. 1965, Vol. 37, pág. 644.

74. **BRUCE, D.** Improved Analysis of sulfur, nitrogen, and other heteroatomic compounds in gasoline and diesel-range materials using GC/ Atomic emission detection. *Hewlett-Packard*. 1997, págs. 228-394.
75. **GARCIA, C & BECCHI, M.** Analysis of aromatic sulfur compounds in gas oils using GC with Sulfur Chemiluminescence detection and high-Resolution MS. *Analytical Chemistry*. Vol. 74, págs. 3849-3857.
76. **VENDEUVRE, CAROLINE.** Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products. *Oil & gas Science and Technology*. 2007, Vol. 62, págs. 43-55.
77. **VALENCIA, LINA MARIA.** Desarrollo de una metodología cromatografica para determinar compuestos de azufre en combustibles livianos empleando hidrogeno como gas portador. *Trabajo especial de Grado*. Universidad Central de Venezuela, Caracas ,Venezuela. : s.n., 2009.
78. **VON MUHLEN, CARIN.** Characterization of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil petroleum fractions using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of fly mass spectrometry. *Energy fuels*. 2010, Vol. 24, págs. 3572-3580.
79. **RUIZ, MARIA & BERTONCINI, FABRICE.** Aplicación de la cromatografía de gases bidimensional en el Análisis de derivados azufrados y nitrogenados en gasolina. *Información tecnologica*. 2010, págs. 43-50.
80. **DUTRIEZ, THOMAS.** Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography*. 2011, Vol. 1218, págs. 3190-3199.
81. **PENG, LIU.** Distribution of sulfides and thiophenic Compounds in VGO subfractions:

Characterized by Positive-ion electrospray fourier transform ion cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy fuels*. págs. 3014-3020.

82. **MAHÉ, LAURE.** Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts. *Journal of Chromatography A*. 2011, Vol. 1218, págs. 534-544.

83. **LISSITSYNA, KAREN.** A novel and simple method for quantification of nitrogen compounds in middle distillates using solid phase extractions and comprehensive two-dimensional chromatography. *Fuel*. Houston, Texas, USA. : s.n., 2013, págs. 752-759.

84. **PAZO, CESAR.** Desarrollo de una metodología para el análisis simultáneo de compuestos azufrados y nitrogenados en fracciones livianas y medianas del petróleo por Cromatografía de gases acoplado a detectores específicos por quimioluminiscencia. *Proyecto socio-economico (trabajo especial de grado)*. San Antonio de los altos, Venezuela. : s.n., 2013.

85. **MILLER, JAMES & MILLER, JANE.** Estadística y quimiometría. cuarta edición. Madrid, España. : Prentice Hall, 2002, 5, pág. 120.