

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA CROMATOGRÁFICA PARA
DETERMINAR COMPUESTOS DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES LIVIANOS
EMPLEANDO HIDRÓGENO COMO GAS PORTADOR**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Lina María Valencia
Izquierdo para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Abril 2009

AGRADECIMIENTOS

A Dios, que me ha dado las fuerzas y siempre ha guiado, para llegar a donde he podido.

A mis padres Magola y Carlos, son el mejor regalo que la vida me ha dado y este trabajo es fruto de toda su dedicación y apoyo brindado, sus enseñanzas, les agradezco muchísimo, estoy donde estoy por ustedes, los quiero mucho. También a mi hermana Erika y a mi sobrinita Ivanna, por estar siempre conmigo, apoyandome, y espero que esto les sirva para que sigan adelante y vean que nada es imposible, lo que uno se propone se puede lograr.

A una persona muy especial en mi vida, Mario, gracias por estar siempre conmigo, dandome todo el cariño, tus mejores deseos y palabras de apoyo en este largo camino.

A mis amigos de la universidad, con quienes he compartido momentos inolvidables y me han brindado su amistad y apoyo incondicional: Nallybe, Merida, Andreina, Ana, Nairobi, Carlos, Claudia, Sra. Betilde. Del mismo modo a todas mis amistades que siempre han estado pendientes en todo momento.

A todas las personas de PDVSA-INTEVEP que me ayudaron, dandome todo su apoyo, conocimiento, consejos para la realización de este trabajo, y amistad : César Pazo, Juan Negrín, Luis Fernandez, Bladimir, Javier, Aaron, Marifred, Alexander, Sr. Jorge L., Yarelsy, María, Joseglis, German, Emerland, Lolibeth.

A mis tutores: César Basanta por darme la confianza, consejos y ayuda en cada detalle para la culminación de mi trabajo y a Luis Gómez por su ayuda, enseñanza, y atención brindada. A mis jurados: Prof. Escalona y Prof. Gustavo Pérez, por sus aportes, consejos y correcciones pertinentes.

A mi gran UCV, la casa que vence las sombras, e igualmente a todos mil gracias por esta gran experiencia.

RESUMEN

La determinación de azufre en combustibles livianos se ha venido realizando mediante el uso de técnicas analíticas tales como: Espectroscopia de Fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva (ASTM D-2622) ^[3] y Espectroscopia de Fluorescencia Ultravioleta (ASTM D-5453) ^[2], sin embargo, éstas metodologías sólo permiten cuantificar el azufre total presente en el combustible. Desde hace varios años en PDVSA-Intevep se emplea una metodología capaz de determinar compuestos azufrados en combustibles livianos por cromatografía de gases con detección selectiva de azufre (adaptación de la Norma ASTM D-5623) ^[4]. La misma proporciona la caracterización cromatográfica de compuestos azufrados de hasta 15 átomos de carbono y no es capaz de identificar de manera individual las fracciones correspondientes a las familias de los tiofenos y benzotiofenos, debido a la poca separación que presentan las huellas cromatográficas en esta zona.

El objetivo de este trabajo fue encontrar 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.

Aquellos compuestos de interés que no fue posible caracterizar mediante la comparación con los tiempos de retención de los patrones certificados, fueron estudiados a través de la técnica CG-EM, resultando un posible compuesto: el etil hexil sulfuro, asignado en una zona en específico debido a la interferencia de los hidrocarburos, los cuales se encuentran en mayor proporción que los

compuestos.azufrados, además que dichas muestras contienen muchos compuestos azufrados que en muchos casos son isómeros.

Al realizar el análisis cuantitativo se demostró que los resultados obtenidos mediante el método desarrollado son equivalentes a los obtenidos con las otras técnicas (Espectroscopia de Fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva^[3] y Espectroscopia de Fluorescencia Ultravioleta ^[2] y azufre discriminado, que se lleva a cabo en PDVSA-Intevep).

Lista de abreviaturas y símbolos

μ	Velocidad lineal
A	Coeficiente de difusión en remolinos
AED	Detector de Emisión Atómica
Ar	Argón
B	Coeficiente de difusión longitudinal
BTF	Benzotiofeno
C	Coeficiente de transferencia de masa
CG	Cromatografía de gases
CG-EM	Espectrómetro de masas acoplado a un cromatografo de gases
COS	Sulfuro de carbonilo
CS ₂	Disulfuro de carbono
DBTF	Dibenzotiofeno
EM	Espectrómetro de masas
FCC	Craqueo catalítico
FID	Detector de ionización de llama
FPD	Detector fotométrico de llama
FSOT	Columna abierta de sílice fundida
GCxGC-SCD	Cromatografía de gases bidimensional
GC-SCD	Detector de quimiluminiscencia de azufre acoplado a un cromatógrafo de gases
H=HETP	Altura equivalente de los platos teóricos
H ₂	Hidrógeno
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HDT	Hidrotratamiento
He	Helio
HP	Hewlett Packard (actualmente Agilent Technologies)
HVGO	Gasóleo al vacío pesado

K	Constante de distribución
k_{α}	Factor de retención
LCO	Aceite de reciclo liviano
m/z	Relación masa/carga
N	Número de platos teóricos
N ₂	Nitrógeno
O ₃	Ozono
PFPD	Detector fotométrico de llama pulsada
RFCC	Residuo de craqueo de fluido catalítico
Rs	Resolución
SCAN	Modo de barrido
SCD	Detector de quimiluminiscencia de azufre
SCOT	Columna abierta recubierta con soporte
SIM	Monitoreo de iones seleccionados
SO	Monóxido de Azufre
SO ₂ *	Especie excitada
SR	Straight run o virgen
TF-R	Tiofeno
t _M	Tiempo muerto
t _R	Tiempo de retención
VB	Viscosidad reducida
WCOT	Columna abierta de pared recubierta
α	Factor de separación

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
MARCO TEÓRICO	4
El petróleo	4
Tipos de petróleo	4
Refinación del petróleo	7
Tipos de procesos en una refinería	8
Productos del petróleo	12
Nafta	12
Gasolina	13
Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de azufre	14
Cromatografía de gases	14
Parámetros fundamentales de la cromatografía	16
La ecuación de van Deemter	21
Columnas y fases estacionarias	26
Detectores acoplados al cromatógrafo de gases	30
Detector de quimiluminiscencia de azufre (SCD)	31
Espectrómetro de masas (EM)	34
ANTECEDENTES	37
PARTE EXPERIMENTAL	46
Instrumentación	46
Reactivos y Materiales	49

	Pág.
	49
5.3 Metodología	49
5.3.1. Adecuación de condiciones	
5.3.2 Análisis cualitativo	51
5.3.3 Análisis cuantitativo	54
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6.1 Adecuación de condiciones	55
6.2 Análisis cualitativo	81
6.2.1 Identificación de los compuestos azufrados mediante patrones certificados	81
6.2.2 Identificación de los compuestos de interés por CG-EM	85
6.3 Análisis cuantitativo	92
7. CONCLUSIONES	100
8. RECOMENDACIONES	101
9. BIBLIOGRAFÍA	102
10. ANEXOS	108

ÍNDICE DE TABLAS

	TABLA	Pág.
1	Clasificación de los crudos	5
2	Hidrocarburos obtenidos de la destilación del petróleo	8
3	Características de los gases portadores	23
4	Condiciones cromatográficas de la norma ASTM D- 5623-94 (2004)	56
5	Condiciones cromatográficas de la adaptación de la norma ASTM D- 5623-94 (2004)	59
6	Condiciones cromatográficas de la experiencia 1	61
7	Condiciones cromatográficas de la experiencia 2	63
8	Programación de temperatura de la experiencia 3	65
9	Resumen con los distintos flujos de fase móvil, manteniendo la programación de temperatura y la relación de separación de la experiencia 3	67
10	Condiciones cromatográficas óptimas para el uso de la columna 1 (experiencia 3.3)	68
11	Condiciones cromatográficas de la experiencia 4	69
12	Condiciones cromatográficas de la experiencia	70

		Pág.
13	Velocidades lineales empleadas para la construcción de la curva de van Deemter	72
14	Condiciones cromatográficas de la experiencia 6	75
15	Condiciones cromatográficas del método desarrollado	81
16	Repetibilidad del tiempo de retención de algunos compuestos azufrados	82
17	Valores de concentración reportados por el “CROSS CHEK” de la ASTM para la gasolina 2004 empleados en el estudio de exactitud del método	95
18	Análisis de azufre total en la gasolina de “CROSS CHEK” de la ASTM por la metodología desarrollada.	95
19	Comparación de los resultados obtenidos de concentración de la Nafta HOUK por las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio), azufre discriminado (hidrógeno).	96
20	Comparación de los resultados obtenidos de concentración de la Gasolina 2008 por las técnicas fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio), azufre discriminado (hidrógeno).	97
21	Comparación del resultado obtenido de la Gasolina 2008 ($316,78 \pm 10,82$) $\mu\text{g/gS}$, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas Fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio)	98

		Pág.
22	Comparación del resultado obtenido de la Nafta HOUK (3073,37 ± 205,93) (µg/g)S, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado. con las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio)	98
23	Comparación del resultado obtenidos de la prueba F de la Gasolina 2008 (316,78 ± 10,82) (µg/g) S, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas Fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio)	99
24	Comparación del resultado obtenido de la prueba F de la Nafta HOUK (3073 ± 206) (µg/g)S, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio).	100

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
1	Cortes obtenidos de la destilación del crudo	9
2	Esquema general de un cromatógrafo de gases	16
3	Separaciones correspondientes a tres valores de resolución (Rs) distintos	20
4	Diagrama correspondiente al comportamiento de la resolución (Rs) con respecto a los parámetros cromatográficos N, α y k	21
5	Curva de Van Deemter para H ₂ , He y N ₂	26
6	Esquema del SCD	32
7	Diagrama del proceso para la espectrometría de masas	36
8	Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a un Detector de quimiluminiscencia de azufre Sievers 350 B	47
9	Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a un Detector selectivo de masas modelo Agilent Technologies 5973.	49
10	Diagrama de flujo de caracterización de los compuestos azufrados en una nafta FCC (*) método corto, (**) método largo	54
11	Cromatograma de una gasolina típica, publicado en la norma ASTM D-5623-94(2004)	57

		Pág.
12	Cromatograma de la Gasolina A, con las condiciones que sugiere la norma ASTM D-5623, empleando hidrógeno como gas portador	58
13	Cromatograma de una nafta característica, con las condiciones de la metodología que emplea PDVSA-Intevep	60
14	Cromatograma de la gasolina A, experiencia 1	62
15	Cromatograma de la nafta A, experiencia 2	64
16	Cromatogramas obtenidos al estudiar las resoluciones de los picos 1 y 2 al variando el flujo: A. 2,8 mL/min, B. 3,4 mL/min, C. 4,0 mL/min, D. 5,3 mL/min	66
17	Cromatograma de la gasolina A de la experiencia 3.3, columna 1 (DB-1, 60 m de longitud x 0,32 mm de diámetro interno (DI) y 5 µm de espesor)	68
18	Cromatograma de la gasolina A, experiencia 4	70
19	Cromatograma de la gasolina A, experiencia 5	71
20	Curva de van-Deemter para el tiofeno, en función de la velocidad lineal	72
21	Curva de van-Deemter para el 2-metil tiofeno, en función de la velocidad lineal	73

		Pág.
22	Curva de van-Deemter para el 5-metil benzotiofeno, en función de la velocidad lineal	73
23	Cromatogramas obtenidos para los compuestos H ₂ S (1) Y COS (2), comparados con: A Columna capilar DB-1, de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 µm. B Columna capilar DB-1, de 30 m de longitud x 0,32 mm DI x 1,5 µm	76
24	Cromatogramas obtenidos para la nafta A, comparados con: (A) Columna capilar DB-1 de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 µm. (B) Columna capilar DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 mm DI y 1,5 µm.	77
25	Cromatograma de la gasolina A. (1) Experiencia con helio (2) Experiencia con una columna DB-1 de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 µm (3) Experiencia con una columna DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 mm DI x 1,5 µm.	78
26	Estudio de relación de división con el patrón 75 ppm (tiofeno y 2-metil tiofeno), con una columna DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 DI x 1,5 µm de espesor (A) 10:1, (B) 25:1 y (C) 50:1	80
27	Cromatograma de la gasolina A con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio)	83

		Pág.
		83
28	Cromatograma de la gasolina A con el método optimizado (hidrógeno)	
29	Cromatograma de la gasolina A, sulfuros, disulfuros y mercaptanos con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio)	84
30	Cromatogramas de la gasolina A, sulfuros, disulfuros, mercaptanos con el método optimizado (hidrógeno)	84
31	Cromatograma de la gasolina A, tiofenos, mercaptanos, sulfuros con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio)	85
32	Cromatograma de la gasolina A, tiofenos, sulfuros con el método optimizado (hidrógeno)	85
33	Cromatograma de la gasolina A, Benzotiofenos (BTF) con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio)	86
34	Cromatograma de la gasolina A, Benzotiofenos (BTF) con el método optimizado (hidrógeno)	86
35	Cromatogramas obtenidos al realizar el análisis por el CG-SCD, de un extracto de 25 % p/p de H ₂ SO ₄ (A) y 50% p/p de H ₂ SO ₄ (B)	88

	Pág.
36	Cromatogramas obtenidos al realizar el análisis por el CG-EM, de un extracto de 25 % p/p de H₂SO₄ (A) y 50% p/p de H₂SO₄ (B) 89
37	Cromatograma obtenido al realizar el análisis por el GC-EM, al realizar la extracción completa (método largo) nafta HOUK 90
38	Espectro del etil hexil sulfuro 91
39	Comparación del espectro obtenido (A) con el del etil hexil sulfuro (B) 91
40	Ubicación del etil hexil sulfuro en la huella cromatográfica de: A. Extracto de la nafta HOUK, B. Nafta HOUK sin tratamiento. 92
41	Curva de linealidad del SCD para bajas concentraciones (5-75 ppm S). 93
42	Curva de linealidad del SCD para altas concentraciones (100-500 ppm S). 94

1. INTRODUCCIÓN

Durante varias décadas el petróleo ha venido siendo la principal fuente de energía a nivel mundial, ha experimentado avances tecnológicos para su procesado y es la principal fuente de ingresos para muchos países, incluyendo el nuestro.

Todas las muestras de petróleo, tanto los crudos como los productos refinados, contienen compuestos orgánicos asociados a heteroátomos, entre los cuales predominan el azufre y el nitrógeno, la mayoría de ellos conocidos como cancerígenos y mutagénicos en los seres vivos ^[1]. Son fuente de corrosiones catalíticas y contaminación ambiental, porque su calentamiento en la combustión interna de los motores, genera óxidos de nitrógeno y de azufre, NO_x y SO_x , respectivamente. Cuando estos óxidos entran en contacto con el agua de la atmósfera, se transforman en sus correspondientes ácidos, produciendo el fenómeno de lluvia ácida ^[1]. Debido a ésta importante fuente de contaminación del aire y a la lluvia ácida, muchos países han implementado regulaciones estrictas sobre el contenido de azufre en la gasolina y el Diesel.

Por otro lado, una serie de métodos de laboratorio para mediciones de azufre total como las normas ASTM entre las cuales se encuentran la fluorescencia ultravioleta ^[2], la espectrometría de fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva ^[3] y mediante la cromatografía de gases usando un detector selectivo de azufre ^[4], han sido utilizados para dicho fin. La especiación del azufre, sin embargo, es a menudo requerida en adición en la determinación del contenido total del azufre ^[5].

Diversos tipos de compuestos azufrados presentan diferentes estructuras y propiedades, las cuales causan problemas en el desarrollo de la tecnología de desulfuración ^[6]. Los conocimientos de los reactantes y productos en los procesos de desulfuración son útiles para la optimización de los procesos de remoción del

azufre. Por lo tanto, el análisis de los compuestos azufrados, especialmente la caracterización individual es fundamental para la producción de bajo contenido de azufre en los distintos combustibles del petróleo ^[6], razón por la cual nace la necesidad de desarrollar mejoras en la metodología cromatográfica para determinar compuestos de azufre en combustibles livianos, empleando un detector específico de azufre (quimiluminiscencia).

El Detector de quimiluminiscencia de azufre (sus siglas en ingles SCD) detalla una serie de compuestos de azufre tales como: Sulfuro de Hidrógeno, Sulfuro de Carbonilo, Mercaptanos, Tiofeno, Benzotiofeno (BTF), Dibenzotiofeno (DBTF) y otros alquilos homólogos presentes en varias corrientes de procesamiento del petróleo ligero entre los cuales se encuentran reportados: Gas natural, Gas licuado del petróleo, Gasolinas ligeras, Gasolinas de craqueo catalítico, Kerosene y Diesel ^[7].

Uno de los objetivos del trabajo a desarrollar es optimizar el uso del hidrógeno como gas portador en vez de helio, debido a que se evitarían los problemas asociados a la escasez de helio ^{[8], [9]}, ya que la producción a nivel mundial está disminuyendo considerablemente.

Actualmente PDVSA-Intevep cuenta con una metodología que determina los compuestos azufrados en combustibles livianos (naftas y gasolinas) por cromatografía de gases con detección selectiva de azufre (adaptación de la norma ASTM D-5623,94 (2004) ^[4]). La misma proporciona la caracterización cromatográfica de compuestos azufrados de hasta 15 átomos de carbono, más no la identificación de todos los componentes individuales del azufre. Por lo tanto, con el método que se va a desarrollar, se pretende ampliar el número de componentes identificados (ampliar la huella cromatográfica).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Desarrollar una metodología cromatográfica para la determinación de compuestos azufrados en naftas y gasolinas empleando como gas portador al hidrógeno.

2.2. Objetivos específicos

- Encontrar la condición óptima de separación de los compuestos de interés
- Identificar los compuestos pertenecientes a la familia de los C1-BTF, C2-BTF
- Ampliar la huella cromatográfica.
- Validar el método desarrollado.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. El petróleo

El petróleo es una de las sustancias más valiosas de que podemos disponer. Está constituido por una mezcla de hidrocarburos, e incluye impurezas como agua, sales, y sedimentos. En la industria petrolera, la palabra crudo se refiere al petróleo en su forma natural no refinado, tal como se extrae de la tierra. Los hidrocarburos están compuestos por carbono e hidrógeno, y contienen algunos elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre. La proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo varían en cada yacimiento, de lo que resulta la existencia de petróleos crudos que van desde un líquido opaco, negro y grueso, y que contiene muy poco de los hidrocarburos que se utilizan como gasolina, hasta aquellos crudos que pueden contener 40% o más de esos componentes de la gasolina, de color claro y transparente y con tres cuartos del peso del agua ^[10].

3.1.1. Tipos de petróleo:

Existen grandes reservas de petróleo en diferentes países del mundo, las cuales se han clasificado de acuerdo a su naturaleza química, sus propiedades físicas y químicas de la siguiente forma ^[11]:

- A partir de su densidad o gravedad específica.
- Según la composición química
- Por el contenido de azufre.

3.1.1.1. Clasificación según la densidad

Tabla 1. Clasificación de los crudos ^[10].

Propiedades	Aceite crudo				
	Superligero	Ligero	Medio	Pesado	Extrapesado
Gravedad API	70.57	52.37	37.2	20.1	<10
Azufre % peso	<0.1	0.1-1.5	1.5-4.0	4	

La gravedad específica (sp.gr) se define como la relación entre la densidad del crudo a 60 °F y la del agua a la misma temperatura. El °API es una conversión de la gravedad específica para definir mejor la escala de densidad de los crudos y productos ^[12].

Se definen por la siguiente correlación:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 / \text{sp.gr}) - 131,5 \quad (1)$$

Los grados de API son un parámetro internacional que el American Petroleum Institute ha creado para diferenciar las calidades de crudo ^[10].

Por regla general, los petróleos más livianos son los más caros pues los crudos destinados a lubricantes requieren mayores condiciones de planta y de elaboración que los destinados a combustibles.

3.1.1.2. Clasificación según la composición química

También denominada base del crudo. En este caso se consideran las cantidades relativas de parafinas y asfaltos que contienen, según el siguiente esquema:

- **Petróleos Crudos Parafínicos:** Tienen alto contenido de hidrocarburos parafínicos y bajo contenido de asfalto.
- **Petróleos Crudos Nafténicos:** Tienen trazas de hidrocarburos parafínicos y alto contenido de asfalto.
- **Petróleos Crudos Mixtos:** Contienen ceras parafínicas y asfaltenos. Están presentes sustancias parafínicas, nafténicas y aromáticas, aunque ninguna en forma preponderante. Sus propiedades son intermedias entre los otros dos tipos mencionados.

Esta clasificación es la conocida comercialmente. Químicamente se pueden identificar los crudos ligeramente parafínicos y los crudos aromáticos ^[12].

3.1.1.3. Clasificación según el contenido de azufre presente

Los compuestos de azufre presentes en el crudo, pueden ser corrosivos o no. Atendiendo a la cantidad de azufre presente, los crudos suelen denominarse corrosivos (agrios) o dulces. No existe mundialmente un criterio numérico, para la clasificación; pero los valores adoptados comercialmente, se encuentran entre los siguientes límites:

Petróleo dulce: Menos del 0,5% S

Petróleo medio: Entre 0,5 y 2% S

Petróleo agrio: Mas del 2% S

Los compuestos de azufre determinan la corrosividad potencial del crudo. En las naftas presentan dificultades en cuanto a corrosión, olor y explosiones deficientes de las mismas ^[11].

El crudo que contiene H_2S se denomina "Crudo ácido", pero algunas tecnologías se refieren descuidadamente a crudo "High sulphur" como crudo ácido. En el crudo "High sulphur", el H_2S puede ser bajo, pero el porcentaje de compuestos que contienen azufre es alto. El crudo ácido tiene mucho H_2S , el crudo agrio tiene muchos mercaptanos, por ejemplo y es muy corrosivo ^[11].

Han sido aislados una gran cantidad de derivados de azufre incluyendo azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, tioéteres, disulfuros y tiofenos. Los compuestos de azufre son complejos y generalmente térmicamente inestables. Los cíclicos como el tiofeno son más estables. Se eliminan durante el craqueo en el proceso de refinación en el cual se forma H_2S y compuestos orgánicos simples de azufre ^[10].

3.2. Refinación del petróleo

Para poder aprovechar óptimamente el petróleo crudo, es necesario separarlo en distintas fracciones que constituyen los diferentes combustibles como gases, gasolina, kerosén, Diesel ó gasoil ligero y pesado. La misión de la Refinería es convertir el crudo a través de los distintos procesos de refinación, en los productos que demanda el mercado en la cantidad y calidad requerida ^[10].

En las refinerías petroleras, las separaciones del crudo se efectúan en las torres de fraccionamiento o de destilación. A medida que sube la temperatura, los compuestos con menos átomos de carbonos en sus moléculas se desprenden fácilmente; después los compuestos líquidos se vaporizan y también se separan, y así sucesivamente, se obtiene las diferentes fracciones. Los primeros vapores que se licuan son de la gasolina y gases combustibles, esta fracción se envía a otra torre de destilación en donde se separan los gases de la gasolina. El kerosén licua a

175°C, los Diesel ligeros aproximadamente a 200 °C y por último los Diesel pesados a 300 °C aproximadamente ^[10].

En la torre de fraccionamiento se destila a presión atmosférica. Por lo tanto, sólo se pueden separar sin descomponerse los hidrocarburos que contienen de 1 a 20 átomos de carbono ^[10].

Tabla 2. Hidrocarburos obtenidos de la destilación del petróleo ^[10].

Fracción	Num. De átomos de carbono por molécula
gas incondensable	C ₁ - C ₂
gas licuado (LP)	C ₃ - C ₄
gasolina	C ₅ - C ₉
querosina	C ₁₀ - C ₁₄
gasóleo	C ₁₅ - C ₂₃
lubricantes y parafinas	C ₂₀ - C ₃₅
combustóleo pesado	C ₂₅ - C ₃₅
asfaltos	> C ₃₉

3.2.1. Tipos de Procesos en una Refinería

3.2.1.1. Procesos de Separación Física:

Son aquellos procesos en los cuales se separan los componentes de una mezcla basándose en las diferencias de algunas propiedades físicas, sin que ocurra un cambio en la estructura molecular o reacción química, en ninguno de los componentes. Entre Los cuales se encuentran:

3.2.1.1.1. Destilación atmosférica

Es la separación de los hidrocarburos del crudo por medio de un calentamiento aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. Su objetivo principal es separar las fracciones livianas pertenecientes al crudo en distintos cortes. La mayor parte de los productos obtenidos de la destilación primaria se someten a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno ^[10].

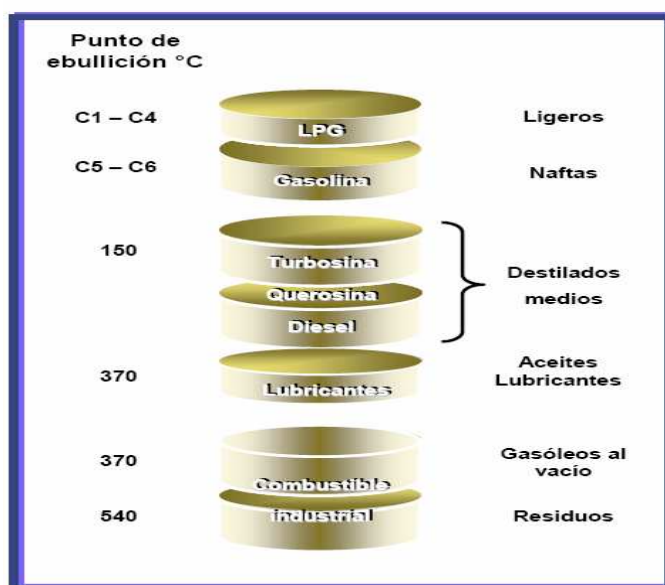


Figura 1. Cortes obtenidos de la destilación del crudo ^[10].

3.2.1.1.2. Destilación al vacío

Para poder recuperar más combustible de los residuos de la destilación primaria es necesario pasarlos por otra torre de fraccionamiento que trabaje a vacío, o sea a presiones inferiores a la atmosférica para evitar su descomposición térmica. Esto hace que los hidrocarburos se destilen a menor temperatura. En la torre de vacío se obtienen sólo dos fracciones, una de destilados y otra de residuos. La primera

fracción es la que contiene los hidrocarburos que constituyen los aceites lubricantes y las parafinas, y los residuos son lo que tiene asfaltos y el combustible pesado ^[10].

3.2.2. Procesos de conversión

Son aquellos procesos en los cuales está involucrado un cambio en la estructura molecular de uno o varios de los componentes de la mezcla ^[12].

Dentro de los procesos de conversión, se encuentran los conocidos como Craqueo Catalítico (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; y el craqueo térmico retardado, que tiene por objeto la ruptura (craqueo) de cadenas de hidrocarburos de alto peso molecular, mediante la acción combinada de alta temperatura y tiempo de residencia ^[13].

El Craqueo Catalítico (FCC), convierte los productos pesados (gasoil pesado, residuos, naftas, etc.) en fracciones más livianas (LPG, gasolina, Diesel) usando un catalizador sólido de tipo ácido, a temperaturas y presiones establecidas. A diferencia del térmico, la ruptura y reordenamiento de moléculas es más selectivo y eficiente ^[12].

El craqueo produce naftas de muy alta calidad. Las naftas de menor grado que se obtienen por destilación también pueden mejorarse por el proceso de reformación. Mediante este proceso, se modifica la estructura molecular por calentamiento bajo presión generalmente en presencia de un catalizador.

3.2.3. Procesos de tratamiento/Hidrotratamiento

Son aquellos procesos en los cuales se busca principalmente remover componentes contaminantes, tales como azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el petróleo ^[12].

En forma generalizada, en los combustibles de hoy día se reducen los compuestos de azufre, para evitar daños ambientales por lluvia ácida. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío se le denomina hidrotratamiento o hidrodeshulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, éste compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido ^[14].

Tipos de Azufre en destilados:

Azufre fácil: compuestos sulfurados generalmente ácidos disueltos en el destilado
Ejemplo Mercaptanos y H_2S . No requieren hidrotratamiento (HDT).

Azufre intermedio: moléculas sulfuradas que forman parte de los destilados. Se remueven por HDT a baja /media severidad. Ejemplo tiofenos y alquiltiofenos

Azufre difícil: formado por los benzotiofenos y dibenzotiofenos; se remueven por HDT a muy alta severidad.

Generalmente hablando, la reactividad de los compuestos en los procesos de hidrodesulfuración disminuye fuertemente en la serie de tioles > sulfuros > tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos. Incluso la reactividad de azufre-especies individuales dentro de un grupo puede variar ^[12].

3.3. Productos del petróleo

Del petróleo se obtienen muchos productos, desde gases y líquidos sumamente volátiles como la gasolina, hasta fluidos muy espesos como el asfalto y aun sólidos como la parafina o ceras. En líneas generales, los derivados básicos del petróleo son: gases, gasolina de motor, gasolina de aviación, kerosén, gasoil, Diesel, solventes, bases lubricantes, parafina, combustible pesado (fuel oil) y asfalto ^[14].

Además de esos productos básicos elaborados en instalaciones propias, la industria suministra materias primas a plantas petroquímicas y empresas manufactureras para producir caucho sintético, fibras sintéticas, fertilizantes, explosivos, insecticidas, medicinas, artículos de tocador y miles de otros productos ^[14].

3.3.1. La Nafta

Las naftas son una mezcla de hidrocarburos que se encuentran refinados, parcialmente obtenidos en la parte superior de la torre de destilación atmosférica. Diferentes tipos de empresas y refinerías producen generalmente dos tipos de naftas: liviana y pesada, en las cuales ambas se diferencian por el rango de destilación el cual después es utilizado para la producción de diferentes tipos de gasolinas, mediante el proceso de reformado catalítico y para la generación de gas

de síntesis (Sintegas o Syngas), que es utilizado a su vez en la producción de gas doméstico ^[15].

El rango del punto de ebullición de la fracción de la nafta se encuentra entre 30°C y 200°C, y constituye típicamente 15-30% en peso del crudo. Esto incluye hidrocarburos del rango de C₅-C₁₂, que contienen azufre y pequeñas cantidades de nitrógeno. La nafta obtenida directamente de la columna de destilación atmosférica es denominada nafta virgen o “straight – run” (SR). Sin embargo, la nafta también es producida durante los procesos aplicados a los crudos pesados, craqueo de nafta catalítico (FCC), viscosidad reducida o “visbreaker” (VB), coquificación o “coker”. Contrario a las naftas vírgenes, contiene hidrocarburos olefínicos. La nafta liviana es la fracción que presenta puntos de ebullición de 30 °C a 90 °C, contiene de C₅ a C₆ de hidrocarburos. La nafta pesada es la fracción de punto de ebullición de 90 °C- 200 °C. El término nafta mediana es algunas veces usada para la fracciones de corte pesado por debajo de 150 °C e incluye mayormente hidrocarburos de C₇-C₉ ^[16].

3.3.2. La Gasolina

Producto terminado, de rango de destilación entre 30 y 200 °C, obtenido a partir de la nafta de destilación atmosférica o de otros procesos de refinación. Su primordial uso es en motores de combustión interna. La fundamental propiedad de la gasolina es su octanaje, el cual se la define como la principal característica de la gasolina ya que está altamente relacionada al rendimiento del motor del vehículo. El octanaje se refiere a la medida de la resistencia de la gasolina a ser comprimida en el motor. Esta se mide como el golpeteo o detonación que produce la gasolina comparada con los patrones de referencia conocidos de iso octano y N-heptano, cuyos números de octano son 100 y cero respectivamente ^[12].

3.4. Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de azufre

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra en los combustibles, tanto en la gasolina como en el Diesel. Dichos combustibles pueden variar su porcentaje de azufre en dependencia del tipo de crudo y los procesos tecnológicos utilizados ^[17].

Para la determinación de contenido total de azufre se han utilizado métodos como la microcolumbimetría oxidativa ^[18], la titulación potenciométrica ^[19], la fluorescencia ultravioleta ^[2], la espectrometría de fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva ^[3], y la cromatografía de gases como el sistema de análisis químico de excelencia, rápido, confiable y económico.

3.4.1. Cromatografía de Gases

El descubrimiento de la cromatografía se atribuye al botánico ruso Mikhail Tswett (Mikhail Semenovich Tsvett, 1872-1919) que en el año 1906 acuñó el término "cromatografía" (del griego *chroma* y *graphein* que significan respectivamente "color" y "escribir") ^[20].

La cromatografía comprende un conjunto importante de diversos métodos que permite a los científicos separar componentes estrechamente relacionados de mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. Se pueden separar moléculas en función a sus propiedades físico-químicas (cargas, tamaños y masas moleculares, polaridad, etc.).

La cromatografía de gases (CG), es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la *fase estacionaria*, que

posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la *fase móvil*, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa (gas de arrastre) a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan entre sí en base a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina elución.

El cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma (Figura 2): un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La muestra se inyecta (normalmente con una microjeringa) en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, cubierta en la parte interior por una película de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo de que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas ^[21]. Luego de la columna, el gas portador y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención ^[21].

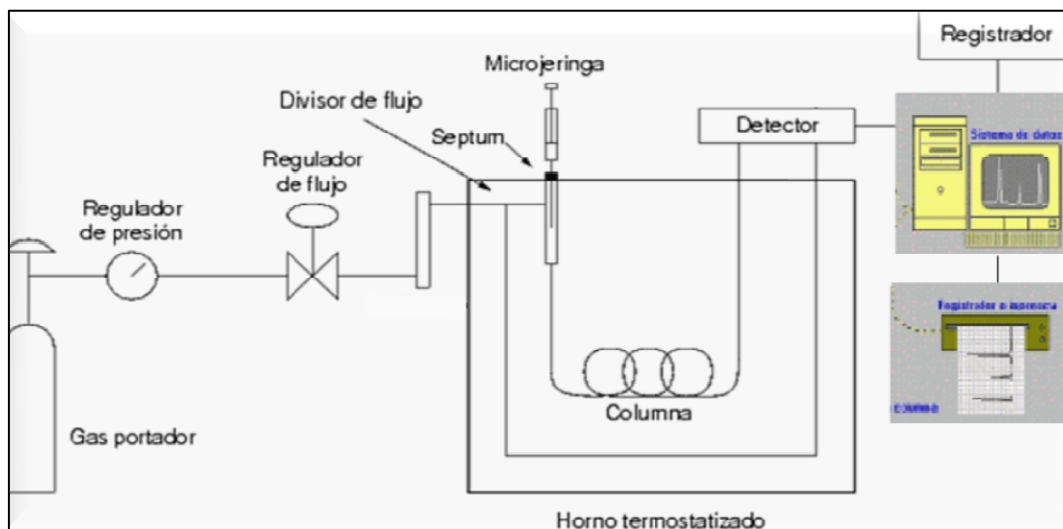


Figura 2. Esquema general de un cromatógrafo de gases

3.4.2. Parámetros fundamentales de la cromatografía:

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 ^[22].

- Factores termodinámicos: dan explicación a todos los tipos de interacciones que ocurren entre los analitos y ambas fases:
- ❖ Constante de distribución K : Propiedad termodinámica, relación de concentraciones, del soluto en la fase estacionaria frente a la concentración del soluto en fase móvil a temperatura constante ^[23].

$$K = \frac{C_E}{C_m} = \frac{\text{moles}_{FE}/V_{FE}}{\text{moles}_{FM}/V_{FM}} \quad (1)$$

Como toda constante de equilibrio termodinámica K depende de la temperatura y expresa la tendencia relativa de un analito (el soluto) a distribuirse entre ambas fases.

- ❖ Factor de retención (k_α): es el parámetro más importante en la columna cromatográfica. Relaciona la distribución de equilibrio de la muestra dentro de la columna y las propiedades termodinámicas y la temperatura ^[23]. Es el tiempo adicional que requiere un analito para ser eluido con respecto a un analito no retenido al cual se asocia el t_M

$$K\alpha = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (2)$$

- ❖ Factor de separación 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 ^[24].

$$\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad (3)$$

K , k_α y α son los términos termodinámicos más utilizados para la identificación de la mejor fase estacionaria que permita separar de un modo más eficiente a los componentes de una muestra.

- Factores cinéticos: 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 analitos 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 Gaus, la cual se hace más ancha y pequeña con el pasar del tiempo.

❖ Número de platos teóricos:

Con respecto a la columna, se define como plato teórico a una capa estrecha de la misma en donde se produce el equilibrio de partición de un compuesto entre la fase estacionaria y la móvil.

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

$$N = \frac{L}{H} = 5,54 \times \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (4)$$

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.

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 ^[24].

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.

Términos que dependen de los factores cinéticos y termodinámicos:

Resolución

En CG, la resolución es el 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 ^[25]. Resolución es la capacidad de la columna para separar dos picos adyacentes, dependientes de la selectividad y eficiencia ^[25]:

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \times \left[\frac{k}{k + 1} \right] \quad (5)$$

Donde N es el número de platos teóricos, α es la selectividad y k es el factor de retención ^[25].

La resolución puede observarse directamente sobre el cromatograma de picos. Se tendrá una buena resolución si los picos no se solapan, y está perfectamente delimitado cada pico, sin que coincida el final de uno con el principio del siguiente.

Para una fase estacionaria dada, la resolución puede mejorarse alargando la columna, aumentando así el número de platos (N). Una consecuencia del aumento del número de platos es el incremento del tiempo requerido para la separación ^[26].

Como se observa en la figura 3, la resolución de 1,5 indica una separación eficiente de los dos componentes, mientras que no es así con una resolución de 0,75. 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).

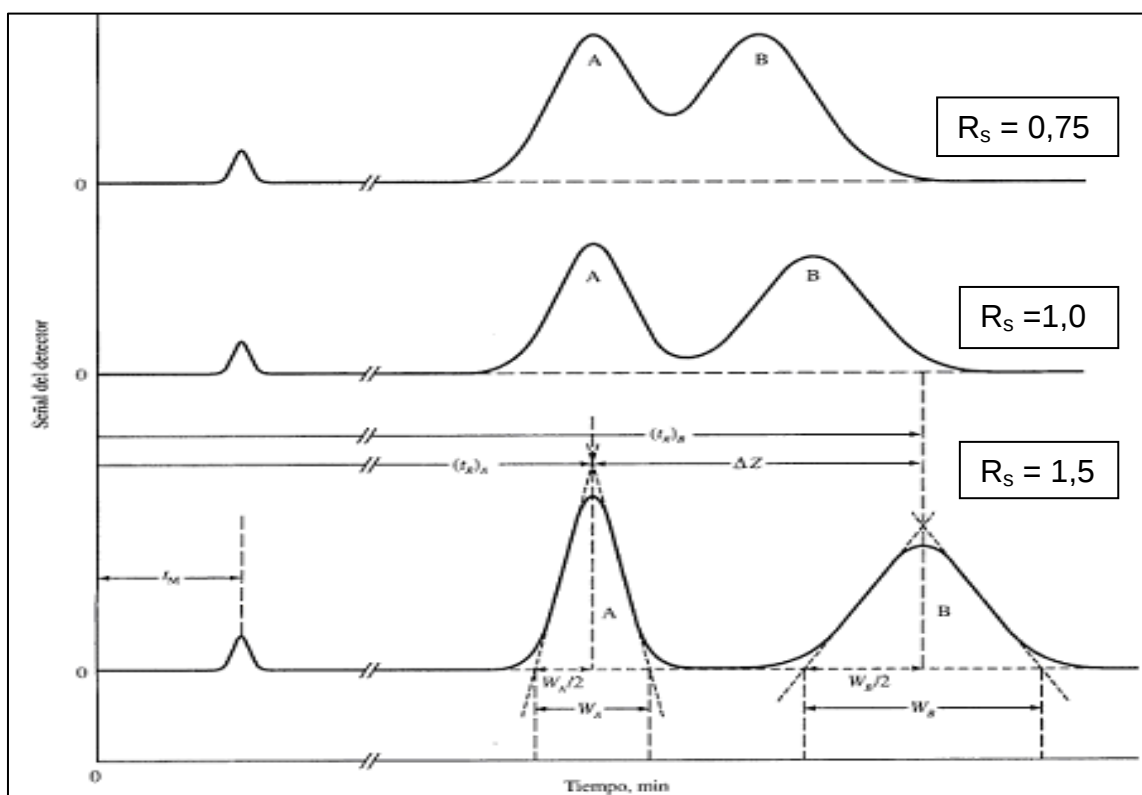


Figura 3. Separaciones correspondientes a tres valores de resolución (R_s) distintos [23].

En la figura 4 se observa un diagrama de la dependencia de R_s en función de los parámetros número de platos teóricos (N), selectividad (α) y factor de retención (k) relacionados con la resolución (R_s) [27].

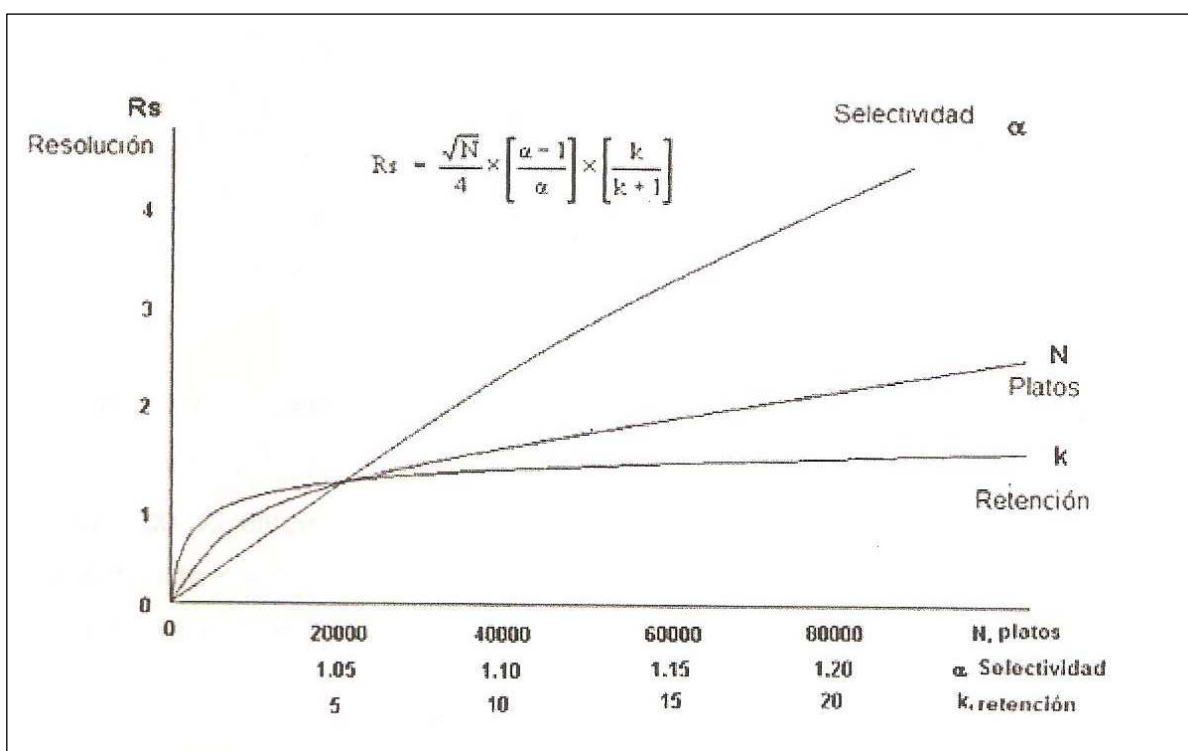


Figura 4. Diagrama correspondiente al comportamiento de la resolución (R_s) con respecto a los parámetros cromatográficos N , α y k ^[27].

En el diagrama se muestra que R_s es proporcional a α , lo que indica que al aumentarse, el parámetro N al doble, conlleva a un aumento en 1,4 el valor de R_s . Con respecto a k , la resolución (R_s) alcanza su máximo acercándose a los valores 4 o 5 para luego ser aproximadamente constante. El parámetro α es directamente proporcional a R_s , convirtiéndose en la vía más poderosa para incrementar R_s ^[24].

3.4.3. La ecuación de van Deemter

Describe la influencia de la fase móvil en la eficiencia de la columna. Nos dice como el flujo de la columna afecta la altura de plato teórico, es una función de los procesos termodinámicos y cinéticos dentro de la columna ^[23].

$$\text{HETP o } H = A + B/\mu + C\mu$$

A: coeficiente de difusión en remolinos

B. coeficiente de difusión longitudinal

C: coeficiente de transferencia de masas

μ : velocidad de la fase móvil

H: altura equivalente de platos teóricos

Donde A, B y C son constantes características de cada columna. Se comprueba que existe un rango de flujo óptimo para cada columna correspondiente al mínimo de la curva representativa de esta ecuación. Todos aquellos fenómenos que contribuyen al ensanchamiento de banda disminuyen la eficiencia de la separación. Estos fenómenos son:

- o Coeficiente de difusión en remolinos (A): es el resultado de la no uniformidad de la velocidad de transporte de las partículas del analito, debido a la desigualdad del empacado. En columnas capilares de CG el empaquetamiento de la fase estacionaria es muy homogéneo, por lo cual éste término se omite, ya que se hace despreciable ^[23].
- o Coeficiente de difusión longitudinal: causa del ensanchamiento de las bandas por difusión natural de los analitos, desde las zonas más concentradas a las más diluidas. Cuanto menor sea el flujo de la fase móvil, mayor es el ensanchamiento por difusión. Cuanto menor sea el flujo de la fase móvil, mayor es el ensanchamiento por difusión ^[24].
- o Coeficiente de transferencia de masa: proviene del tiempo finito que requiere el analito para que se establezca el equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria ^[26].

En la cromatografía de gases empelando columnas capilares, el término A es igual a cero. Esta conclusión fue señalada por Golay, quien propuso un nuevo factor en el ensanchamiento de bandas en columnas tubulares abiertas, la resistencia a la

transferencia de masa en la fase móvil (C_M), por lo que el término C de la ecuación de van Deemter quedaría expresado por:

a) Resistencia a la transferencia de masa en la fase estacionaria, C_E , la cual es similar a la C en la ecuación de van Deemter.

b) Resistencia a la transferencia de masa en la fase móvil, C_M .

De este modo, la ecuación de Golay expresada en forma simple será:

$$HETP = B/u + (C_E + C_M) u$$

3.4.3.1. Gas portador

La función principal del gas portador es transportar la muestra a través de la columna. La fase móvil debe ser inerte en las condiciones usadas, con alto grado de pureza y no debe interaccionar químicamente con la muestra y la fase estacionaria. La selección del gas de arrastre o gas portador dependerá fundamentalmente del tipo de detector utilizado ^[21].

Los gases más utilizados son N_2 , H_2 , He o Ar.

Tabla 3. Características de los gases portadores ^[28]

Gas portador	Viscosidad a 50°C [kg/s m]	Difusividad (butano, 100°C [m ² s])
Hidrógeno	9.4	6×10^{-6}
Helio	20.8	$5,5 \times 10^{-6}$
Nitrógeno	18.8	$1,5 \times 10^{-6}$

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 ^[28].

3.4.3.2. Curva de van Deemter

Las diferencias de los tres gases más comunes son evidentes al comparar las respectivas curvas de van Deemter (Figura 5), que relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad lineal de la fase móvil, a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, es muy diferente para el H_2 y N_2 . La velocidad lineal óptima del nitrógeno es muy baja, y la pendiente por ambos lados de la curva para el nitrógeno implica que pequeños cambios en la velocidad lineal promedio se traducen en grandes cambios de eficiencia. La curva de van Deemter para el helio es mucho más plana que la del nitrógeno, así que cambios en la velocidad lineal promedio no disminuyen la eficiencia. El valor velocidad lineal del hidrógeno es el más grande entre los tres gases y su curva de van Deemter es la más plana de todas, este alto valor significa tiempos de análisis más cortos. El H_2 y el He proporcionan la mejor resolución que el nitrógeno a altas velocidades, porque los solutos se difunden más rápidamente a través del hidrógeno y helio, que del nitrógeno ^[22]. El H_2 tiene la menor viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos y luego sigue el helio. Además, el amplio rango sobre el cual se

obtiene una alta eficiencia, hacen del hidrógeno el gas portador recomendado para muestras que eluyan en un amplio rango de temperaturas ^[21].

El helio es usado en la mayoría de los laboratorios como gas de arrastre por ser un gas inerte seguro y no poseer riesgos de explosión en caso de alguna fuga o acumulación, sin embargo, posee sus únicas fuentes en minas de gas en los estados de Texas y Wyoming, en los Estados Unidos ^[24], lo que dificulta el abastecimiento adecuado debido a que la demanda de este gas se mantiene en constante aumento. Actualmente existe una alerta por la disminución de las reservas de helio a escala mundial y a la alta demanda de su consumo por parte de centros de investigación, laboratorios, entre otros ^[8,9].

Lo comentado anteriormente propicia el uso del gas hidrógeno como gas de arrastre, a fin de solucionar esta situación, ya que es más económico y fácil de obtener. Este posee la velocidad lineal más elevada de los gases de arrastre, convirtiéndolo en el mejor para realizar un análisis rápido, sin embargo, a pesar de ser el elemento más ligero y abundante en la naturaleza, presenta propiedades que hacen delicada su utilización en condiciones seguras: es altamente inflamable, tiene una alta detonabilidad en el medio ambiente, presenta un bajo calor de vaporización, una baja energía de ignición y posee la más grande energía de combustión por unidad de masa debido a su riesgo de explosión, además arde con una llama no luminosa la cual puede ser invisible bajo una luz brillante ^[27,30].

Los generadores de hidrógeno pueden ser usados para minimizar los riesgos de almacenamiento y manipulación. La disponibilidad comercial de tales opciones ha causado un incremento en el uso de hidrógeno en análisis de rutina ^[27].

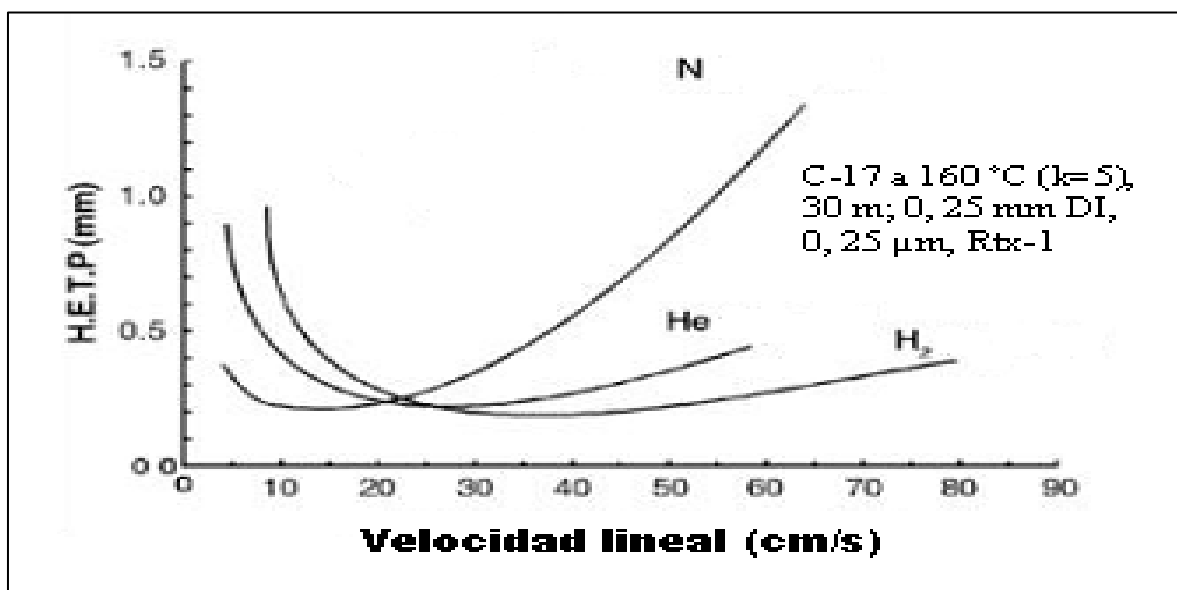


Figura 5. Curva de van Deemter para H_2 , He y N_2 ^[21].

3.4.4. Columnas y fases estacionarias

3.4.4.1. Fase estacionaria

La fase estacionaria es la encargada de separar los componentes de la muestra ^[31].

Las propiedades necesarias para una fase estacionaria líquida inmovilizada son ^[32]:

1. Características de reparto (factor de capacidad κ' y factor de selectividad α) adecuados al analito.
2. Baja volatilidad, el punto de ebullición de la fase estacionaria debe ser al menos 100°C mayor que la máxima temperatura alcanzada en el horno.
3. Baja reactividad.
4. Estabilidad térmica, para evitar su descomposición durante la elución.

Existen como mucho una docena de disolventes con estas características. Para elegir uno, debe tenerse en cuenta la polaridad del analito, ya que a mayor polaridad del analito, mayor polaridad deberá tener la fase estacionaria. La elección de la fase

estacionaria dependerá no solo de la presencia de polaridad dentro de los solutos, sino más bien de una visión de conjunto de la mezcla compleja que se desee separar. Puesto que el grado de separación de dos sustancias depende de sus respectivos coeficientes de reparto en la fase estacionaria, cada mezcla particular debe tener, al menos teóricamente, una fase que efectúe la separación mejor que las demás. Dependiendo del tipo de material es la temperatura máxima a la que se puede trabajar.

Las fases se pueden clasificar en ^[32]:

Polidimetilsiloxano, fase no polar de uso general para hidrocarburos, aromáticos, polinucleares, drogas, esteroides.

Poli (fenilmetildifenil) siloxano (10% fenilo), para ésteres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, drogas y compuestos halogenados.

Poli (fenilmetil) siloxano (50% fenilo), para drogas, esteroides, pesticidas y glicoles.

Poli (trifluoropropildimetil) siloxano, para aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituídos.

Polietilenglicol, sirve para compuestos polares, también para compuestos como glicoles, alcoholes, éteres, aceites esenciales.

Poli (dicianoalildimetil) siloxano, para ácidos grasos poliinsaturados, ácidos libres y alcoholes.

Para obtener la mejor resolución de dos sustancias dentro de la columna, se requiere tener una fase estacionaria donde su retención relativa sea mayor a la unidad. Esto depende del punto de ebullición y el coeficiente de actividad de los solutos en dicha fase. De aquí que en series homólogas el orden de elución sea el de los puntos de ebullición crecientes, independientemente de la fase empleada, salvo en casos especiales. Por otra parte, dos sustancias de punto de ebullición

idéntico, pero de estructura química diferente, podrán separarse fácilmente con base en su distinta solubilidad ^[31].

3.4.4.2. Columna Cromatográfica

La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

Existen dos tipos de columnas:

- Columnas abiertas:

Las columnas abiertas o columnas capilares, son mucho más estrechas y suelen ser mucho más largas (10-100 m) que las columnas rellenas. Se clasifican entre ellas según se inmovilice la fase estacionaria dentro de la columna, las cuales son de dos tipos básicos: columna abierta de pared recubierta (WCOT) y columna abierta recubierta con soporte (SCOT) ^[23]. Las columnas abiertas de pared recubierta son simplemente capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria. En las columnas abiertas con soporte recubierto, la superficie interna del capilar está revestida de una capa delgada (~ 30 µm) de un material soporte, tal como tierra de diatomeas. Este tipo de columna contiene varias veces la fase estacionaria que tiene la una columna de pared recubierta y, por lo tanto, tienen una mayor capacidad de carga ^[23].

Las WCOT proveen la más alta resolución de todas las columnas utilizadas en cromatografía de gases ^[20].

Al principio las columnas WCOT se construían de acero inoxidable, aluminio, cobre plástico y posteriormente se utilizó el vidrio. En 1979 se introdujeron nuevas columnas abiertas de sílice fundida (columnas FSOT); dichas columnas ofrecen ventajas tales como resistencia física, una reactividad mucho menor frente a los componentes de la muestra y flexibilidad ^[23].

- Columnas rellenas:

Constituidas por un tubo de metal o vidrio con relleno de soporte granular con la superficie recubierta por una película de la fase estacionaria ^[26].

Entre sus características se encuentran:

Longitud: 1-10 m

Diámetro interno: 2-4 mm hasta 5 cm en escala preparativa

Tamaño de la partícula de relleno: diez veces menor que el diámetro del tubo

Capacidad de carga: grande

Relación de fases: pequeña

Permeabilidad: baja

A mayor tamaño de partícula del relleno mayor será su permeabilidad, cuanto más rugosa sea su superficie mayor capacidad de carga se obtendrá. Por esta razón es el único tipo de columna que se usa a escala preparativa ^[31].

El soporte sólido de la columna rellena sirve para retener y ubicar la fase estacionaria líquida, de tal forma que exista la mayor superficie de contacto posible con la fase móvil. El soporte ideal consiste en partículas esféricas, pequeñas y uniformes con una buena resistencia mecánica y una superficie específica de menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, el material debería ser inerte a elevadas temperaturas, y poder humectarse homogéneamente con la fase líquida ^[23].

3.5. Detectores acoplados al cromatógrafo de gases

Los detectores disponibles en cromatografía de gases, para la selectiva determinación de compuestos azufrados son el detector fotométrico de llama (FPD), el detector de emisión atómica (AED). El FPD ha sido ampliamente usado para análisis de azufre, pero en las versiones anteriores presentaba interferencias negativas (quenching) desde las matrices de los hidrocarburos, presentando resultados erróneos; además el detector presenta una respuesta no lineal a los compuestos del azufre. Únicamente un novedoso detector fotométrico de llama pulsada (PFPD) que evita el efecto de interferencia negativa y presenta buenos análisis cuantitativos, sin embargo, mantiene una respuesta cuadrática ^[33]. También en otros estudios se ha empleado el espectrómetro de masas, el cual ha permitido la separación y cuantificación de mezclas complejas.

El detector AED multielemental 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 ^[33].

Uno de los más poderosos detectores que permite la identificación de los compuestos azufrados es el detector de quimiluminiscencia de azufre (SCD), ya que presenta una respuesta lineal y equimolar a dichos compuestos sobre un amplio rango de concentración es muy sensible y selectivo y no presenta interferencias negativas ni co-elución de hidrocarburos ^[7].

3.5.1. Detector de quimiluminiscencia de azufre (SCD)

La quimiluminiscencia se define como la emisión de radiación electromagnética (normalmente en la región del visible o del infrarrojo cercano) producida por una reacción química.

El SCD es muy sensitivo y selectivo como detector cromatográfico para los compuestos que contiene azufre. Está basado sobre la patente tecnológica de Sievers[®], y proporciona una respuesta equimolar para los compuestos de azufre sin interferencia de la muestra matriz. Debido a su excelente desempeño el SCD ha sido aceptado en una amplia variedad de aplicaciones, tales como: análisis de compuestos azufrados en gases, petróleos y productos petroquímicos. Polímeros, químicos, alimentos, bebidas, fragancias, pesticidas y muestras ambientales ^[7].

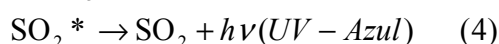
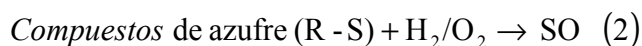
Dicho método se ha empleado en las técnicas cromatográficas debido a las ventajas inherentes: alta sensibilidad, amplio rango lineal, instrumentación simple y expansiva. Entre las especificaciones que presenta el detector selectivo de azufre se tienen ^[34].

- ✓ Máxima linealidad de alrededor de cinco ordenes de magnitud (1×10^5)
- ✓ Alta sensibilidad de hasta $< 0,5 \text{ pg S /seg.}$, lo que corresponde a ~ 5 a 20 pg de azufre en un compuesto sulfurado.
- ✓ Máxima selectividad para azufre a pesar de los hidrocarburos.
- ✓ Respuesta equimolar por átomos de azufre presentes en los hidrocarburos.

El detector de quimiluminiscencia de azufre, se basa en la reacción entre ciertos compuestos azufrados y el ozono. En el mismo, la emisión de luz es causada por los productos de una reacción específica química, y la intensidad de fluorescencia resultante es proporcional a la concentración de azufre. Se ha demostrado ser especialmente útil en la detección de contaminantes como los mercaptanos. En

dicho detector el eluyente se mezcla con hidrógeno y aire (2) y se produce la combustión como en el detector de ionización de llama. Los gases así obtenidos se mezclan con el ozono, y se mide la intensidad de emisión resultante. El analizador de azufre utiliza un quemador para lograr la combustión a alta temperatura de los compuestos que contienen azufre y así formar monóxido de azufre (SO). Un tubo fotomultiplicador detecta la luz producida por la reacción de quimiluminiscencia del SO con el ozono (3). Esto resulta en una respuesta lineal y equimolar sin interferencia de las matrices de muestra ^{[34], [35]}.

Las reacciones involucradas son:



Donde $h\nu$: energía quimiluminiscente (380-400 nm)

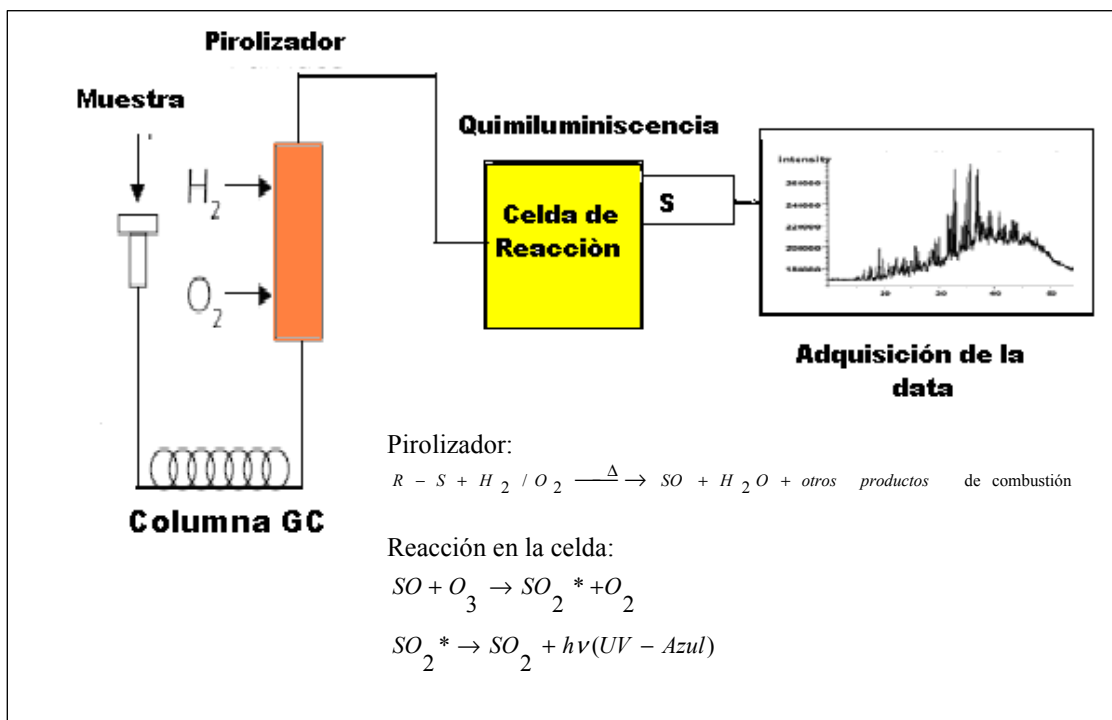


Figura 6. Esquema del SCD ^[34]

Entre las características de la detección de azufre por SCD se tienen ^[7]:

➤ Selectividad:

En la mayoría de las aplicaciones, el SCD es utilizado como un detector universal para azufre, mientras que al mismo tiempo es un detector altamente selectivo pues estos elementos se encuentran sobre las matrices de hidrocarburos. Esto es porque se discriminan las especies azufradas de la matriz de la muestra convirtiéndolas en especies luminiscentes ^[7].

➤ Sensibilidad:

A diferencia de otros métodos de la luminiscencia, la emisión de luz en la quimiluminiscencia ocurre en un fondo oscuro, sin la interferencia de otras fuentes ligeras. Esto permite que la sensibilidad completa del sistema de la detección sea observada, por lo cual el método quimiluminiscente se encuentra entre el más sensitivo para la determinación de azufre ^[7].

➤ Equimolaridad:

Probablemente la característica más importante del método quimiluminiscente es su respuesta equimolar para el elemento en cuestión (azufre); la respuesta equimolar se refiere a la respuesta integrada total equivalente del detector para la cantidad equivalente (masa total) de azufre entrando en el detector, a pesar de la estructura molecular de los analitos o su ambiente químico. Esta característica también resulta del hecho que todos los compuestos de azufre se convierten en las especies intermedias comunes de la quimiluminiscencia. La equimolaridad permite la cuantificación de varios compuestos de azufre sin requerir de estándares de compuestos específicos para la calibración del analito ^[7].

➤ Linealidad:

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 ^[7].

3.5.2. Espectrómetro de masas (EM)

Otra técnica que permite la identificación detallada de los picos cromatográficos es la cromatografía de gases- detector selectivo de masas (CG-EM).

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 orgánicos 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 (figura 7), 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. El dispositivo de introducción debe

estar diseñado para situar la muestra en el interior del equipo donde la presión se encuentra entre 10^{-5} - 10^{-8} torr y vaporizarla en el caso que no sea gaseosa ^[23,36].

- 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 ^[25]. 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 ^[23].

- 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. Variando el valor del campo aplicado entre determinados límites, podemos ir dirigiendo de modo consecutivo los iones de diferentes masas hacia el sistema colector ^[23, 36].

- Detección

La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra produce el espectro de masas. La colección de iones en el detector produce una señal eléctrica que convenientemente amplificada, es registrada y representada gráficamente.

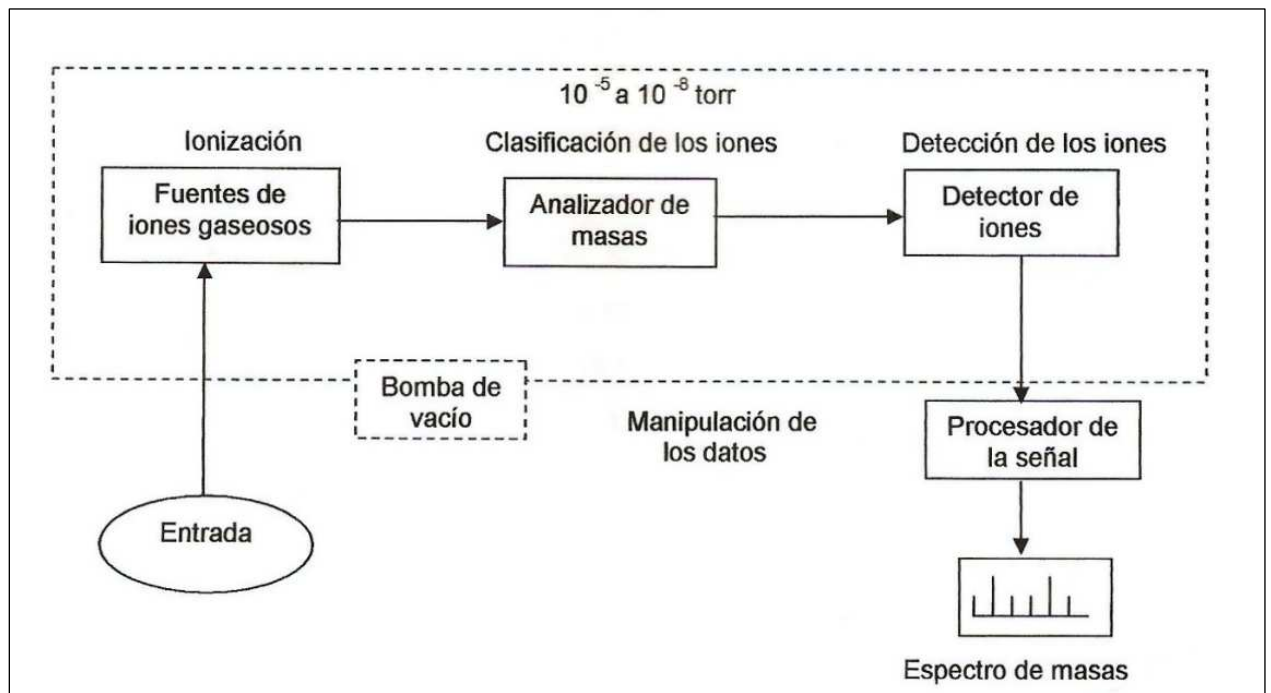


Figura 7. Diagrama del proceso de espectrometría de masas ^[23]

4. ANTECEDENTES

En el pasado, se han realizado estudios vinculados a la determinación de compuestos azufrados en combustibles por diversas técnicas que posteriormente se van a mencionar, con la finalidad de analizar el contenido de azufre en los livianos de forma cuantitativa y cualitativa, lo cual representa para la industria petrolera una solución a los problemas de refinación y a la disminución de la contaminación del medio ambiente.

A continuación se presentan algunas de las investigaciones realizadas con anterioridad en relación a la determinación de compuestos azufrados en combustibles livianos.

Martin y Grant (1965) ^[37]. 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 de tiofénicos y no tiofénicos. 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.

Benner Richard y Stedman D (1989) ^[38]. Inventaron el detector universal de quimiluminiscencia de azufre, el cual era capaz de medir compuestos de azufre reducidos- oxidados en bajo rangos de picogramos. El detector es basado en la formación de SO desde los compuestos azufrados, los cuales eran producto de la combustión en una llama reductora hidrógeno/aire. Los productos de la llama de

hidrógeno son transferidos a través de un orificio crítico dentro de un sistema de vacío y son mezclados con ozono. El estado excitado del dióxido de azufre produce una luz de emisión de una longitud de onda de 350 nm. Dicho detector presenta una respuesta lineal de sub-partes por billón de volumen de azufre (ppbv) a sub-partes por millón por volumen de azufre y tiene un límite de detección cerca de 0,13 ppbv. Por otro lado, también encontraron que la respuesta molar de azufre resultó ser idéntica en cinco compuestos de bajo peso molecular. Comprobaron que el detector no presenta interferencia con el vapor de agua o el CO₂, a diferencia del detector fotométrico de llama. Estudiaron la respuesta de dicho detector en diferentes compuestos de azufre y obtuvieron que los mismos presentaban una respuesta uniforme.

Shearer, Randall L (1992) ^[39]. Mejoraron el detector universal de quimiluminiscencia de azufre, de manera de incrementar la selectividad y mejorar la sensibilidad del mismo, con el desarrollo de un montaje de combustión externa sin llama. La modificación que realizaron en el detector fue cambiar el detector de ionización de la llama por un quemador de calentamiento, operado a baja presión y bajo las condiciones de combustible fuera de los límites de inflamabilidad del hidrógeno en aire, por lo cual el término usado para éste detector es detector selectivo de azufre sin llama. El detector exhibió mejor operabilidad, precisión e incrementó la sensibilidad en un orden de magnitud.

Quimby D., Giarrocco V. (1997) ^[40]. 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 análisis fue llevado a cabo utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado a un detector de emisión atómica HP G2350A. Utilizaron una columna capilar HP-

1MS de 30mx 0,32 mm y 1µm de espesor. 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 diferentes elementos. Además del azufre y del nitrógeno, también puede determinar otros elementos como el carbono, hidrógeno, oxígeno, plomo, magnesio y fluor.

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.

Árpád Stumpf et al. (1998) ^[41]. Desarrollaron un método de análisis detallado de identificación de compuestos azufrados, distribución de los mismos, en el rango de gasolinas como productos del petróleo (varios tipos de naftas), obtenidas de una planta de viscosidad reducida (VB) de la refinería Danube de Hungría. La separación y detección fue llevada a cabo por un cromatógrafo de gases (HP 5890 A) acoplado a un detector de emisión atómica (HP7673A).

Realizaron tratamientos químicos usando dos reacciones selectivas de manera de lograr una buena separación y obtener cromatogramas selectivos de compuestos azufrados: una de las reacciones fue la oxidación de mercaptanos con yodo (formando disulfuros) obteniéndose un cromatograma de sulfuros y tiofenos. La otra fue la oxidación de mercaptanos con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (formando

ácidos sulfónicos y sulfones), resultando en un cromatograma de tiofenos (y benzotiofenos), exclusivamente.

El límite de detección calculado para la técnica fue de $0,5 \text{ mg/dm}^3$ de azufre para un compuesto particular en las gasolinas.

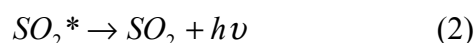
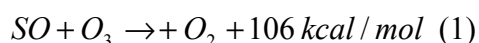
En la nafta proveniente de un FCC, encontraron que contiene principalmente CS_2 , tiofenos, benzotiofenos, metil benzotiofenos y sus isómeros de metil-benzotiofenos. Los sulfuros están presentes en muy poca cantidad, y no se pudieron determinar mercaptanos.

Encontraron que el contenido de azufre de una nafta proveniente de la destilación (straight-run) consiste mayormente de mercaptanos livianos y H_2S , e incluso están presentes en pequeñas cantidades. Los tiofenos y los isómeros de los tiofenos pueden estar presentes, dependiendo del rango de punto de ebullición, y los sulfuros no son típicos en dicha fracción.

Los procesos de coquificación y viscosidad reducida son producidos de los procesos de craqueo térmico, por lo tanto obtuvieron que las huellas dactilares de sus cromatogramas eran muy parecidas, prácticamente las mismas.

Yan, Xinwei (1999) ^[42]. Realizó el estudio de la reacción en fase gas de quimiluminiscencia de ozono inducido haciendo énfasis a sus aplicaciones en química analítica y en particular en cromatografía. Estudió los mecanismos de

reacción de dichas reacciones, clasificándolas en reacciones entre el ozono y las especies quimiluminiscentes y del $SO + O_3$, en la cual señaló que ésta rápida reacción bimolecular es mucho más exotérmica que la del nitrógeno, y estableció que la quimiluminiscencia es el resultado de las siguientes reacciones:



Describió el sistema de detección en cuanto a la instrumentación y las características. Respecto a la instrumentación señaló las partes del mismo:

La cámara de reacción de ozono: el corazón del sistema de detección, donde el ozono y las especies quimiluminiscentes se mezclan y reacciona para producir las especies metaestables de quimiluminiscencia. La emisión es detectada por un aparato sensible de fotones, usualmente un tubo fotomultiplicador. Un vacío es aplicado a la salida del puerto de la cámara de reacción para aumentar la quimiluminiscencia, porque la intensidad de la misma es inversamente proporcional a la presión de la cámara.

El aparato de conversión. Para dicho detector el aparato utilizado es un pirolizador (quemador), ó llama de hidrógeno/aire, la cual puede ser considerada como un pirolizador abierto. Para el azufre una simple combustión oxidativa no puede producir las especies quimiluminiscentes. Un paso de reducción o ambiente reductor debe ser añadido. Diferentes aparatos han sido usados para ese propósito. Una llama rica en hidrógeno fue utilizada cuando se desarrolló el SCD con llama original y el detector comercial utiliza un detector FID como su fuente de llama. Para una versión del SCD sin llama, un quemador mucho más largo fue introducido lo cual

mejoró su funcionamiento, particularmente la estabilidad; la mejora ha sido atribuida al gran volumen (por lo tanto mayor tiempo de residencia) y mayor superficie catalítica, para una combustión más completa.

En cuanto a las características del detector se encuentran: la alta sensibilidad, la alta selectividad, la linealidad y probablemente la más importante, la respuesta equimolar.

También realizó la comparación con otras técnicas como el detector fotométrico de llama (FPD), el de emisión atómica (AED), obteniéndose mejores resultados con el SCD.

Yin Changlong *et al.* (2001, 2002, 2004) ^{[43], [44], [6]}. Realizaron el estudio de la distribución de los compuestos azufrados en gasolina producida en China en tres partes.

En la primera parte desarrollaron un método para la determinación de la distribución de dichos compuestos en combustibles livianos y gasolina de craqueo de fluido catalítico (FCC) y residuo de craqueo de fluido catalítico (RFCC). El contenido de azufre total de las muestras fue medido por microcolumbimetría oxidativa (ASTM-D3120), el contenido de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos fue determinado por titulación potenciométrica. Las muestras fueron lavadas intensamente con altas concentraciones de solución acuosa de nitrato de plata, de manera de separar a los sulfuros, mercaptanos y H₂S de los disulfuros y residuos. Para la determinación de los disulfuros usaron una solución alcalina para absorber a los volátiles, de bajo peso molecular; titulando al mercaptano en la solución alcalina para obtener el

contenido de los mismos. El residuo estaba representado mayormente por compuestos tiofénicos, y para calcular su contenido restaban el contenido de azufre total con la cantidad de mercaptanos, sulfuros, disulfuros y H_2S .

En la segunda parte continuaron con el estudio de la distribución de los compuestos azufrados en naftas de FCC y RFCC, el cual mostró que el contenido de mercaptanos y disulfuros es comparativamente menor y la suma de ellos constituyen el 15% del azufre total en la nafta. Los sulfuros conforman el 25 % del azufre total y los más grandes componentes de la nafta de FCC son los tiofenos, los cuales componen cerca del 60% del azufre total. A pesar de que la distribución de los compuestos de azufre en las naftas de FCC y RFCC son similares, el contenido de tiofenos en las naftas de RFCC son 10% mayores que en las naftas de FCC.

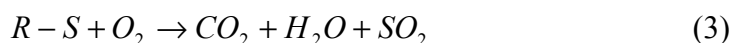
La separación e identificación de los sulfuros y tiofenos la llevaron a cabo en la tercera parte del trabajo con ayuda de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector fotométrico de llama y otro cromatógrafo de gases acoplado a un masas. Identificaron más de 20 tipos de sulfuros, incluyendo dialquilsulfuros, ciclo-sufuros y benzo ciclo sulfuros; y más de 20 tipos de tiofenos entre los cuales se encuentra el tiofeno, mono-alquiltiofenos y multi-alquiltiofenos.

Yan Xinwei (2002) ^[45]. Realizó el estudio del funcionamiento del detector de quimiluminiscencia de azufre y nitrógeno acoplado a un cromatógrafo de gas, mediante varios ejemplos de sus aplicaciones utilizando un detector comercial para ilustrar su utilidad en diversos análisis. Explicó el mecanismo y principio de operación del mismo, en el cual hace referencia que el detector de azufre y el de nitrógeno tiene mucho en común y que se puede discutir como si fueran uno solo. En cuanto al mecanismo indica que ocurren dos pasos: el primero es la conversión

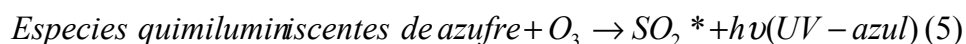
de los analitos de azufre/nitrógeno a sus respectivas especies quimiluminiscentes, y el segundo es la detección de quimiluminiscencia desde las reacciones entre el ozono y las especies quimiluminiscentes.

A continuación se presenta dicho mecanismo:

1. Conversión universal del azufre a las especies quimiluminiscentes



2. Detección de las especies quimiluminiscentes de azufre:



En cuanto a las aplicaciones del detector SCD señaló las siguientes: monitoreo del proceso de desulfuración en la refinería para la industria del petróleo y petroquímica, la distribución de los puntos de ebullición y la determinación de los compuestos azufrados en varios combustibles del petróleo por destilación simulada.

Concluye que los detectores selectivos de quimiluminiscencia de azufre y de nitrógeno son poderosas herramientas analíticas en cromatografía de gases debido a la alta selectividad y a su respuesta equimolar.

García, C. et al (2002) ^[33]. 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; y light cycle oil (LCO), producido en unidades de craqueo de fluido catalítico. Identificaron y cuantificaron dichos compuestos usando GC-SCD. Para las muestras de gas oil SR, la presencia de

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) ^[46]. Realizaron estudios mediante cromatografía bidimensional para la caracterización detallada de los productos de petróleo. Ésta técnica es 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 quimiluminiscencia 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-elución 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).

5. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio fue realizado en los Laboratorios Generales de PDVSA – INTEVEP, en el Área de Química Analítica, específicamente en el Laboratorio de Calidad de Gas.

5.1. Instrumentación:

5.1.1. Cromatógrafo de gases acoplado a un detector selectivo de azufre (GC-SCD):

Se empleó un Cromatógrafo de gases: marca Agilent Technologies modelo 6890 (ver figura 8), 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 .
- **Enfriamiento criogénico de la columna** – A objeto de proporcionar una separación completa de todos los compuestos de azufre, que se encuentran en la muestra, es necesario que la temperatura inicial de columna esté por debajo de la temperatura ambiente. Esto se logra añadiendo una fuente de gas criogénico, tal como nitrógeno líquido, controlado a través del circuito de temperatura del horno.
- **Detector** – Se utilizó un detector específico para compuestos de azufre marca Sievers modelo 350 B. 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.



Figura 8. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a un Detector de quimiluminiscencia de azufre Sievers 350 B.

- **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 2003), 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 :**

- Columna capilar de 60 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 μm (denominada DB-1 por la casa fabricante J & W scientific).
- Columna capilar de 30 m de longitud 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 1,5 μm (denominada Rtx-1 por la casa fabricante Resteck).

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

Se empleó un Cromatógrafo de gases: marca Agilent Technologies modelo 6890N acoplado a:

- **Detector selectivo de masas:** Agilent Technologies 5973, capaz de producir espectros de masas, el cual consta de una fuente de ionización de impacto de electrones de 70 eV y un analizador masico de tipo cuadrupolo de masas que posee un rango de deteccion entre 30 y 650 Daltons, (ver figura 9).
- **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.

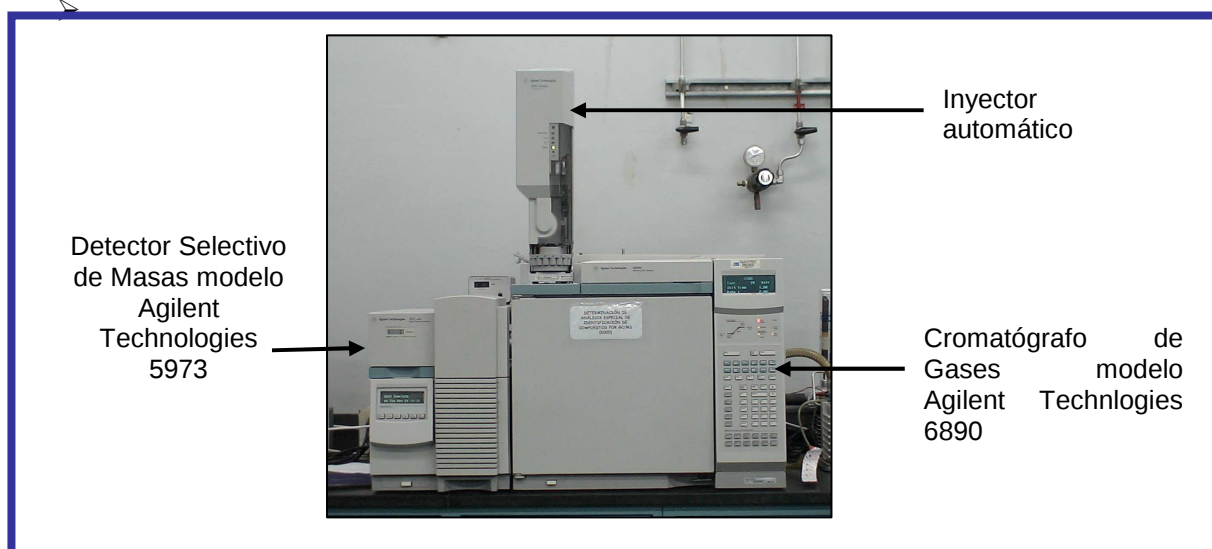


Figura 9. Cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 6890 acoplado a un Detector selectivo de masas modelo Agilent Technologies 5973.

➤ **Rotavapor :** Buchi, modelo R-210

5.2. Reactivos y materiales

- Solventes alcano: Iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) grado HPLC, Fisher.
- Hexano (C_6H_{14}) grado analítico, Fisher.
- Diclorometano (CH_2Cl_2) de grado analítico, Sigma Aldrich.
- Éter de petróleo grado analítico, Fisher.
- Tolueno ($C_6H_5CH_3$), Fisher.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 25% p/p y 50 % p/p.
- 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 $\mu g/g$ S (4 oz.).
- "CROSS CHEK" de la ASTM, gasolina 2004.
- Se utilizaron muestras de naftas livianas y pesadas, procedentes de distintos procesos de refinación (cargas ó productos).

- Gases para el pirolizador: hidrógeno y aire VOG gases, de 99,99% grado analítico
- Gas de arrastre: se utilizó hidrógeno VOG gases, 99,99% grado analítico
- Viales con tapa de 1,5 mL.
- Jeringas de 10 μ L para el inyector automático

5.3. Metodología

El estudio se inició utilizando las condiciones que establece la norma ASTM-D5623-94 (2004) ^[4] “Determinación de compuestos azufrados en líquidos livianos del petróleo por cromatografía de gases y detección selectiva de azufre”, y las condiciones de la adaptación de la misma, siendo la metodología que se lleva a cabo en PDVSA-Intevep. Las metodologías, emplean helio como gas portador, y como en el presente trabajo se utilizó el hidrógeno, se hizo necesario la adecuación de las condiciones cromatográficas, en cuanto a: columna, velocidad lineal, programación de temperatura y relación de división (split), por lo que se crearon experiencias hasta obtener resultados satisfactorios en cuanto a eficiencia, tiempo de análisis y separación de los picos cromatográficos en naftas y gasolinas.

El desarrollo de la metodología se llevó a cabo en tres pasos: i) adecuación de condiciones, ii) análisis cualitativo, iii) análisis cuantitativo

5.3.1. Adecuación de condiciones

En esta etapa se realizaron los cambios de las condiciones para el desarrollo de la metodología:

1. Cambio del gas de arrastre, de helio a hidrógeno.
2. Estudio con una columna capilar 100 % dimetil polisiloxano (60 m x 0,32 mm DI, 5 μ m de espesor)

3. Estudio con una columna capilar 100% dimetil polisiloxano (30 m x 0,32 mm ID; 1,5 μ m).
4. Optimización de los parámetros cromatográficos (velocidad lineal, flujo de la fase móvil, programación de temperatura y relación de división).

Los análisis se llevaron a cabo de la siguiente forma: se realizó la inyección en el GC-SCD repetidas veces de patrones certificados a diferentes concentraciones (5-1000 ppm de azufre), en los cuales se encuentran los compuestos tiofeno y 2-metil tiofeno disueltos en isooctano/ tolueno.

Se introdujo la muestra al sistema cromatográfico a través del puerto de inyección, los compuestos de azufre fueron detectados a medida que eluyen por la columna cromatográfica, pasando directamente al detector.

El programa de Traslación de Método “GC Method Translation Software” Versión 2.0^[32] fue utilizado para obtener una referencia sobre las condiciones iniciales para realizar las modificaciones de la metodología presente en la norma ASTM-D5623.

Se inició evaluando la columna de 60 m de longitud x 0,32 mm DI, la cual se encuentra recubierta en su interior con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano con un espesor de 5 μ m; para ello se inyectó un patrón de 75 ppm de tiofeno y 2-metil tiofeno, y se analizaron muestras de naftas, de manera de estudiar la respuesta del detector y la eficiencia de los picos cromatográficos al ir variando las condiciones cromatográficas.

Seguidamente se evaluó otra columna con las siguientes características: 100 % dimetil polisiloxano de 30 m de longitud x 0,32 mm DI, la cual se encuentra recubierta en su interior con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano con

un espesor de 1,5 μm . Se realizó el mismo estudio para encontrar las condiciones óptimas, analizando muestras de naftas, variando las condiciones cromatográficas.

Se construyeron curvas de van Deemter para encontrar la velocidad lineal óptima con las condiciones establecidas de programación de temperatura y variando la velocidad lineal de la fase móvil. El procedimiento utilizado fue el siguiente:

Se analizaron tres compuestos: tiofeno, 2-metil tiofeno y 5-metil benzotiofeno. En cada valor de velocidad lineal se realizaron 5 réplicas. Se graficó la altura de platos teóricos en función de la velocidad lineal para cada compuesto.

Una vez obtenidos los resultados se evaluó la columna que proporcionó el mejor desempeño, observándose una mayor resolución y eficiencia de los picos, seleccionando así el método cromatográfico a emplear.

5.3.2. Análisis cualitativo

Se llevó a cabo en dos etapas:

- **Identificación de los compuestos azufrados mediante patrones certificados:**

Se inyectaron patrones certificados de diferentes tipos de compuestos azufrados, por familias (sulfuros, mercaptanos/tioles, tiofenos, benzotiofenos), de manera de crear la huella cromatográfica, mediante la comparación de los tiempos de retención. Los compuestos por cada familia fueron inyectados repetidas veces, con la finalidad

de estudiar la repetibilidad de los tiempos de retención a la cual eluyen cada uno de los compuestos.

De igual forma se analizaron naftas y gasolinas, con el fin de estudiar la identificación de los compuestos de azufre obtenidos en dichas muestras, por medio de los cromatogramas resultantes.

- **Identificación de los compuestos azufrados por CG-EM:**

Aquellos compuestos de interés donde no fue posible caracterizar mediante la comparación con los tiempos de retención de los patrones certificados, fueron estudiados a través de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución.

Los análisis se realizaron, inyectando en el CG-EM muestras de naftas características que habían sido analizadas por GC-SCD, en el modo de barrido (SCAN), donde se realiza un barrido continuo de todas las relaciones masa/carga; y por monitoreo de iones seleccionados (SIM), bajo el cual se escoge el ión que debe ser monitoreado durante todo el análisis cromatográfico.

Posteriormente se hizo necesario aplicar un tratamiento químico a dichas muestras, de manera de extraer los compuestos de interés (azufrados) [6] y también se realizaron pruebas en cuanto a la optimización de dicho tratamiento.

Extracción de los compuestos azufrados:

Se tomaron 30 mL de nafta de FCC, la cual fue extraída tres veces con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25 % p/p, con una relación extrayente:muestra de 4:1. Luego, la fase acuosa fue diluida con el doble de volumen de agua, y reextraída con el mismo

volumen de éter de petróleo. El solvente orgánico fue rotaevaporado, del mismo modo que se mencionó anteriormente, El hexano fue utilizado para obtener los compuestos de azufre purificados (ver figura 10).

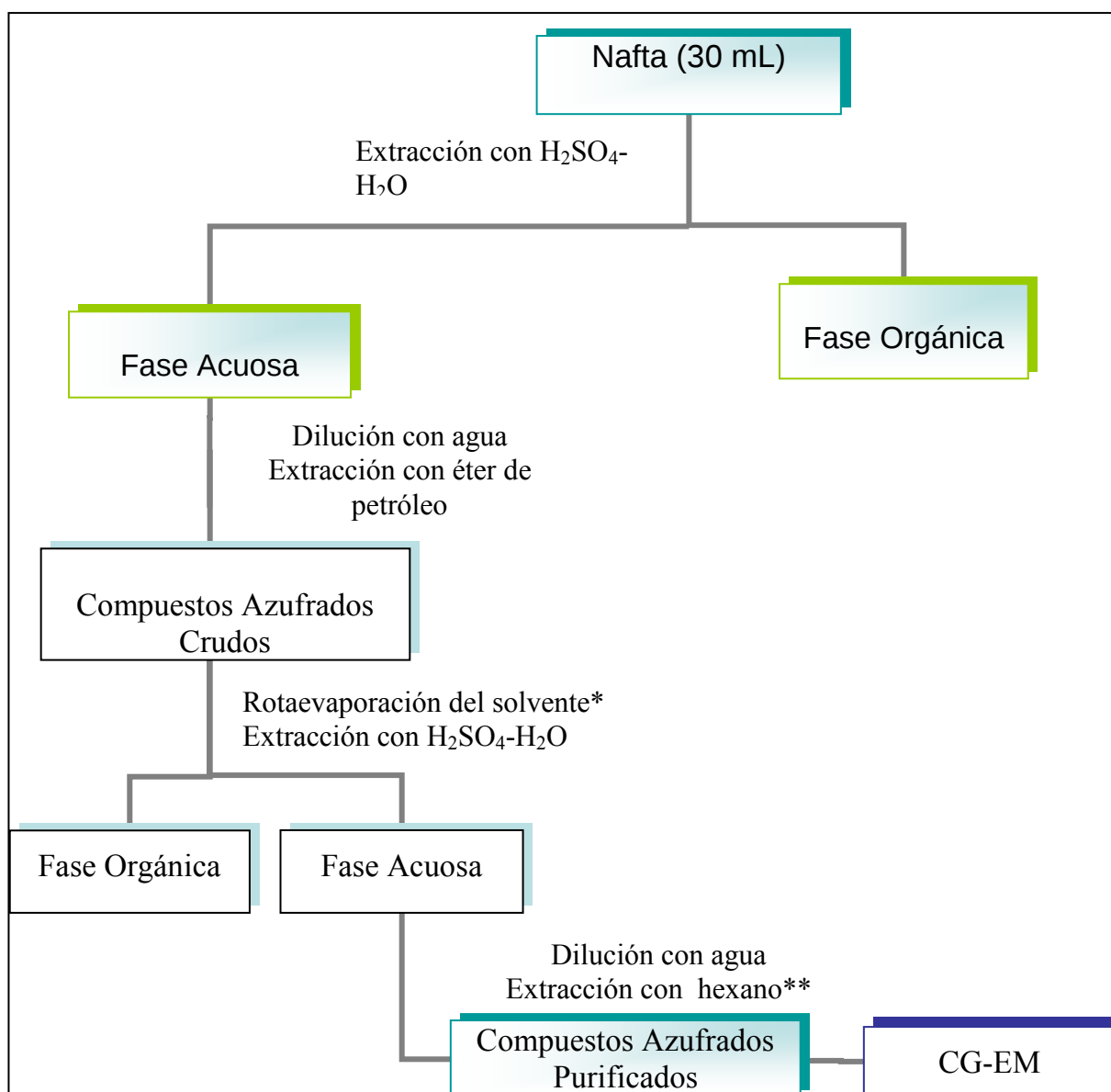


Figura 10. Diagrama de flujo de caracterización de los compuestos azufrados en una nafta FCC (*) método corto, (**) método largo.

5.3.3. Análisis Cuantitativo

5.3.3.1. Calibración con estándar externo

- Para calibrar el equipo se inyectó el patrón certificado (compuesto de azufre en una matriz representativa de la muestra a ensayar y en un nivel de concentración similar) para construir la curva de calibración del área de pico en función de la concentración de azufre ($\mu\text{g S/g}$) y determinar el factor de respuesta.
- El volumen inyectado del patrón certificado debe ser exactamente igual que el volumen inyectado de la muestra para el análisis.
- El patrón se inyectó cinco veces al comienzo de una secuencia, a fin de garantizar una señal estable del estándar, y que el factor de respuesta no presentara una variación por sobre el 10%, respecto a la concentración del patrón.

Se cuantificaron naftas y gasolinas, usando el método de estándar externo y se realizó un estudio estadístico de los resultados.

Los resultados del método desarrollado fueron comparados con otros métodos como la fluorescencia ultravioleta ^[2] y espectrometría de fluorescencia de rayos-X por onda dispersiva ^[3], de igual forma se evaluaron algunos parámetros de desempeño, como la precisión y la exactitud, de manera de determinar el alcance del método desarrollado.

Todos los datos obtenidos de la metodología fueron tabulados, para luego ser procesados en una matriz de datos y así comparar mediante tratamiento estadístico, las diferencias entre las distintas metodologías aplicadas para la determinación de compuestos azufrados en combustibles livianos.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Adecuación de condiciones

- Cambio de gas de arrastre:

Inicialmente se tomó como referencia las condiciones establecidas por la norma ASTM-D5623-94 (2004), “Determinación de compuestos azufrados en líquidos livianos del petróleo por cromatografía de gases y detección selectiva de azufre”, los cuales se especifican a continuación:

Tabla 4. Condiciones cromatográficas de la norma ASTM D-5623,94 (2004)

Columna	Silica fundida de dimensiones: 30 m x 0,32 mm, con fase estacionaria de Metil silicona (DB-1), de 4 µm de espesor de película
Gas de arrastre	Helio
TEMPERATURAS Inyector Horno cromatográfico	275 °C Temp. inicial: -10°C (3 min) Rampa (1): 10 °C/min hasta 250 °C
Relación de división	10:1

Como se observa en la figura 11 el cromatograma de una gasolina típica, publicado en la norma ASTM D-5623,94 (2004), con la identificación de 17 compuestos azufrados característicos en combustibles livianos, entre las familias se encuentran:

los tioles, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, y el difenil sulfuro. Además se obtiene un tiempo algo extenso, alrededor de 28 min para dichos compuestos identificados.

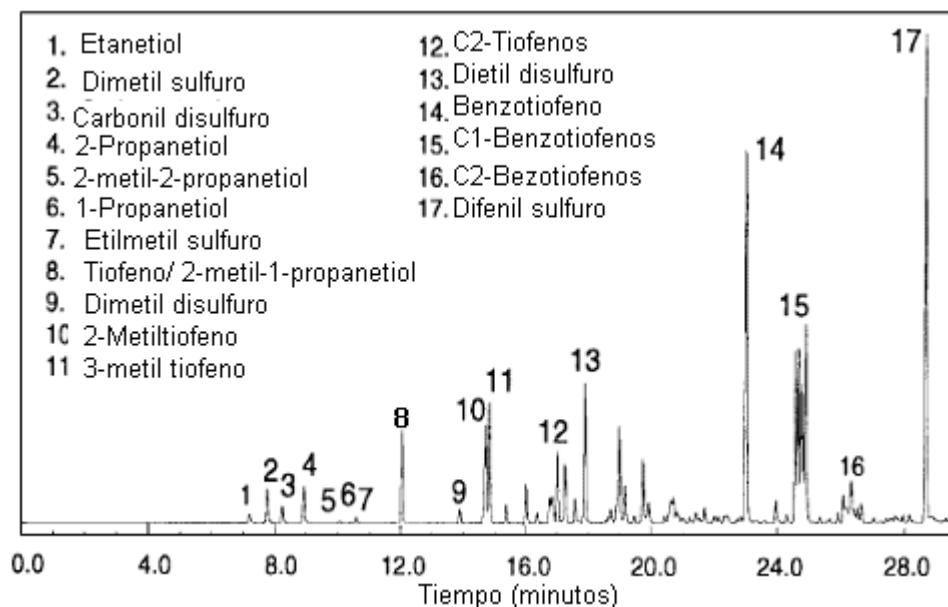


Figura 11. Cromatograma de una gasolina típica, publicado en la norma ASTM D-5623,94 (2004)

Seguidamente, se hicieron los análisis con la columna y la programación de temperatura establecidas en la norma ASTM D-5623,94 (2004) y se substituyó al helio como gas portador por hidrógeno, obteniéndose los mismos resultados del cromatograma publicado en la norma (ver figura 11), correspondiente a una muestra de gasolina (ver figura 12), sin alterar el orden de elución de los compuestos y evidenciándose la presencia de los picos correspondientes a los compuestos característicos de dicha muestra. Se identificaron los picos enumerados en el cromatograma de la figura 11, correspondientes al número 8 (tiofeno) y el número 15 (C1-benzotiofenos), los cuales son presentados en el cromatograma de la norma, delimitando la zona de interés donde se encuentra gran cantidad de compuestos azufrados (sulfuros, tiofenos, tioles), con la finalidad de realizar comparaciones, resultando en un menor tiempo de análisis y observándose picos solapados, por lo

tanto, se debe considerar la adecuación de condiciones cromatográficas para mejorar la separación y eficiencia de los mismos y de esa manera lograr identificar y cuantificar los compuestos de interés.

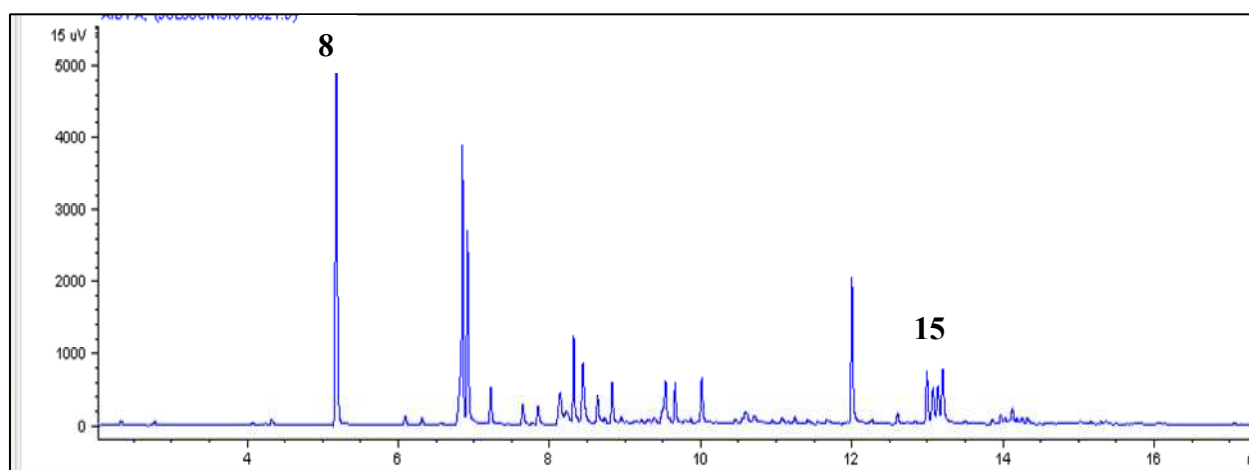


Figura 12. Cromatograma de la Gasolina A, con las condiciones que sugiere la norma ASTM D-5623, empleando hidrógeno como gas portador

En cuanto a las condiciones de la metodología que emplea PDVSA-Intevep (ver tabla 5), utilizan una columna capilar con una fase estacionaria diferente a la establecida en la norma ASTM D-5623,94 (2004), y debido a que no se disponía de la misma, no fue posible llevar a cabo el estudio, por lo que no se pudo realizar una comparación directa al cambiar el gas de arrastre.

Tabla 5. Condiciones cromatográficas de la adaptación de la norma ASTM D-5623-94 (2004)

Cromatógrafo Detector	Agilent Technologies serie 6890 SCD Sievers 355
Columna	5 % Fenil metil siloxano y 95% dimetilpolisiloxano. 30 m x 0,32mm, 0,50µm de película
Volumen de muestra	1µl (Líquido)
Gas de arrastre	HELIO
TEMPERATURAS Inyector Pirólizador Horno cromatográfico	310 °C 800 °C Temp0: -10°C (3 min) Rampa 1: 7 °C/min hasta 250 °C (8 min) Tiempo de análisis: 48,14 min
FLUJOS (ml/min) Columna	4,6
Velocidad lineal (cm/s)	55
Relación de división	100:1
Hidrógeno Aire	100 (80psi) 40 (40psi)

En la figura 13, se presenta el cromatograma de una nafta característica, obtenido por la metodología que utiliza PDVSA-Intevep, donde se observa poca separación de los picos cromatográficos en la zona que se encuentra entre los 10-16 minutos.

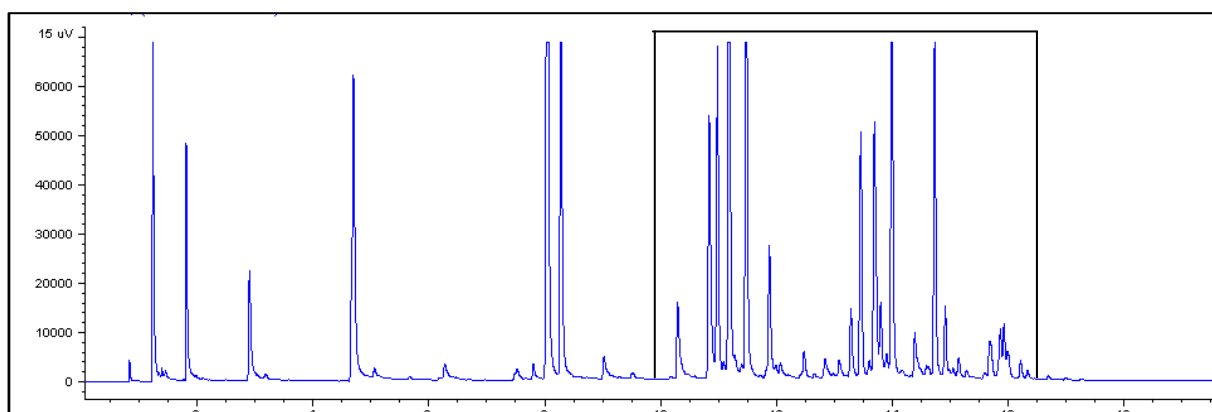


Figura 13. Cromatograma de una nafta característica, con las condiciones de la metodología que emplea PDVSA-Intevep.

Dada la necesidad de obtener una buena separación de los picos cromatográficos, al igual que la mejora en la eficiencia de los mismos, se llevó a cabo la adecuación de condiciones realizando el estudio con dos columnas de diferentes longitudes y espesores de película, donde se evaluaron diferentes condiciones (experiencias), las cuales son presentadas a continuación:

Optimización de parámetros con la columna 1 (60 m de longitud x 0,32 mm DI y 5 μ m de espesor ,100% dimetilpolisiloxano):

- Programación de temperatura y flujo de la fase móvil:

Uno de los primeros parámetros de estudio fue la programación de temperatura, se comenzó empleando las condiciones del método utilizado en la Norma ASTM D-

5623,94 (2004), para observar y comparar los resultados, donde el análisis es realizado con una rampa de temperatura y la temperatura de inicio está por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla 6. Condiciones cromatográficas de la experiencia 1

TEMPERATURAS	
Inyector	310 C
Pirolizador	800 °C
Horno cromatográfico	Temp. inicial: -10°C (3 min) Rampa (1): 10 °C/min hasta 250 °C (20 min) Tiempo de análisis: 49 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	13,40
Velocidad lineal (cm/s)	150
Relación de división	50:1
Presión en el puerto de inyección	12,40 psi

Al analizar una muestra de gasolina A, se observaron picos solapados, (ver figura 14), debido a que estas condiciones son utilizadas con el gas portador helio y en el presente trabajo se utiliza el hidrógeno, el cual posee distintas propiedades respecto al helio.

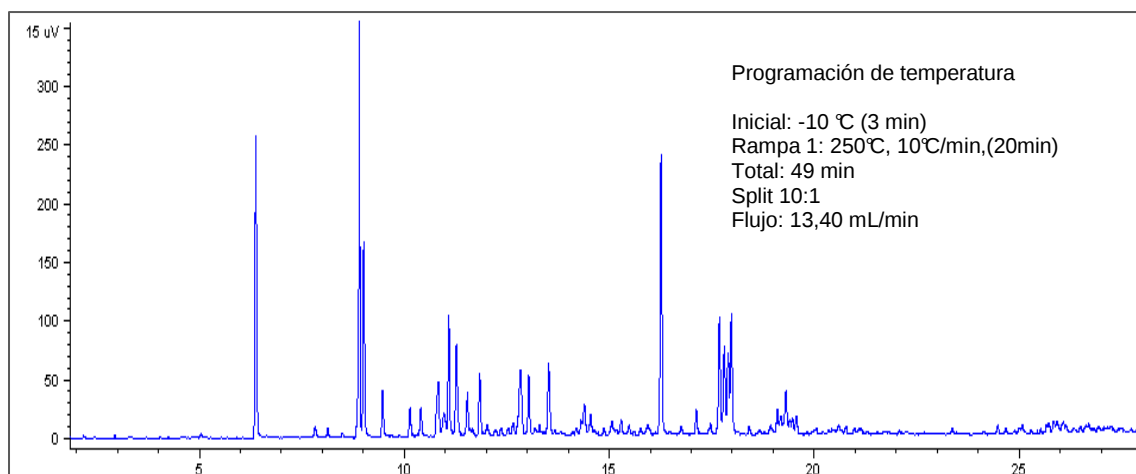


Figura 14. Cromatograma de la Gasolina A, experiencia 1

De acuerdo a los resultados obtenidos, y en vista de la longitud de columna que se empleó (60 m), se realizó el análisis sin el uso del criogénico con el objetivo de establecer la temperatura de inicio del mismo, además que la norma ASTM D-5623,94 (2004) sugiere una columna de 30 m x 0,32 mm de diámetro x 4 μm de espesor de película con el empleo de criogénico. Con una columna de mayor longitud se mejora la separación de los picos, debido a que aumenta el número de platos teóricos, lo que se atribuye a una mayor resolución.

Se tomó como referencia las condiciones establecidas en el manual Wasson-ECE Instrumentation Agilent Technologies 6890 SCD ^[1], en el cual utilizan la misma columna 1: columna capilar DB-1, de 60 m x 0,32 mm de diámetro x 5 μm de espesor y como gas de arrastre helio.

Tabla 7. Condiciones cromatográficas de la experiencia 2:

TEMPERATURAS	
Inyector	310 °C
Pirolizador	800 °C
Horno cromatográfico	Temp0: 35°C (3 min) Temp1: 7,5 °C/min hasta 170 °C (0 min) Temp2: 20 °C/min hasta 270 °C (11 min) Tiempo de análisis: 37 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	7,00
Relación de división	10:1
Velocidad Lineal (cm/s)	84
Presión en el puerto de inyección (psi)	32,41

En la nafta A, se analizaron los compuestos sulfuro de hidrógeno (H_2S) y sulfuro de carbonilo (COS), ya que los mismos suelen aparecer solapados, debido a que son compuestos volátiles y presentan propiedades físico-químicas similares.

En cuanto a los resultados, (ver figura 15) con las condiciones antes señaladas, se obtuvo la línea base estable y buena separación de los picos H_2S y COS , no obstante se observó poca separación de los últimos picos cromatográficos.

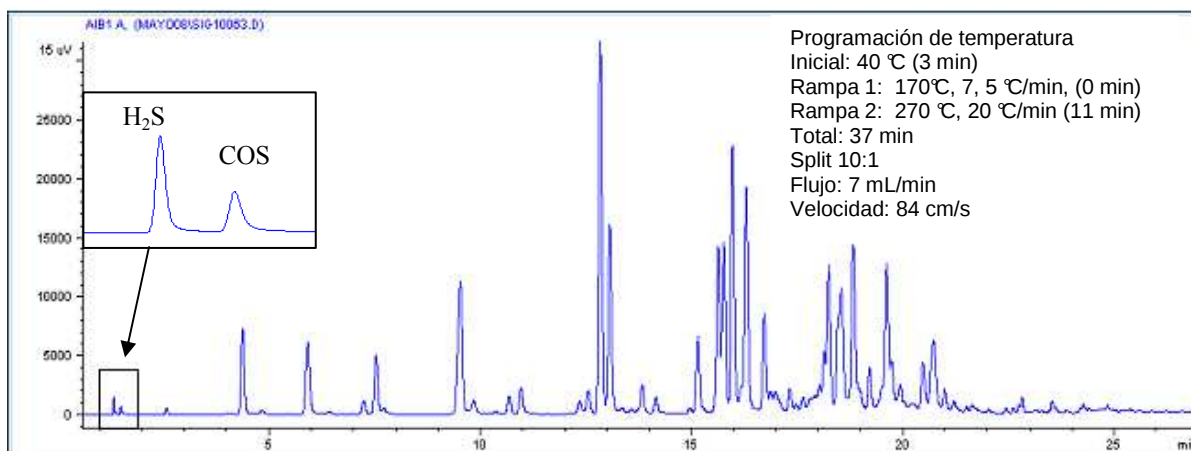


Figura 15. Cromatograma de la Nafta A, experiencia 2

Se realizaron pruebas adicionales, hasta lograr las condiciones adecuadas de programación de temperatura, tomando en cuenta los puntos de ebullición de los compuestos característicos en combustibles livianos (desde los más livianos a los más pesados), estableciendo dos rampas de temperatura, para garantizar una mejor separación y eficiencia de los mismos.

Una vez establecida la temperatura de programación, se realizaron pruebas variando el flujo de fase móvil, tomando en cuenta los rangos de velocidad lineal óptimos que establece la literatura para el hidrógeno ^[20]. Para una muestra de gasolina, se seleccionó un par crítico (picos 1 y 2), con la finalidad de estudiar su resolución y seleccionar el flujo adecuado.

Tabla 8. Programación de temperatura, de la experiencia 3:

	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo (min)	Tiempo total del análisis (min)
Inicial	40		3	34,33
Rampa 1	170	10	0	
Rampa 2	270	12	10	

En la tabla 9 y en la figura 16, se pueden observar los resultados de las resoluciones de los picos 1 y 2, obteniéndose una mayor resolución con el flujo de 2,8 mL/min y el de 4 mL/min, y la diferencia entre los mismos no resultó estadísticamente significativa. Tomando en cuenta el tiempo de análisis, se obtuvieron mejores resultados para el flujo de 4,0 mL/min, resultando un menor tiempo de análisis (experiencia 3.3), por lo que fue seleccionado dicho flujo de fase móvil.

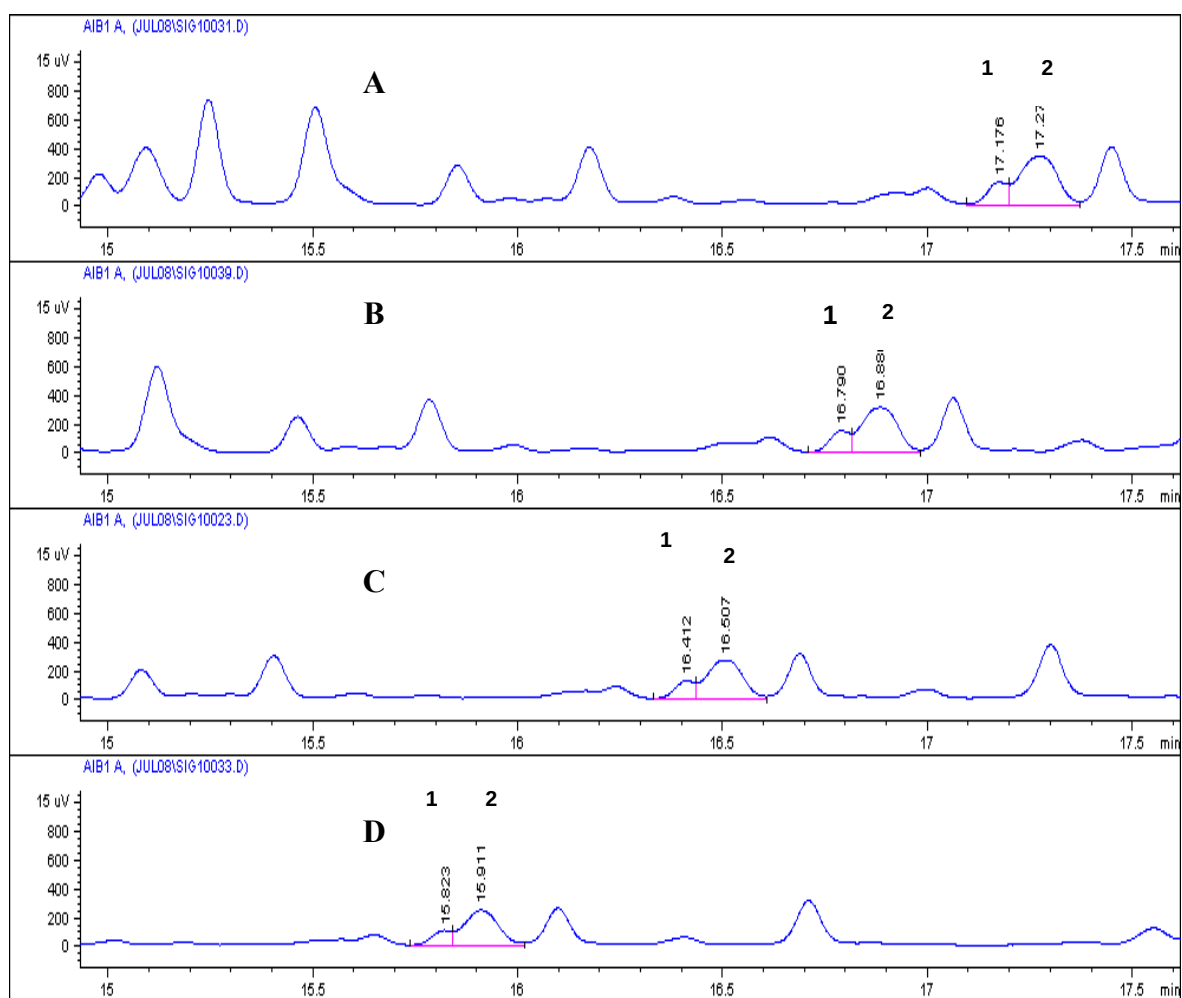


Figura 16. Cromatogramas obtenidos al estudiar las resoluciones de los picos 1 y 2 variando el flujo: **A.** 2,8 mL/min, **B.** 3,4 mL/min, **C.** 4,0 mL/min, **D.** 5,3 mL/min

Tabla 9. Resumen con los distintos flujos de fase móvil, manteniendo la programación de temperatura y la relación de separación de la experiencia 3.

Experiencia	Flujo (mL/min)	Velocidad lineal (cm/seg)	Compuestos	t _R (min)	Rs
3.1	2,8	45	1	17,17	1,24
			2	17,278	
3.2	3,4	51	1	16,79	1,17
			2	16,88	
3.3	4,0	58	1	16,41	1,27
			2	16,51	
3.4	5,3	70	1	15,82	1,15
			2	15,91	

Tabla 10. Condición cromatográfica óptima para el uso de la columna 1, 60 m de longitud x 0,32 mm DI y 5 μ m de espesor ,100% dimetilpolisiloxano, (experiencia 3.3):

TEMPERATURAS	
Inyector	310 °C
Pirólizador	800 °C
Horno cromatográfico	Temp. Inicial: 40 °C (3 min) Rampa (1): 10 °C/min hasta 170 °C (0 min) Rampa (2): 12 °C/min hasta 270 °C (10 min) Tiempo de análisis: 34,33 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	4,00
Relación de división	10:1
Velocidad lineal (cm/s)	58

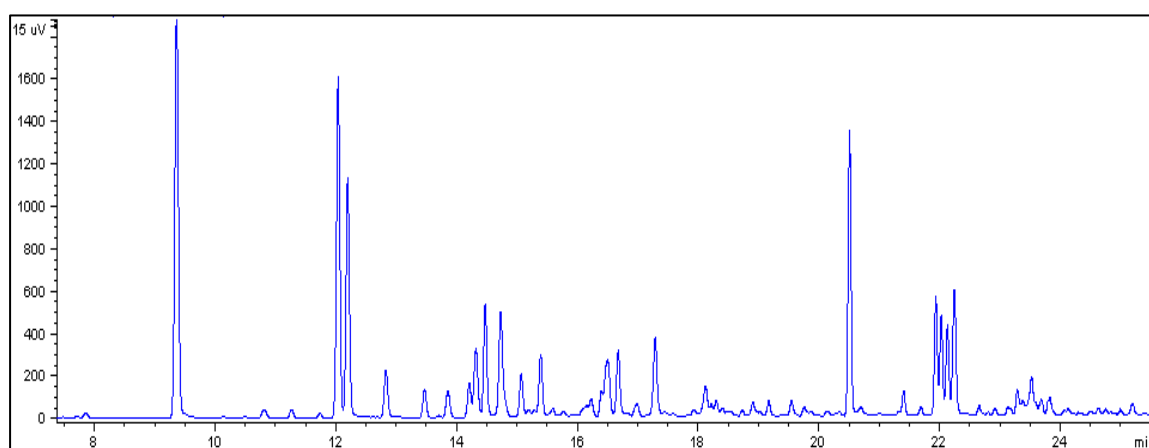


Figura 17. Cromatograma de la Gasolina A de la experiencia 3.3, columna 1 (DB-1, 60 m de longitud x 0,32 mm DI y 5 μ m de espesor).

Optimización de parámetros con la columna 2 (30 m de longitud x 0,32 mm DI y 1,5 µm de espesor, 100% dimetilpolisiloxano):

- Programación de temperatura y flujo de la fase móvil:

Se empleó como condición de partida, la reflejada en la tabla 10, y debido a que la longitud de la columna es diferente, las condiciones de presión y de velocidad lineal se modificaron de la siguiente forma:

Presión: 8,67 psi

Relación de separación: 10:1

Flujo columna constante: 4 mL/min

Velocidad lineal: 67 cm/s

En la experiencia antes mencionada, no fue posible resolver el H₂S y COS, y como consecuencia se realizó una modificación en la programación de temperatura en cuanto a la utilización de una válvula criogénica, estableciendo las siguientes condiciones:

Tabla 11. Condiciones cromatográficas de la experiencia 4

TEMPERATURAS	
Inyector	310 °C
Pirolizador	800 °C
Horno cromatográfico	Temp. inicial: -10°C (3 min) Rampa (1): 10 °C/min hasta 170 °C (0 min) Rampa (2): 12 °C/min hasta 270 °C (10 min) Tiempo de análisis: 39,33 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	4,00
Relación de división	10:1
Velocidad lineal (cm/s)	60

En la presente experiencia al analizar la muestra de gasolina A, (ver figura 18), se observa una baja resolución de los picos cromatográficos en los picos 1 y 2.

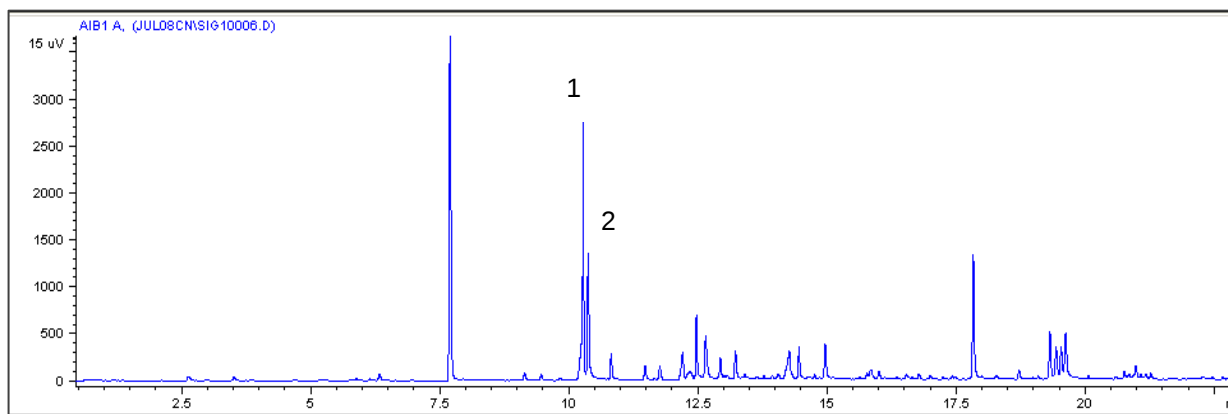


Figura 18. Cromatograma de la gasolina A, experiencia 4

Del mismo modo, se realizaron pruebas para encontrar la temperatura inicial óptima donde se lograra una separación eficiente del H_2S y del COS . Se cambió por completo el método, donde se disminuyó la temperatura inicial a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 12. Condiciones cromatográficas de la experiencia 5:

TEMPERATURAS	
Inyector	310 $^\circ\text{C}$
Pirrolizador	800 $^\circ\text{C}$
Horno cromatografico	Temp. inicial: -20°C (1 min) Rampa (1): 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 150 $^\circ\text{C}$ (2 min) Rampa (2): 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 250 $^\circ\text{C}$ (5 min) Tiempo de análisis: 34 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	3,40
Relación de división	25:1
Velocidad lineal (cm/s)	70

Una vez analizada la muestra de gasolina (ver figura 19), se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a la resolución de los compuestos de interés, adicionalmente se obtuvo un tiempo de análisis corto (aproximadamente 22 min).

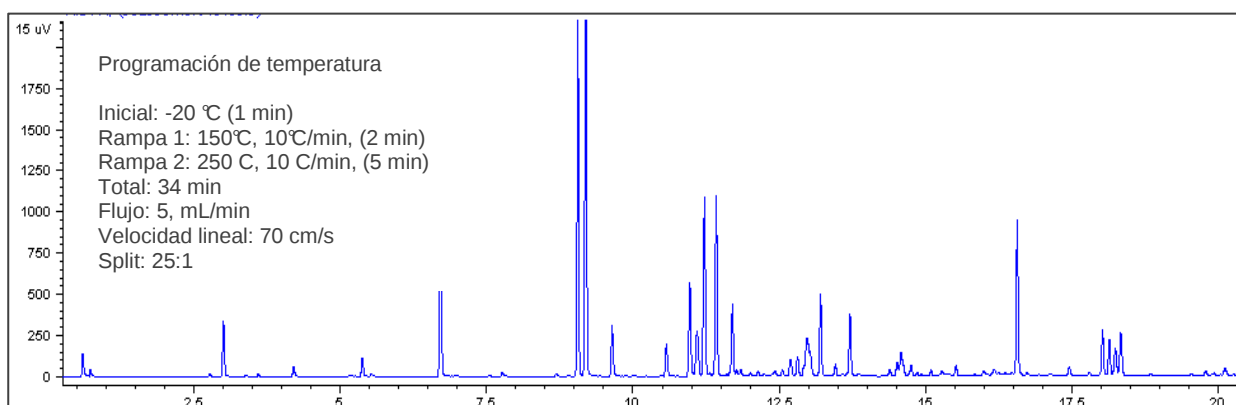


Figura 19. Cromatograma de la Gasolina A (experiencia 5)

Con las condiciones cromatográficas reflejadas en la tabla 12, se observaron resultados satisfactorios en cuanto a separación y ancho de los picos cromatográficos, por lo que fueron seleccionadas para la construcción de las curvas de van Deemter.

Para el estudio de el número de platos (N) y la altura platos teóricos (H), se emplearon los patrones de tiofeno, 2-metil tiofeno (75 ppm) y 5-metil BTF, utilizando las siguientes velocidades lineales:

Tabla 13. Velocidades lineales empleadas para la construcción de la curva de van Deemter.

Velocidad lineal (cm/s)
28,00
38,00
46,00
49,00
61,00
70,00

A continuación se presentan los gráficos obtenidos de las curvas de van-Deemter correspondientes a la altura de platos teóricos en función de la velocidad lineal de la fase móvil para los compuestos tiofeno, 2-metil tiofeno y 5-metil benzotiofeno.

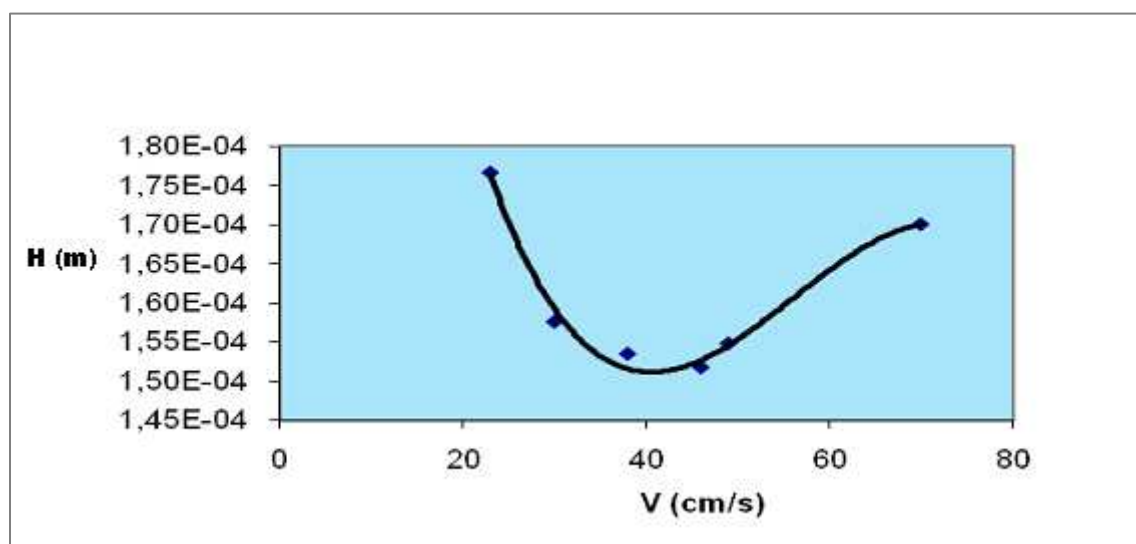


Figura 20. Curva de van-Deemter para el tiofeno, en función de la velocidad lineal

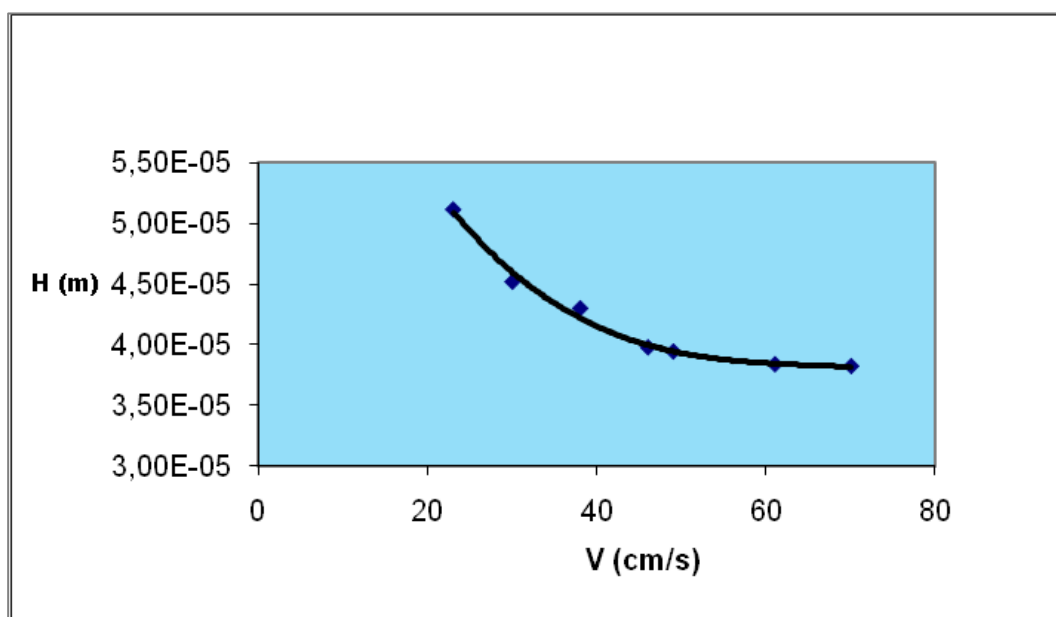


Figura 21. Curva de van Deemter para el 2-Metil Tiofeno, en función de la velocidad lineal

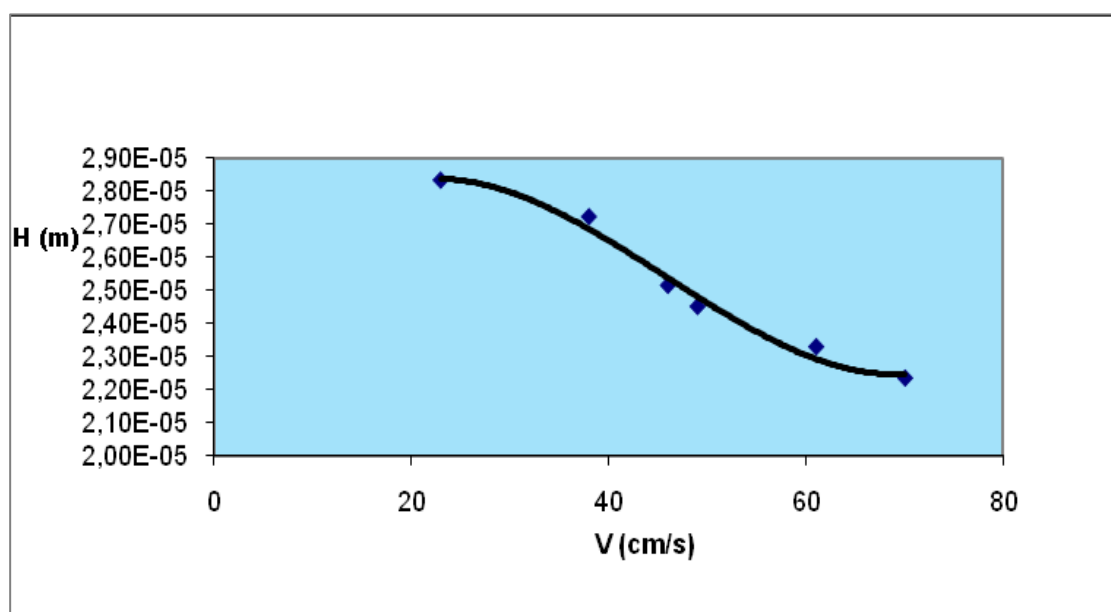


Figura 22. Curva de van-Deemter para el 5-metil benzotiofeno, en función de la velocidad lineal.

Las curvas de van Deemter se ven afectadas por la naturaleza fisicoquímica de cada compuesto en estudio, debido a que las variables: coeficiente longitudinal (B) y el coeficiente de transferencia de masa (C) de la ecuación de van Deemter son distintas para cada componente eluido, ya que para una serie de condiciones específicas, la altura de platos teóricos (H) se calcula a partir de las propiedades de cada compuesto, y entre las condiciones que las afectan se incluyen la identidad del compuesto, el flujo de la fase móvil y la temperatura.

Para el caso del tiofeno (figura 20), se obtuvo que el rango de velocidad lineal entre 30 - 45 cm/s; mientras que para el 2-metil tiofeno (figura 22) y 5-metil benzotiofeno (figura 23) se encuentran los valores óptimos de velocidad de la fase móvil en el rango de 60-65 cm/s en adelante para la velocidad lineal, resultando una mayor eficiencia en la separación.

En base a la información proporcionada por las curvas de van Deemter para los compuestos antes mencionados, y luego de realizar los análisis con naftas y gasolinas, se obtuvieron mejores resultados con una velocidad lineal de 72 cm/s, correspondiente a un flujo de 5 mL/min, por lo que fueron seleccionados como valores óptimos de dicha experiencia.

De igual modo se continuaron realizando pruebas con la programación de temperatura, para establecer la temperatura inicial y las rampas de calentamiento.

Tabla 14. Condiciones cromatográficas de la experiencia 6:

TEMPERATURAS	
Inyector	310 °C
Pirolizador	800 °C
Horno cromatografico	Temp0: -10°C (1 min) Temp1: 7 °C/min hasta 150 °C (2 min) Temp1: 12 °C/min hasta 250 °C (3 min) Tiempo de análisis: 37 min
FLUJOS (mL/min)	
Columna	5,00
Relación de división	50:1
Velocidad lineal (cm/s)	72

Con las condiciones obtenidas en la tabla 14, se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto a separación y eficiencia de los picos cromatográficos, por lo que los mismos fueron comparados con los adquiridos con las condiciones cromatográficas resultantes en la columna de 60 m.

Se hizo un estudio de los cromatogramas donde se obtuvieron los compuestos H₂S (1) y COS (2), para comparar la separación y ancho de pico de los mismos, (ver figura 23) con ambas columnas, resultando mayor separación con la columna de 60 m, aunque los picos se observan mejor en la columna de 30 m, además que los tiempos de retención de los picos cromatográficos son menores.

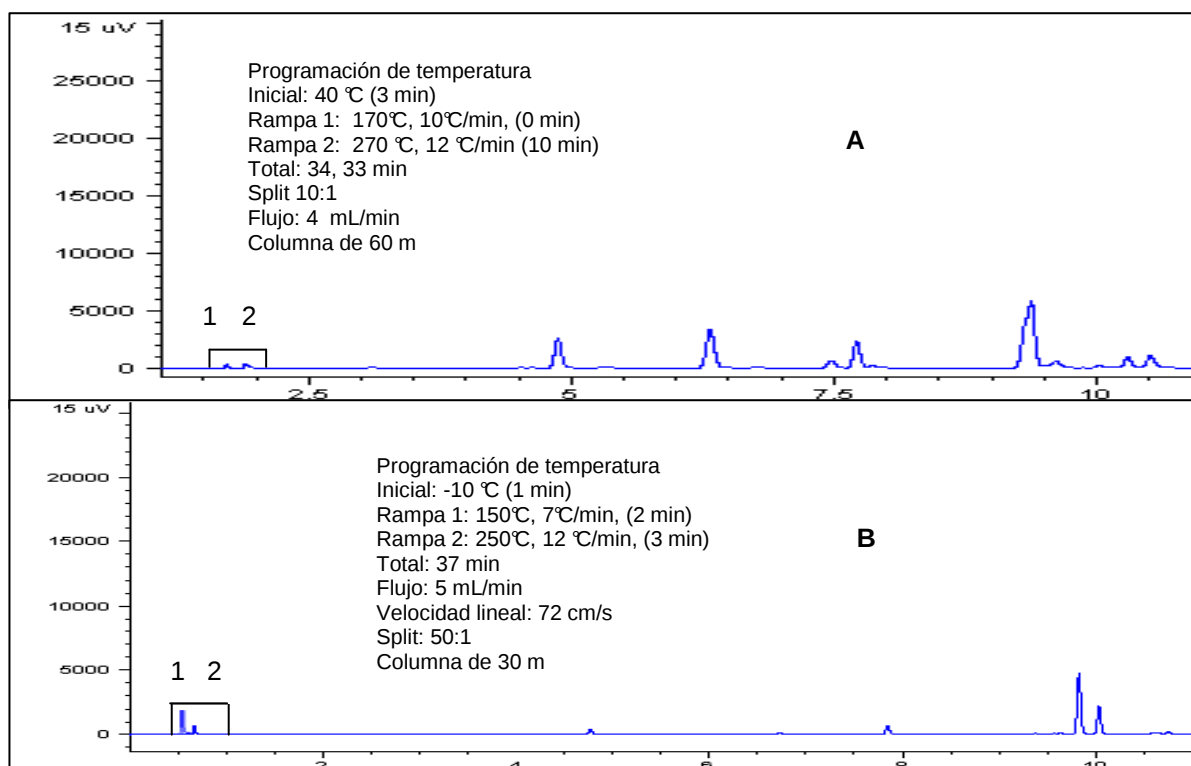


Figura 23. Cromatogramas obtenidos para los compuestos H_2S (1) Y COS (2), comparados con: **A.** Columna capilar DB-1, de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 μm . **B.** Columna capilar DB-1, de 30 m de longitud x 0,32 mm DI x 1,5 μm .

De igual forma, se analizaron los cromatogramas obtenidos con la nafta A (ver figura 24), donde se amplió una sección del mismo para evidenciar la mejora en la separación y eficiencia de los compuestos de interés en la columna de 30 m, y donde se aprecia la disminución de los tiempos de retención.

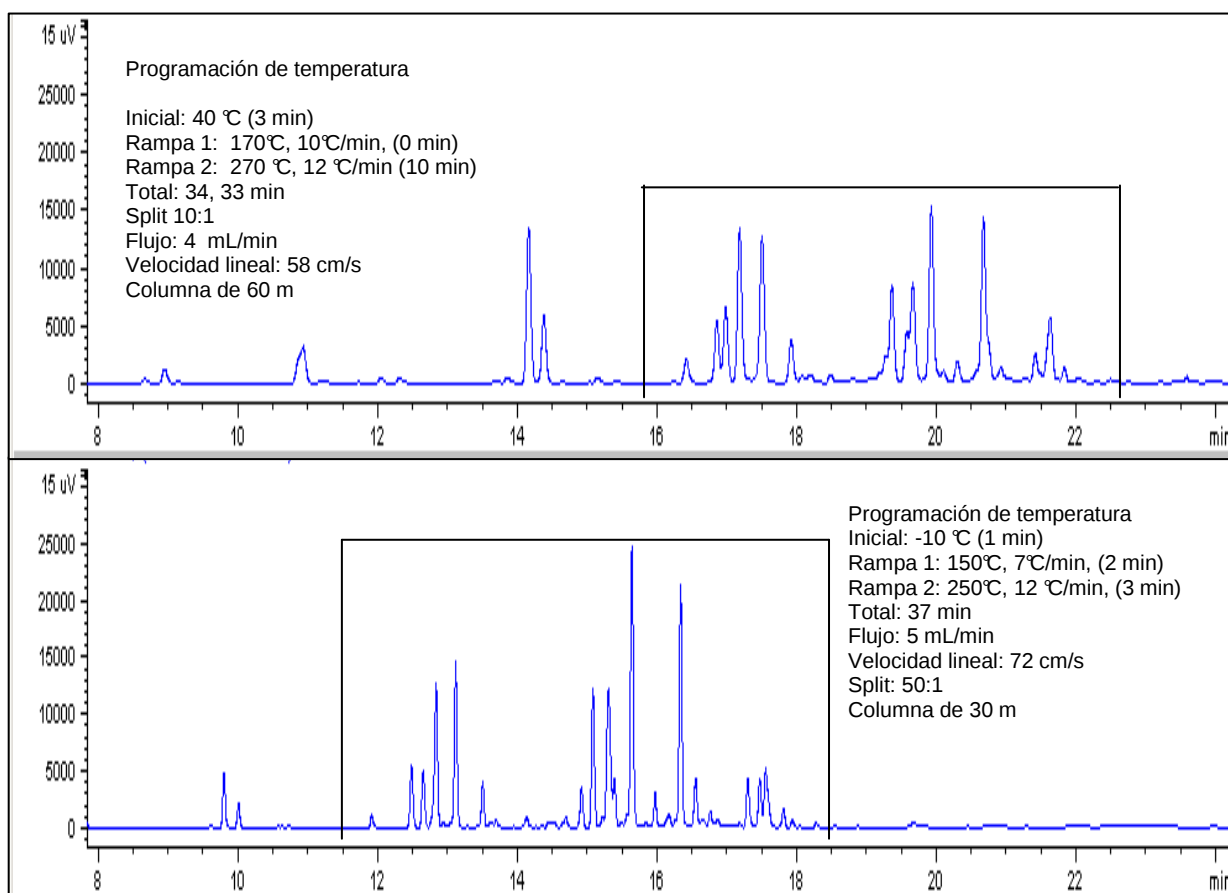


Figura 24. Cromatogramas obtenidos para la nafta A, comparados con: **(A)** Columna capilar DB-1 de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 μ m. **(B)** Columna capilar DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 mm DI y 1,5 μ m.

Posteriormente se realizó la comparación de los resultados obtenidos con la metodología empleada en PDVSA-Intevep. En los resultados obtenidos con las dos columnas (ver figura 25), se observa una mayor separación y menor ancho de banda de los picos cromatográficos, obteniéndose así una mejor eficiencia de los mismos con la columna de 30m, por lo cual fue seleccionado como método de trabajo.

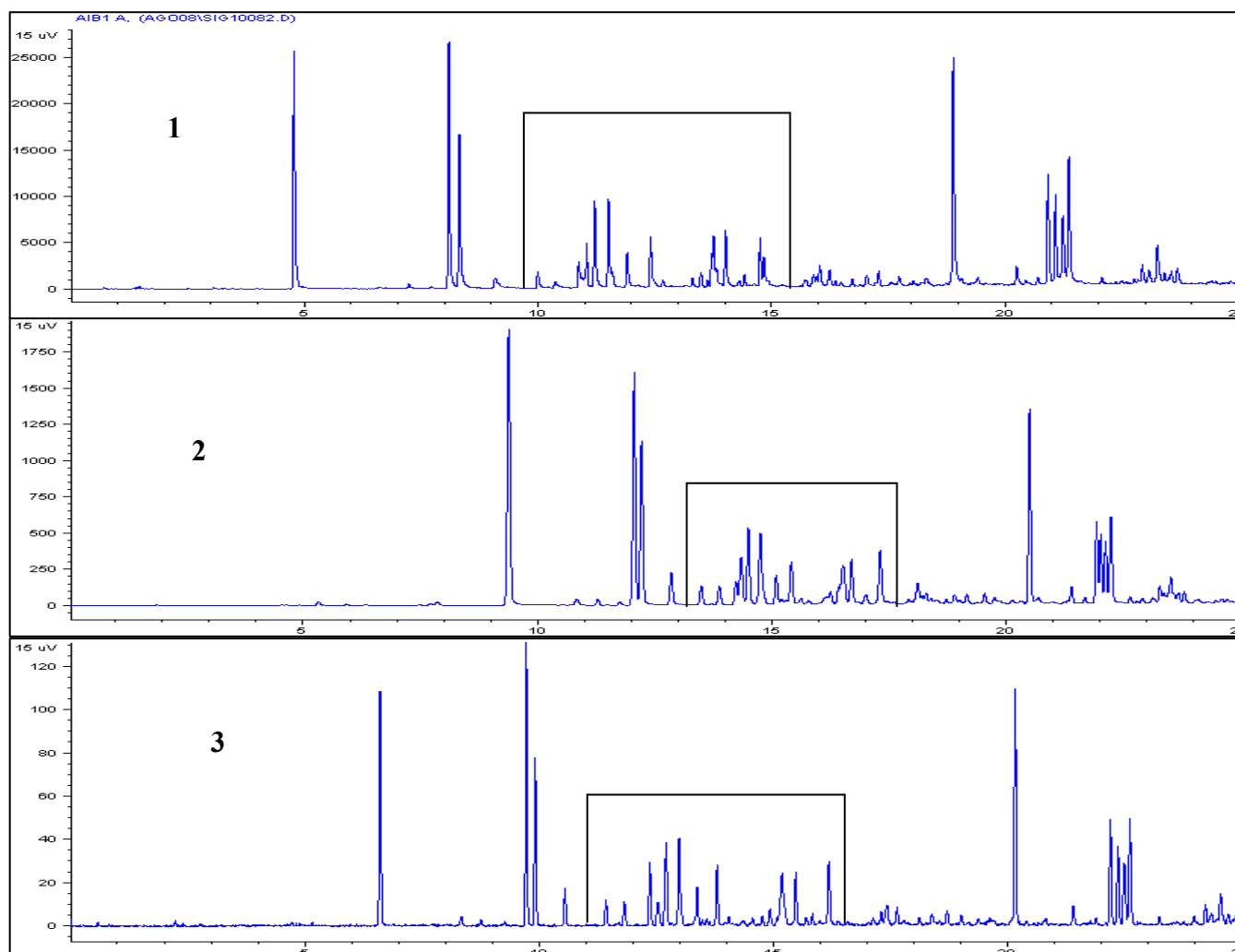


Figura 25. Cromatograma de la gasolina A. **(1)** Experiencia con la metodología que utiliza PDVSA-Intevep, columna HP-5 de 30 m de longitud x 0,32 mm DI x 0,5 μm **(2)** Experiencia con una columna DB-1 de 60 m de longitud x 0,32 mm DI x 5 μm **(3)** Experiencia con una columna DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 mm DI x 1,5 μm .

Comparación de las experiencias establecidas con la columna de 30 m (experiencia 3.3) y la columna de 60 m (experiencia 6).

Las columnas empleadas sólo difieren en la longitud y el espesor de película.

La diferencia en cuanto a la longitud fue del doble la una de la otra, por lo que los flujos óptimos obtenidos para ambos casos resultaron parecidos, además, al poseer el mismo diámetro, resulta más favorable la columna que presenta menor longitud porque provee el número suficiente de platos teóricos para producir una resolución aceptable de todos los pares críticos. El número de platos teóricos, N , es proporcional a la longitud, y la resolución es proporcional a la $\sqrt{N}$, por lo tanto, en este caso que la longitud es el doble, incrementa la resolución en 1,41 veces ($\sqrt{2}$), lo que no es muy significativo.

La columna de 30 m presenta menor espesor de película que la de 60 m, y las columnas estrechas proporcionan la resolución más alta que las columnas más anchas, pero requiere que la presión a la que opera sea superior y tiene menos capacidad de la muestra. Además un espesor de película mayor, como el que posee la columna de 60 m, es típicamente utilizado para compuestos volátiles, que normalmente requieren el uso de criogénico, y con dicho espesor, se pueden utilizar temperaturas por encima de los 30° C, que fue lo que se evidenció en las experiencias con dicha columna; aunque una de las desventajas de un espesor de película mayor es que tiende a incrementar el sangrado de la columna, debido a que suelen retener más los compuestos. Los espesores más delgados son usados típicamente para compuestos que poseen mayores puntos de ebullición o mayor peso molecular, y cabe recalcar que en las muestras bajo estudio hay una gran cantidad de compuestos azufrados, y en general se analizan los livianos, pero también hay presencia de compuestos de azufre de mayor peso molecular.

- **Relación de división (split):**

La relación de división resultó distinta para cada columna. En la columna de 60 m se empleó una menor relación (10:1), debido a que posee mayor capacidad para que ingrese más cantidad de muestra por su longitud.

Para la columna de 30 m se aumentó la relación de división debido a que con la relación de división 10:1 se generó una sobrecarga de la muestra, evidenciándose al analizar un patrón de 75 ppm (tiofeno y 2-metil tiofeno), donde el pico correspondiente al 2-metil tiofeno presentó asimetría de pico, debido a una sobrecarga de la muestra (ver figura 26), por lo tanto se realizaron pruebas al variar el mismo, entre 10:1, 25:1 y 50:1; obteniéndose mejores resultados con la relación de división de 50:1, por lo que fue seleccionada para la columna de 30 m.

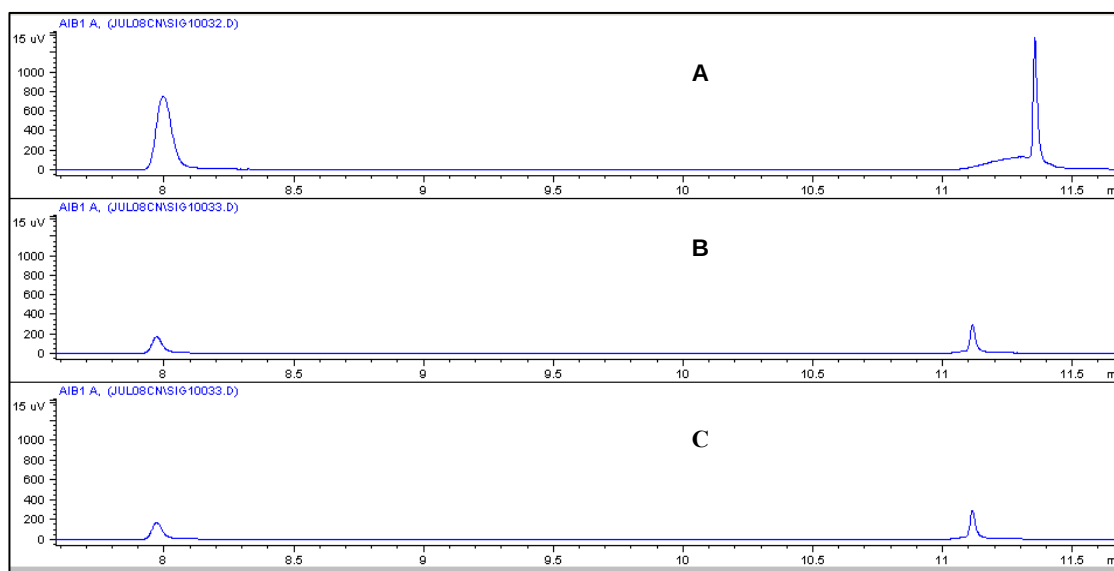


Figura 26. Estudio de relación de división con el patrón 75 ppm (tiofeno y 2-metil tiofeno), con una columna DB-1 de 30 m de longitud x 0,32 DI x 1,5 μ m de espesor (A) 10:1, (B) 25:1 y (C) 50:1

Con la columna, flujo de fase móvil y la relación de división establecida, se obtuvo la condición óptima de separación de los compuestos de interés para el método desarrollado, como se puede apreciar en la tabla 15.

Tabla15. Condición cromatográfica del método desarrollado

Cromatógrafo	Agilent technologies serie 6890
Detector	SCD sievers 350B
Columna	100% dimetilpolisiloxano. 30 m x 0,32 mm x 1,5µm
Volumen de muestra	1µl (liquido)
Gas de arrastre	Hidrógeno
TEMPERATURAS	
Inyector	310 °C
Pirrolizador	800 °C
Horno cromatográfico	Temp. inicial: -10°C (1 min) Rampa 1: 7 °C/min hasta 150 °C (2 min) Rampa 2: 12 °C/min hasta 250 °C (3 min) Tiempo de análisis: 37 min
FLUJOS (ml/min)	
Columna	5,00
Relación de división	50:1
Velocidad lineal (cm/s)	72
Presión en el puerto de inyección (psi)	8,45

6.2. Análisis cualitativo

6.2.1. Identificación de los compuestos azufrados mediante patrones certificados

Luego de encontrar la condición cromatográfica óptima, se procedió a crear la tabla de calibración por familias de los compuestos azufrados.

En la tabla 16, se puede observar una representación de la repetibilidad del tiempo de retención, de algunos compuestos por familia, expresados en términos del coeficiente de variación, resultando bajos valores, lo que indica que dicho método presenta una precisión aceptable.

Tabla 16. Repetibilidad del tiempo de retención de algunos compuestos azufrados

Compuesto	t_R (min)	CV (%)
Dimetil disulfuro	8,87	0,012
n-butil sulfuro	18,19	0,025
Iso-propil mercaptano	3,68	0,051
n-heptil mercaptano	16,69	0.236
Tetrahidrotiofeno	10,63	0,009
2,3,5-trimetil tiofeno	15,65	0,008
Benzotiofeno	20,32	0,196
3,5-dimetil benzotiofeno	25,03	0,014
1-metil dibenzotiofeno	31,99	0,009
4-etil dibenzotiofeno	32,70	0,009

Igualmente se procedió a analizar una muestra de gasolina A, por ambas metodologías (metodología utilizada en PDVSA-INTEVEP y metodología desarrollada). Con la metodología desarrollada se lograron identificar 81

compuestos, mientras que con la metodología que utiliza PDVSA-Intevep sólo se identifican 66. Esto se debe a la mejora obtenida en la resolución y eficiencia de los compuestos eluidos, incrementándose el número de compuestos identificados, al incluir los compuestos de la familia de los tiofenos y benzotiofenos mediante el uso de patrones certificados, como se puede observar en las figuras 27 y 28.

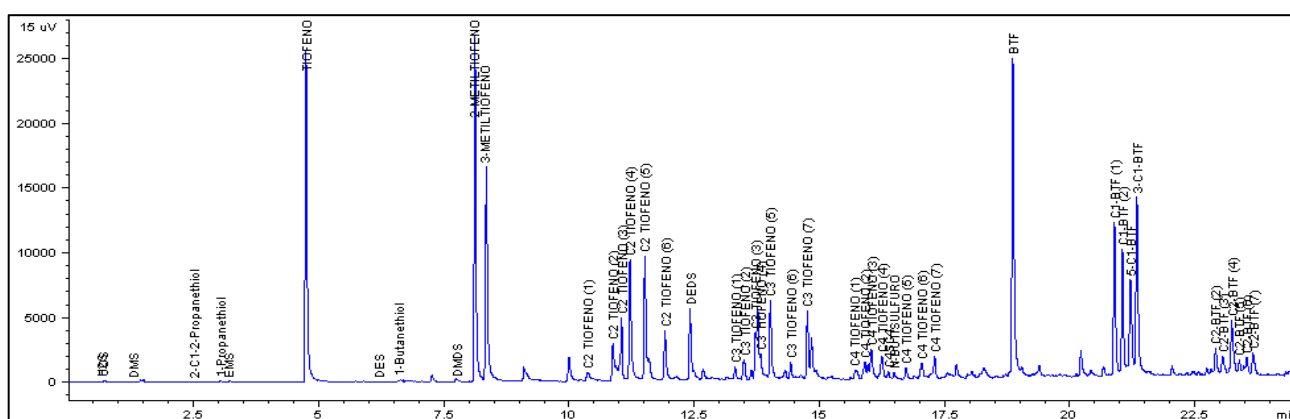


Figura 27. Cromatograma de la gasolina A con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio).

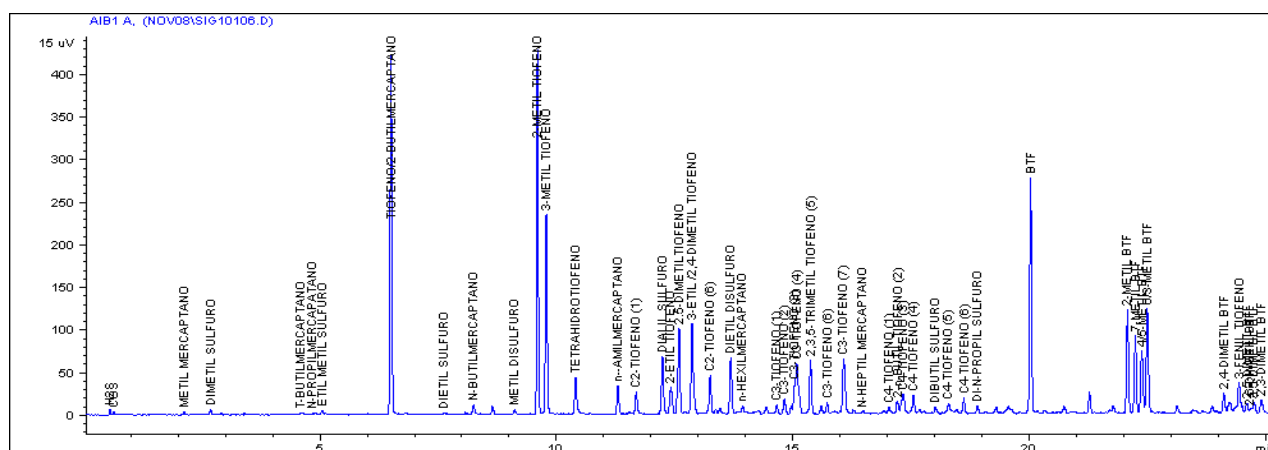


Figura 28. Cromatograma de la gasolina A con el método desarrollado

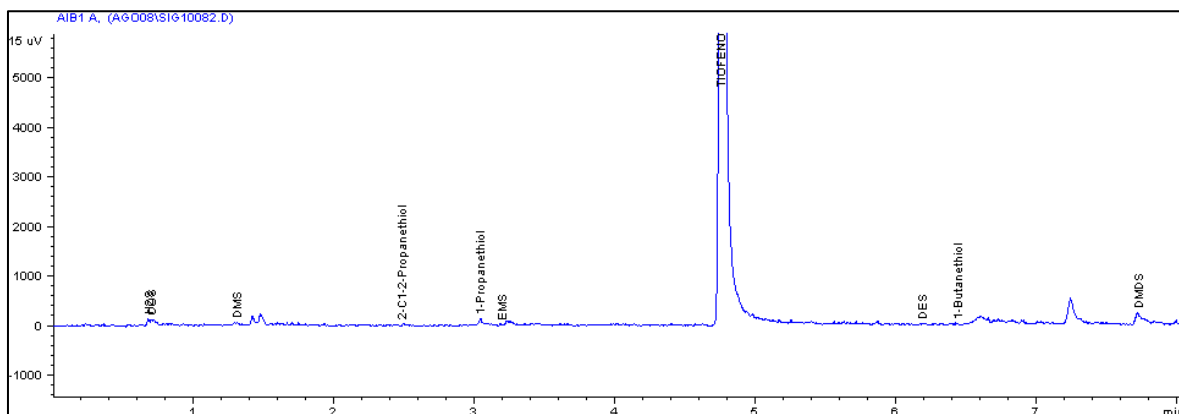


Figura 29. Cromatogramas de la gasolina A, sulfuros, disulfuros, mercaptanos con el método utilizado en PDVSA-Intevep (helio).

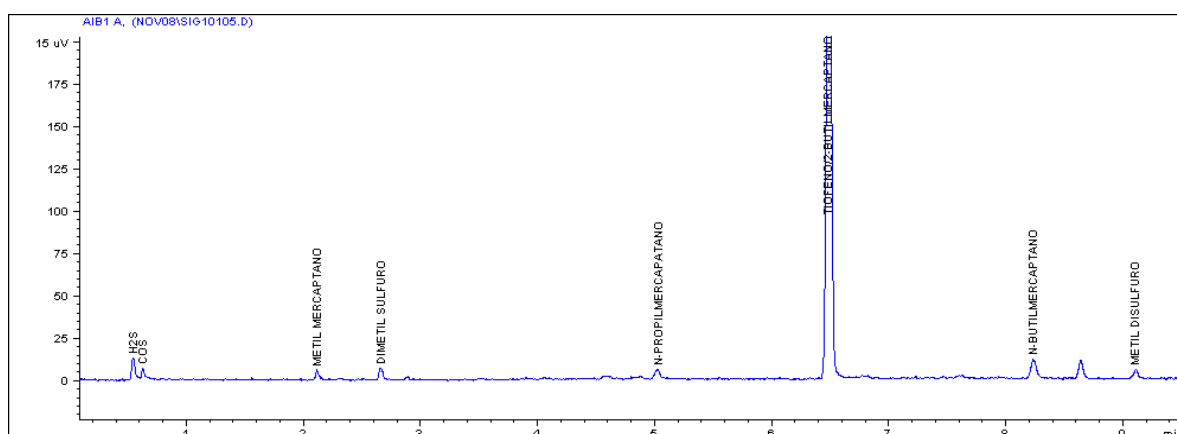


Figura 30. Cromatograma de la gasolina A, sulfuros, disulfuros y mercaptanos con el método optimizado (hidrógeno) .

Si comparamos las figuras 31 y 32 podemos observar que en la última se obtiene de manera más detallada los picos atribuidos a las familias de los sulfuros, mercaptanos, tiofenos y benzotiofenos; mientras que en la figura 34, algunos picos no se logran identificar, este hecho se atribuye a la mejora en la resolución y eficiencia obtenida en el método desarrollado.

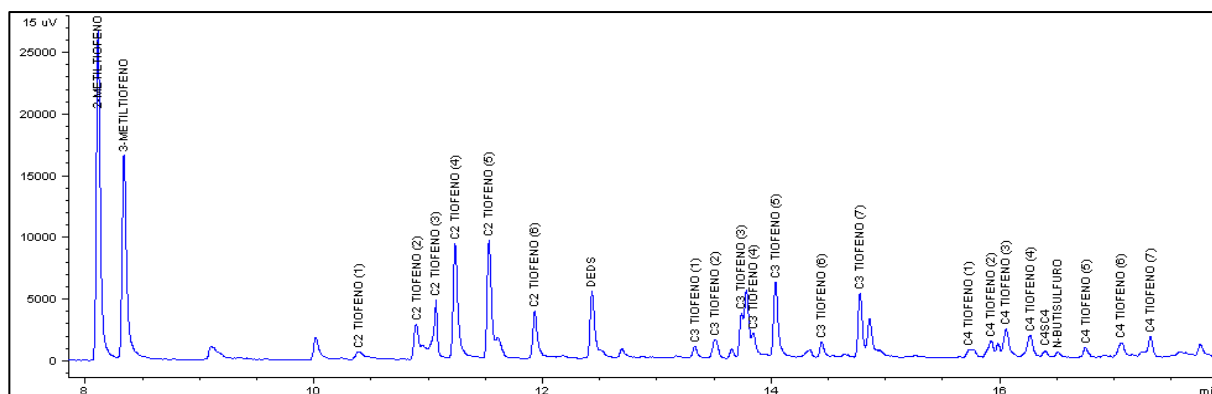


Figura 31. Cromatograma de la gasolina A, tiofenos, sulfuros con el método utilizado en PDVSA-INTEVEP (helio).

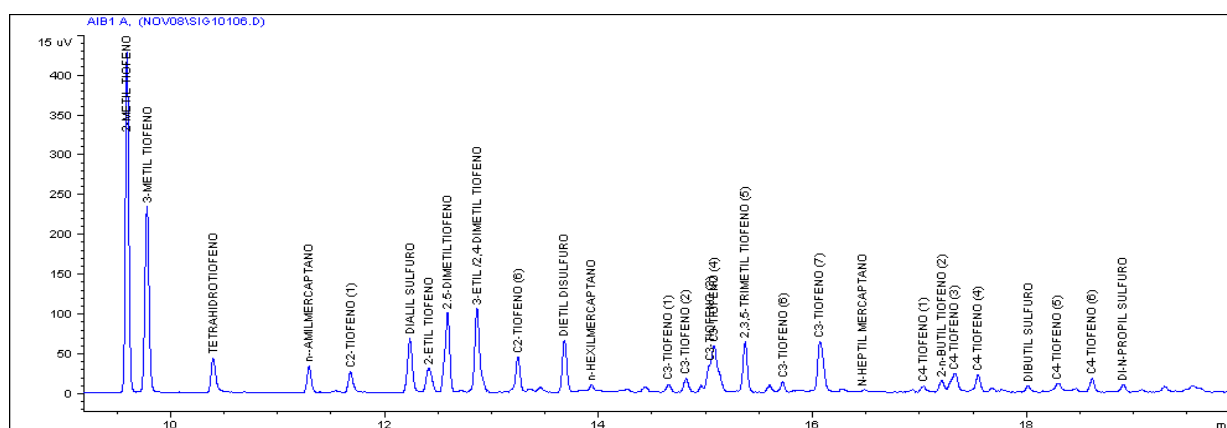


Figura 32. Cromatograma de la gasolina A, tiofenos, mercaptanos, sulfuros con el método optimizado (hidrógeno).

Se logró identificar los compuestos pertenecientes a las familias C1-BTF y en cuanto a los C2-BTF no se identificaron todos, ya que no se tenían todos los patrones, como se observa en la figura 34. En la figuras 33, en el método de azufre discriminado con helio realizan la identificación por familias, y en el método desarrollado se lleva a cabo de manera individual.

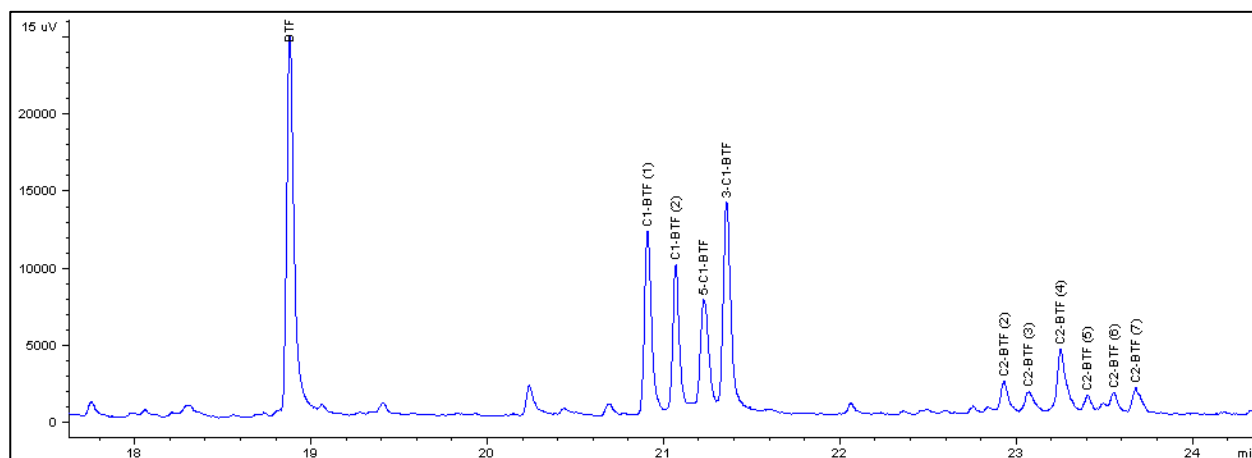


Figura 33. Cromatograma de la gasolina A, Benzotiofenos (BTF) con el método utilizado en PDVSA-INTEVEP (helio).

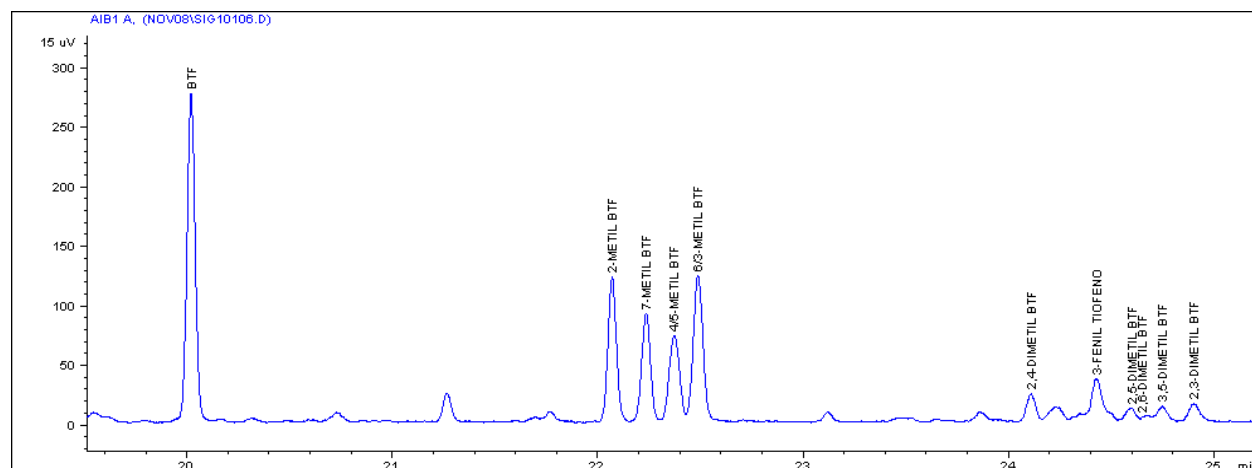


Figura 34. Cromatograma de la gasolina A, Benzotiofenos (BTF) con el método optimizado (hidrógeno).

6.2.2. Identificación de los compuestos de interés por CG-EM:

Debido a la dificultad de disponer de patrones certificados de la totalidad de los compuestos presentes en muestras de combustibles livianos, se hizo necesario variar la estrategia de identificación de los compuestos azufrados utilizando la

técnica de cromatografía de gases acoplada a un detector de masas. Para ello se procedió de la siguiente manera:

Las condiciones finales de la metodología cromatográfica desarrollada para la determinación de compuestos azufrados en combustibles livianos fueron llevadas al CG-EM, siendo necesaria la disminución del flujo de la fase móvil, de 5 mL/min a 3,6 mL/min, ya que este tipo de detector no puede operar con flujos muy altos (mayores a 4 mL/min), por lo que conllevaría a una ionización incompleta de la muestra, ya que el tiempo de permanencia de una molécula en particular en la fuente de ionización sería menor al tiempo necesario para que la misma sea ionizada. Por otro lado, al utilizar la modalidad SCAN hay una limitante en la velocidad a la cual los iones deben pasar a través del cuadrupolo para evitar pérdida de información.

Se realizó una búsqueda de los posibles compuestos azufrados de interés que pudieran estar contenidos en los combustibles livianos (naftas, gasolinas), de manera de utilizar la selección de iones (modo SIM), y realizar la identificación.

En las pruebas realizadas en una nafta de FCC, con el CG-EM en modo SCAN, se obtuvo una gran cantidad de picos correspondientes a los hidrocarburos (tanto alifáticos como aromáticos) y olefinas presentes en la matriz de la muestra, lo que hizo imposible la detección de los compuestos azufrados minoritarios, razón por la cual fue necesario realizar un tratamiento químico a la muestra para extraer los compuestos azufrados.

La extracción de los compuestos azufrados (ver figura 10) ^[6], se hizo empleando una mezcla ácido sulfúrico-agua. Se emplearon relaciones de mezclas:

Método A: se utilizó una concentración de 25% p/p de H_2SO_4

Posteriormente se realizaron los análisis de dichos extractos por CG-EM, modo SCAN, con el fin de corroborar la disminución de los hidrocarburos presentes en la matriz de la muestra original (ver figura 36).

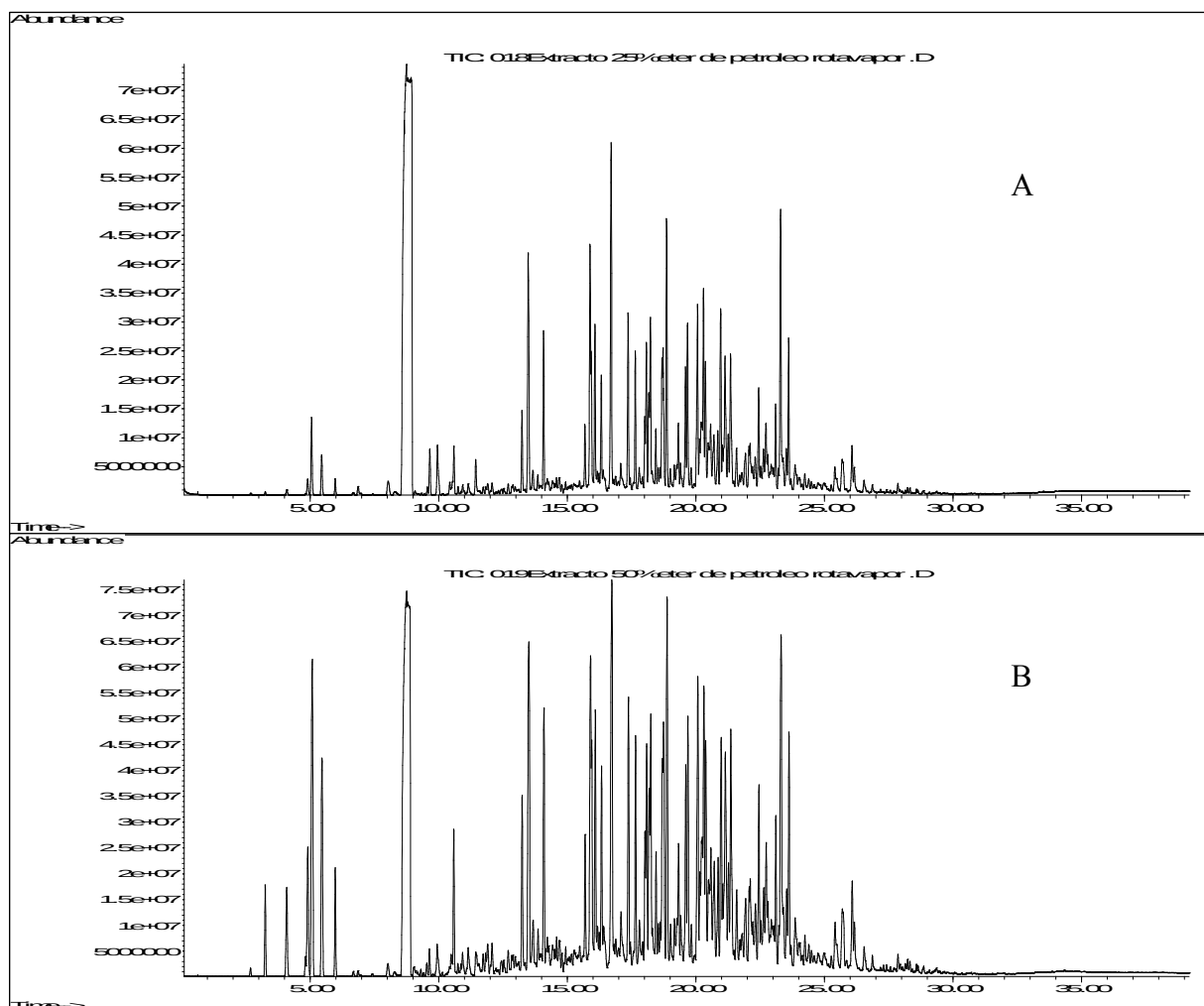


Figura 36. Cromatogramas obtenidos al realizar el análisis por el CG-EM, de un extracto de 25 % p/p de H_2SO_4 (A) y 50% p/p de H_2SO_4 (B).

En el cromatograma obtenido del extracto de 25% (ver figura 39-A), se observa una menor presencia de picos correspondientes a los hidrocarburos, sin embargo es necesario recordar que ambos extractos fueron obtenidos por el método corto, el cual comprende una sola extracción. Además también se realizó un estudio utilizando dos concentraciones consecutivas (método largo) con una concentración de 50% p/p de H_2SO_4 , analizando el extracto obtenido por GC-SCD y CG-EM, (ver figura 37), donde se evidencia que a través de este procedimiento se disminuyó significativamente la interferencia de los hidrocarburos respecto a las otras 2

(extractos 25% p/p de H_2SO_4 y 50% p/p de H_2SO_4), por lo cual resultó el método definitivo para realizar el estudio de identificación de los compuestos azufrados por CG-EM.

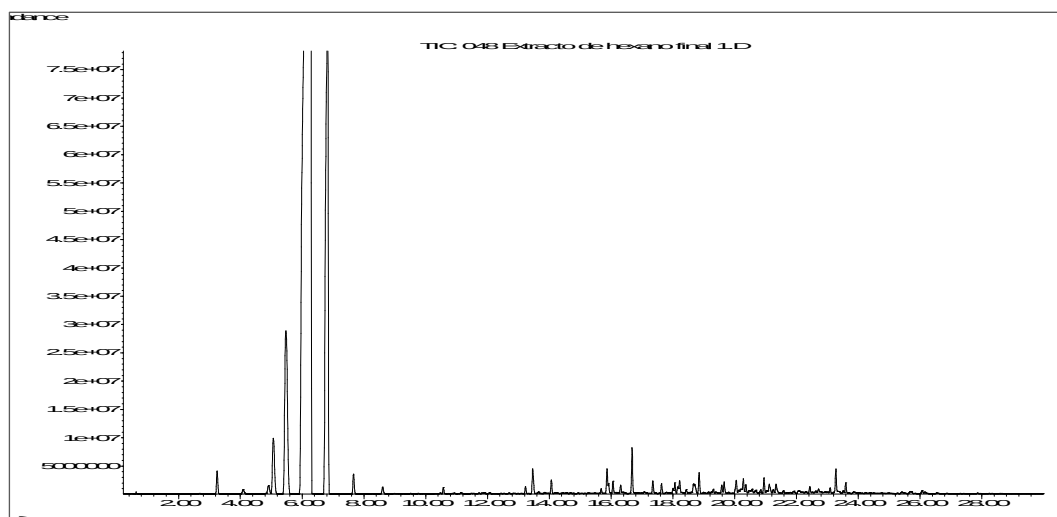


Figura 37. Cromatograma obtenido al realizar el análisis por el CG-EM, al realizar la extracción completa (método largo) nafta HOUK.

La identificación de los compuestos de interés, no se pudo realizar de manera satisfactoria, debido al gran número de isómeros, los cuales presentan la misma fragmentación. Como consecuencia, la librería hacía la misma asignación a compuestos eluidos con tiempos de retención distintos.

Se encontró un posible compuesto: el etil hexil sulfuro, con una probabilidad de certeza de 93%, dicho compuesto presenta un tiempo de retención de 20,959 min. Tomando en cuenta que las condiciones de análisis en el CG-EM no son las mismas que con el GC-SCD, es difícil incluir este componente a la tabla de calibración, debido a que la zona donde eluye el etil hexil sulfuro, hay gran cantidad de picos cromatográficos, encontrándose el mismo antes del Benztiofeno (BTF), ya que el tiempo de retención de éste último es de 21,760 min, (ver figura 39).

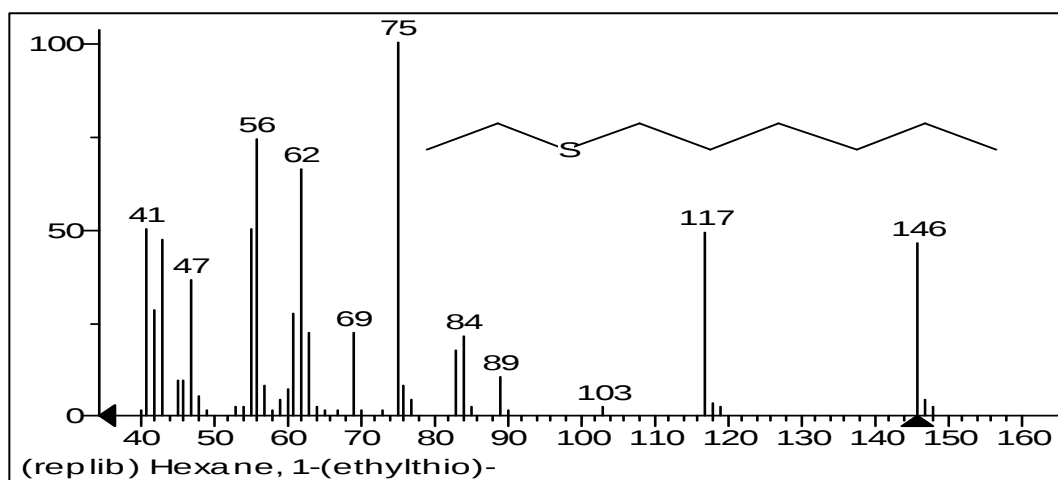


Figura 38. Espectro del etil hexil sulfuro

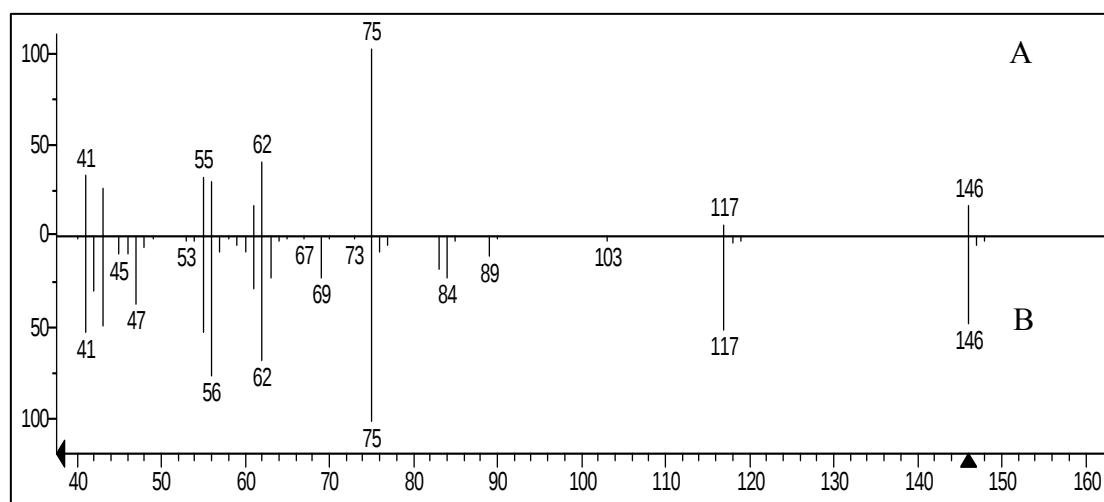


Figura 39. Comparación del espectro obtenido (A) con el del etil hexil sulfuro (B)

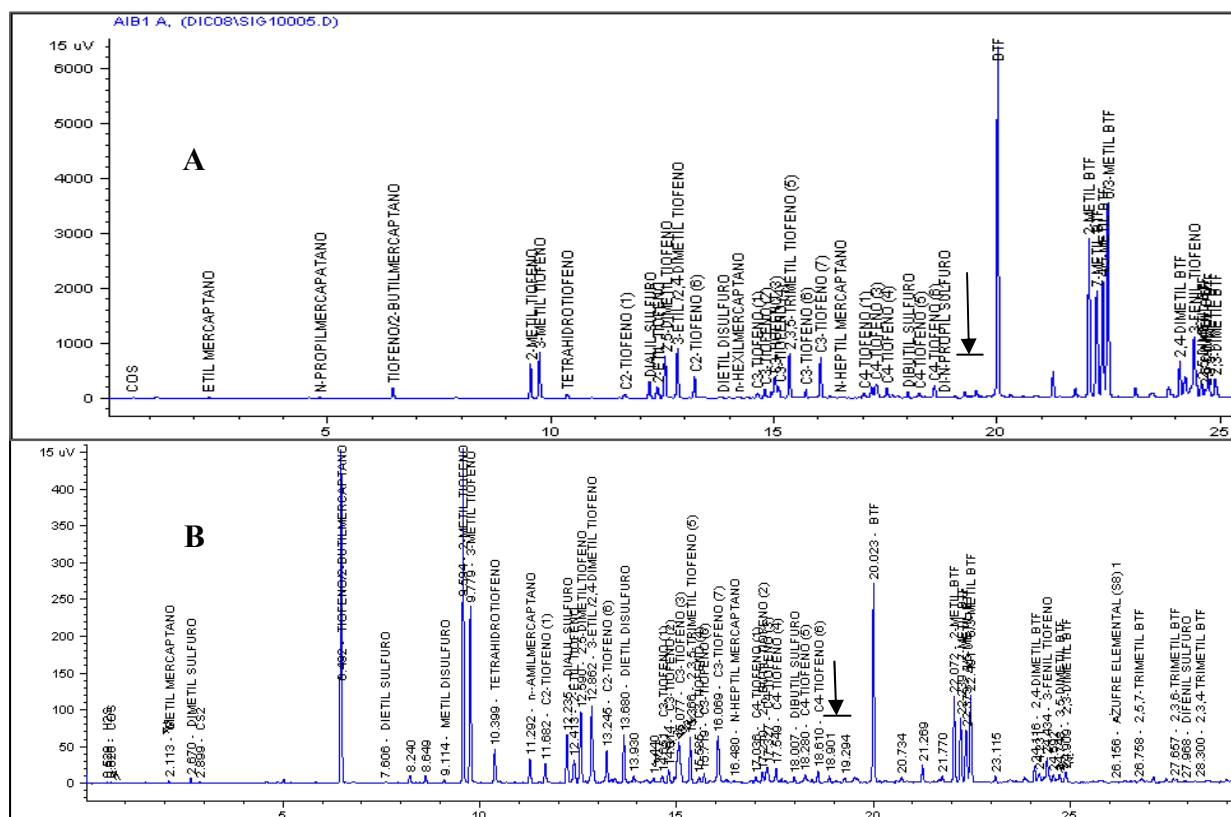


Figura 40. Ubicación del etil hexil sulfuro en la huella cromatográfica de: **A.** Extracto de la nafta HOUK, **B.** Nafta HOUK sin tratamiento.

6.3. Análisis Cuantitativo

Se emplearon una serie de patrones certificados de compuestos de azufre con diferentes niveles de concentración entre 5 ppm y 500 ppm, estos patrones contenían diversas composiciones químicas de compuestos de azufre. Se realizó un estudio de linealidad para bajas concentraciones (5-75 ppm) y altas concentraciones, donde se puede observar para ambos casos (figura 41 y 42), que el detector presenta una respuesta lineal en por lo menos tres órdenes de magnitud, que fue el rango de concentraciones abarcado en este estudio, por lo que existe una buena correlación entre el área del pico de interés y la concentración de los patrones empleados.

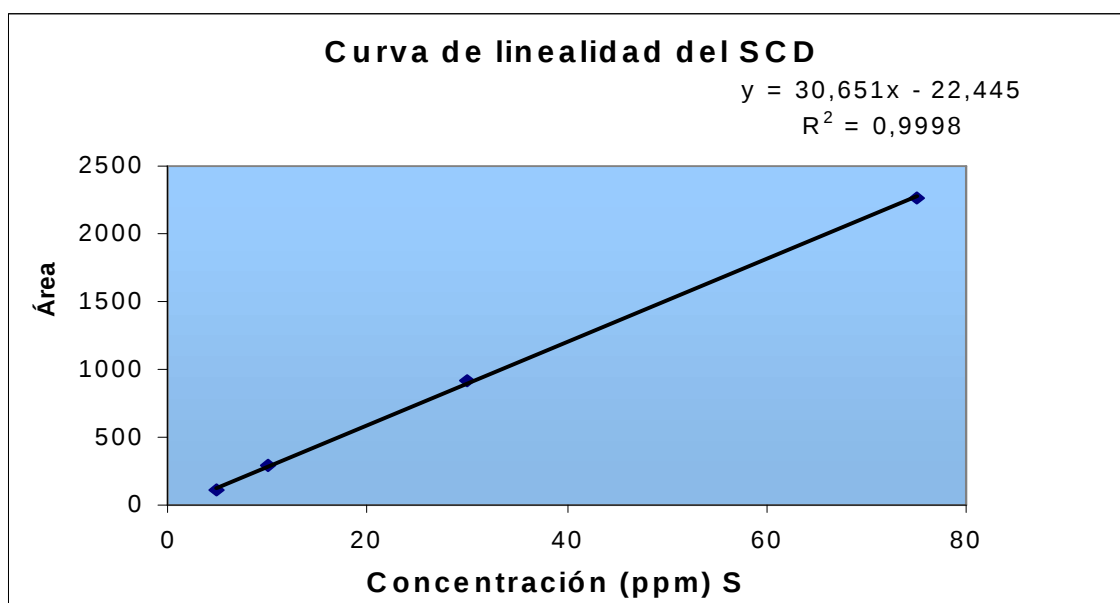


Figura 41. Curva de linealidad del SCD para bajas concentraciones (5-75 ppm S).

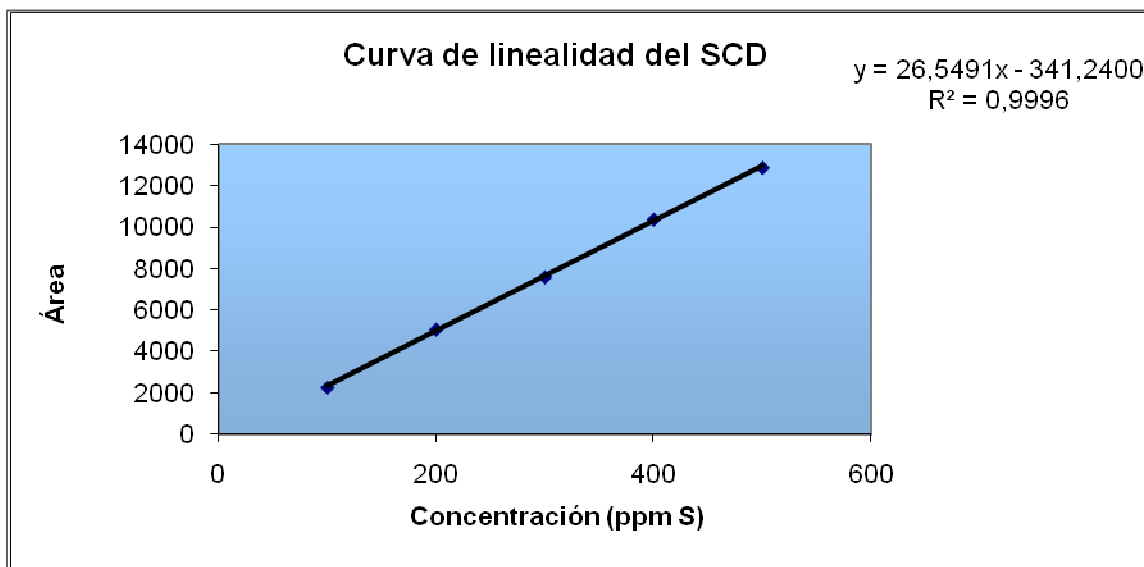


Figura 42. Curva de linealidad del SCD para altas concentraciones (100-500 ppm S).

Se realizó un estudio para determinar la exactitud del método, para ello se evaluó una gasolina del “CROSS-CHEK” de la ASTM, donde reportan los resultados por dos técnicas: fluorescencia de UV (ASTM D-5453), FRX (ASTM D-2622,98), los cuales se encuentran listados en la tabla 17 con sus promedios robustos y sus desviaciones estándar robusta, y en la tabla 18 se observa la diferencia porcentual entre los valores reportados por la ASTM y los obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 17. Valores de concentración reportados por el “CROSS CHEK” de la ASTM para la gasolina 2004 empleados en el estudio de exactitud del método

Técnica	Media robusta ($\mu\text{g/g}$) S	Desviación estándar robusta ($\mu\text{g/g}$)S
FRX (D-2622,98)	35,9	4,2
Fluorescencia UV (D-5453)	33,859	3,836

Tabla 18. Análisis de azufre total en la gasolina de “CROSS CHEK” de la ASTM por la metodología desarrollada.

Media obtenida ($\mu\text{g/g}$)S	% Desviación relativa (10 análisis)	Diferencia porcentual (respecto al valor de ASTM)
26,3	0,39	26,7
		22,4

En cuanto a los resultados obtenidos para la evaluación de exactitud del método, las diferencias porcentuales respecto a los dos métodos (FRX y Fluorescencia UV), se encuentran entre 22 y 27%.

De igual modo, se analizó una gasolina y una nafta por diferentes técnicas analíticas, a fin de comparar los resultados obtenidos con los reportados empleando el método desarrollado. Las técnicas de análisis empleadas fueron: fluorescencia de UV (ASTM D-5453), FRX (ASTM D-2622,98), y por la metodología que utiliza PDVSA-Intevep (adaptación de la norma ASTM-D5623).

Los resultados se pueden observar en las tablas 19 y 20:

Tabla 19. Comparación de los resultados obtenidos de concentración de la Nafta HOUK por las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio), azufre discriminado (hidrógeno).

Técnica	Resultado ($\mu\text{g/g}$) S	Desviación estándar ($\mu\text{g/g}$) S	n
FRX (D-2622,08)	3006	109	3
Azufre discriminado (helio)	3216	142	3
Azufre discriminado (hidrógeno)	3073	206	6

Tabla 20. Comparación de los resultados obtenidos de concentración de la Gasolina 2008 por las técnicas fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio), azufre discriminado (hidrógeno).

Técnica	Resultado ($\mu\text{g/g}$) S	Desviación estándar ($\mu\text{g/g}$) S	n
Fluorescencia UV (D-5453)	339,40	36,00	3
Azufre discriminado (helio)	309,73	6,50	3
Azufre discriminado (hidrógeno)	316,78	10,82	10

Comparando los resultados obtenidos por las tres técnicas empleadas para las dos muestras, se observa que el valor obtenido por el método desarrollado (azufre discriminado con hidrógeno), se encuentra dentro de los resultados obtenidos por las otras técnicas, por lo que se puede decir que no existe diferencias significativas entre los métodos.

De igual forma se realizó una comparación entre los resultados obtenidos por las técnicas antes mencionadas, con los obtenidos por el método desarrollado, el resumen del resultado de las pruebas de significancia se puede ver en las tablas 21 y 22.

Se plantea la hipótesis nula H_0 : no existe diferencia significativa entre las medias de los dos métodos $x_1 = x_2$

Hipótesis alternativa H1: X

Tabla 21. Comparación del resultado obtenido de la Gasolina 2008 ($316,78 \pm 10,82$) ($\mu\text{g/g}$) S empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas Fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio).

Técnica	Resultado ($\mu\text{g/g}$)S	ν (grados de libertad)	t crítica 95%	t calculada	Ho	
					Aceptada	Rechazada
Fluorescencia UV (D-5453)	339,40	11	2,201	0,827	√	
Azufre discriminado (helio)	309,73	11	2,201	0,058	√	

Tabla 22. Comparación del resultado obtenido de Nafta HOUK (3073 ± 206) ($\mu\text{g/g}$)S empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio).

Técnica	Resultado ($\mu\text{g/g}$)S	ν (grados de libertad)	t crítica 95%	t calculada	Ho	
					Aceptada	Rechazada
FRX (D- 2622,98)	3006	7	1,895	0,409	√	
Azufre discriminado (helio)	3216	7	1,895	0,757	√	

De los resultados obtenidos en las tablas 21 y 22, se obtiene que el valor calculado es menor al valor crítico, en todos los casos, entonces H_0 no es rechazada, y esta hipótesis sigue la declaración de que no hay diferencias significativas entre las técnicas estudiadas.

Se realizó una comparación de las desviaciones estándar obtenidas por las técnicas antes mencionadas, con las obtenidas por el método desarrollado, el resumen del resultado de las pruebas de significancia se puede ver en las tablas 23 y 24.

Se plantea la hipótesis nula H_0 : no existe diferencia significativa entre las desviaciones estándar de los dos métodos $x_1 = x_2$

Hipótesis alternativa H_1 : X

Tabla 23. Comparación del resultado obtenido de la prueba F de la Gasolina 2008 ($316,78 \pm 10,82$) ($\mu\text{g/g}$) S, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas Fluorescencia UV, Azufre discriminado (helio).

Técnica	Desviación estándar ($\mu\text{g/g}$) S	F crítica	F calculada	Ho	
				Aceptada	Rechazada
Fluorescencia UV (D-5453)	36,00	4,256	11,070		√
Azufre discriminado (helio)	6,50	19,38	2,770	√	

Respecto a la técnica fluorescencia UV (tabla 23), se rechazó la hipótesis nula, ya que el valor calculado de F (11,070) excede el valor crítico (4,256), la varianza de dicha técnica es significativamente mayor que la del método desarrollado, lo que indica que el método desarrollado es más preciso.

En cuanto a la técnica que utiliza PDVSA-Intevep (azufre discriminado helio), el valor calculado es menor que el valor crítico (tabla 23), por lo que no existen diferencias estadísticamente significativas en las desviaciones estándar.

Tabla 24. Comparación del resultado obtenido de la prueba F de la Nafta HOUK (3073 ± 206) ($\mu\text{g/g}$)S, empleando la metodología desarrollada para azufre discriminado, con las técnicas FRX, Azufre discriminado (helio).

Técnica	Desviación estándar ($\mu\text{g/g}$) S	F crítica	F calculada	Ho	
				Aceptada	Rechazada
FRX (D-2622,98)	109	5,786	3,571	√	
Azufre discriminado (helio)	142	5,786	2,104	√	

De los resultados obtenidos en la tabla 24, se obtiene que el valor calculado es menor al valor crítico, en ambos casos, entonces H_0 no es rechazada, y esta hipótesis sigue la declaración de que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las desviaciones estándar de las técnicas estudiadas.

7. CONCLUSIONES

En el desarrollo del método para la determinación de compuestos azufrados en combustibles livianos, empleando hidrógeno como gas portador:

- ❖ La sustitución de helio por hidrógeno como gas de arrastre, resultó favorable obteniéndose una mejora en la separación y eficiencia cromatográfica para cada uno de los picos correspondientes.
- ❖ Con la columna capilar DB-1, de 30 m x 0,32 mm de diámetro interno y 0,15 μm de espesor, se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la resolución de los picos cromatográficos y eficiencia de los mismos.
- ❖ Por medio de la curva de van Deemter para cada compuesto estudiado, se pudo estimar la velocidad lineal óptima, para la columna seleccionada, resultando un valor de 72 cm/s.
- ❖ Se amplió la huella cromatográfica, lográndose identificar 88 compuestos azufrados, mientras que la metodología que emplea PDVSA-Intevep sólo identifican 66 compuestos. Además que se identificaron los compuestos pertenecientes a la familia de los C1-BTF y C2-BTF.
- ❖ Al comparar los resultados cuantitativos, se obtuvo que no hay diferencias estadísticamente significativas para los diferentes métodos empleados.

8. RECOMENDACIONES

- Tomar todas las precauciones en cuanto al manejo del gas de arrastre hidrógeno, ya que este gas puede realizar autoignición a concentraciones elevadas y en espacios confinados. Cerrar las salidas de hidrógeno durante los fines de semana o durante un período prolongado, en el cual no se va a trabajar con el instrumento e instalar un sistema de detección de fuga de hidrógeno para la protección en el laboratorio.
- Para realizar el análisis de identificación de compuestos azufrados por CG-EM, se debe de optimizar el método de extracción de los mismos.
- Para obtener resultados estadísticamente robustos, se debe incrementar el número de mediciones.
- Aumentar el número de compuestos que pueden identificarse.
- Extender estudios a fracciones más pesadas tales como HVGO ó residuos al vacío.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.C. Poveda, D.R: Molina (2004). *Semiquantitative analysis of thiophenic compounds in light cycle oil (LCO) using ^{13}C NMR spectroscopy*. Fuel, 83, 337-342.
- [2] ASTM D-5453-93. *Standard test method for the determination of total sulphur in light hidrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence*.
- [3] ASTM D-2622-98. . *Standard test method for the determination of sulphur in petroleum products by walength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*.
- [4] ASTM D-5623,94 (2004). *Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection*.
- [5] Blomberg, J.; Riemersma, et al. (2004). *Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with fast sulphur-chemiluminescence detection: implication of detector electronics*. Journal of Chromatography A, 1050, 77-84.
- [6] Changlong, Y.; Daohong, X. (2004). *A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in Chine. Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes*. Fuel, 83, 433-441.
- [7] Pazo, César. *Determinación de Azufre en muestras de gas natural, nafta y gasolina mediante la técnica de Cromatografía de Gases utilizando un detector específico (SCD) para compuestos sulfurados por quimiluminiscencia*. [Tesis de grado]. IUT, Cumaná, Venezuela; 2004.

[8] NewsSoliclima: *Medios científicos temen una escasez de helio* [página principal en Internet]. España: © Soliclima 2005-2008, 4 de Enero, 2008. Página de Internet:.

[9] Teleobjetivo Blog sobre Ciencia, Tecnología y Fotografía: *El helio, un bien muy escaso* [página principal en Internet]. Barcelona, España: Cónvero.Net; © 2008 – Teleobjetivo [citado el 17 de Enero del 2008]. Página de Internet: <http://teleobjetivo.org/blog/el-helio-un-bien-muy-escaso.html..>

[10] Badillo, Alfonso. *Tesis Doctoral: Hidrotratamiento del petróleo crudo tipo Maya*. Tesis doctorales, Universidad de las Américas Puebla. Última consulta 1/10/2007. Página de Internet: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/badillo_c_a/capitulo4.pdf.

[11] Hernández, G. *Análisis de crudos*. Motigo Webstast, 2007. Página de Internet: <http://gustato.com/petroleo/analisiscrudos.html>.

[12] Aquino, Luis. *Curso de los procesos de refinación del petróleo*. Curso PDVSA-Intevep, 2004.

[13] Shell Compañía Argentina de Petróleo S.A., 2008. *La refinación del petróleo*. Página de Internet: http://www.shell.com/home/content2/ares/about_shell/what_we_do/larefinacion_11051630.html.

[14] Sitio oficial de Petróleos de Venezuela S.A. *Refinación*. 2005. Página de Internet: http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinc.tpl.html&newsid_temas=17.

[15] Wikipedia. La Enciclopedia Libre. Última Consulta: 01/05/2008. Página de Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo>.

- [16] Abdullah, M.; George J. Antos. *Catalytic naphtha reforming*. New York: Marcel Dekker, 2004, 2-29 pp.
- [17] Katherine O. Blumberg. *Gasolina y Diesel de Bajo Azufre: La Clave para Disminuir las Emisiones Vehiculares*. 21 de mayo de 2003. Página de internet: http://www.theicct.org/documents/Bajo_Azufre_Resumen_Ejecutivo_ICCT_2003.pdf
- [18] ASTM D-3120. *Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry*.
- [19] ASTM D-3227-92. *Standard Test Method or Mercaptan Sulfur in. Gasoline, Kerosine, Aviaton Turbine, and Distillated Fuels (Potentiometric). Method*.
- [20] McNair, Harold. *Basic Gas Chromatography*. Miller, James. New York, A Wiley –Interscience Publication 1998, 8 p.
- [21] Dellacassa, E, (Laboratorio de farmacognosia y productos naturales, Facultad de Química, Universidad de la República Oriental del Uruguay. *Cromatografías Gaseosa*; Febrero, 2002. p.1-20. Página de Internet: <http://mail.fq.edu.uy/~planta/pdf/FarmacognosiaPE80/GC.doc>.
- [22] H. Willard, L. Merritt, J. dean, F. Settle Jr. *Instrumental methods of Analysis*. Seventh Edition, Wadsworth Publishing Company, 1988, 895 p.
- [23] Skoog, D.; James, H. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, Madrid, 5º Edición, 2001, 730-747 p.
- [24] De Andrade, Carlos. *Parámetros fundamentales para la Cromatografía de Gases*. Marzo, 2008. Página de Internet: http://www.chemkeys.com/esp/md/mds_7/cgced_1/parfun_9/parfun_9.htm

[25] Textos Científicos.com. Página de Internet:

<http://www.textoscientificos.com/quimica/cromatografia/parametros>

[26] Robinson, Kenneth. *Análisis Instrumental*. Pearson Prentice Hall, 2000, 584-595 p.

[27] Fernández, Luis. Aplicación de la Técnica CG rápida –EM para el análisis de Biomarcadores saturados y aromáticos en crudo y su comparación con el método convencional. [Tesis de grado]. UCV, Caracas, Octubre 2007, 8-19 pp.

[28] Konrad Grob. *Carrier Gases for GC*. (2008), página de internet:

http://www.restek.com/advantage/adv_1997_03_koni.asp.

[29] Wikipedia. La Enciclopedia Libre. Última Consulta: Diciembre del 2006. Página de Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/helio>.

[30] Agilent Technologies., *Hydrogen carrier gas safety guide*, USA, August 2002, 3-7 p p.

[31] Olguín, Laura y Rodríguez, Héctor. *Cromatografía de gases*. Instituto de Biotecnología, México, Junio, 2004.

[32] Wikipedia. La Enciclopedia Libre. Última Consulta: 22 de mayo del 2008. Página de Internet: http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_gases.

[33] García, C. Becchi, M. et al (2002). Analysis of aromatic sulfur compounds in Gas Oils using GC with Sulfur Chemiluminescence detection and High-Resolution MS. *Analytical Chemistry*, 74, 3849-3857.

[34] SIEVERS.SCDTM flameless interface. Model 355B. *Operation and service manual addendum*.USA.1992.

[35] Quiminet.com: *Detectores para cromatografía de azufre y de nitrógeno* [página principal en Internet]. México: [citado el 18 de Diciembre del 2006]. Disponible en: http://www.quiminet.com/ar2/ar_r%25E5%2514%2582%250D%2500%25C9%25C6.htm

[36] L. Esteban. *Espectrometría de masas en imágenes* . ACK Editores (1993).

[37] Martin R.; Grant J. *Analytical Chemistry*, 1965, 37,644.

[38] Richard L. Benner y Donald H. Stedman (1989). *Universal Sulfur Detection by Chemiluminescence*. *Analytical Chemistry*, 58, 3021,-3027.

[39] Randall L. Shearer (1992). *Development of Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection: Application to Gas Chromatography*. *Analytical Chemistry*, 64, 2192-2196.

[40] Bruce D. Quimby y Vince Giarrocco. *Improved Analysis of Sulfur, Nitrogen, and Other Heteroatomic Compounds in Gasoline and Diesel-Range Materials Using GC/Atomic Emission Detection*. Hewlett-Packard Company, 1997, Application Note 228-394.

- [41] Árpád Stumpf, et al (1998). *Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography–atomic emission detection using group-selective chemical treatment*. Journal of Chromatography A, 819, 67-74.
- [42] Xinwei Yan (1999). *Detection by ozone-induced chemiluminescence in chromatography*. Journal of Chromatography A, 842 , 267–308.
- [43] Changlong Yin, Daohong Xia (2001). *A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 1. A method for the determination of the distribution of sulfur compounds in light petroleum fractions and gasoline*. Fuel 80, 607–61.
- [44] Changlong Yin , Genquan Zhu, et al (2002). *A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline fraction produced in China Part 2. The distribution of sulfur compounds in full-range FCC and RFCC naphthas*. Fuel Processing Technology 79, 135– 140.
- [45] Xinwei Yan (2002). *Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas Chromatographic analysis*. Journal of Chromatography A, 976, 3–10.
- [46] Vendeuvre, C.; et al (2007). *Comprehensive two-Dimensional Gas Chromatography for Detailed Characterization of Petroleum Products*. Oil & Gas Science and Technology, 62, 43-55.

10. ANEXOS

Anexo 1. Modelo de cálculo de la resolución para un par de picos críticos.

Cálculo de la resolución

	Pico A	Pico B
Tiempo de retención (t_R) (min)	$t_{R A} =$ 17,17	$t_{R B} =$ 17,28
Ancho a la mitad del pico (W) (min)	$W_A =$ 0,086	$W_B =$ 0,091

El tiempo de retención y el ancho a la mitad del pico los proporciona el software

$$R_s = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{W_A + W_B}$$

$$R_s = \frac{2 \times (17,28 - 17,17)}{0,086 + 0,091}$$

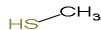
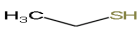
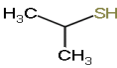
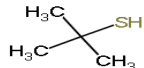
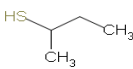
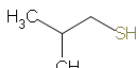
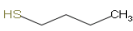
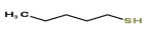
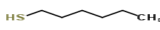
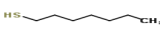
$$R_s = \frac{0,220}{0,177}$$

$$R_s = 1,24$$

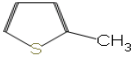
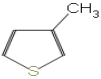
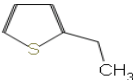
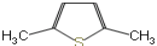
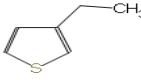
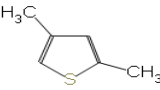
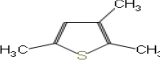
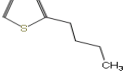
A.1. Datos y resultados de la familia de los sulfuros

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
Sulfuro de hidrógeno	0,542	0	1	-60	
Carbonil Sulfuro	0,625	1	1	-50	
Metil sulfuro	2,660	1	1	5,95	
Carbonil Disulfuro	2,999	1	2	46,2	
Etil Metil Sulfuro	5,210	3	1	63,2	
Dietil Sulfuro	7,881	4	1	94,4	
Metil Disulfuro	9,000	1	2	73,2	
Dietil Disulfuro	13,820	4	2	154	
Dibutil sulfuro	18,020	8	1	188	
Di-n-propil sulfuro	18,737	6	1	144,4	

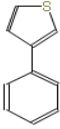
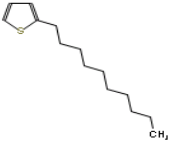
Anexo A.2. Datos y resultados de la familia de los mercaptanos/tioles

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
Metil Mercaptano	2,110	1	1	5,95	
Etil Mercaptano	2,454	2	1	34,7	
Isopropil- mercaptano	3,679	3	1	55,8	
Ter-butil mercaptano	4,579	4	1	67	
N-propil mercaptano	4,850	3	1	67,8	
2-Butil mercaptano	6,704	4	1	86,6	
Isobutil mercaptano	7,047	4	1	86,6	
N-Butil mercaptano	7,881	4	1	98,2	
N-amil mercaptano	11,2387	5	1	126,3	
n-hexil mercaptano	14,010	6	1	152,3	
n-heptil mercaptano	16,450	7	1	176,5	

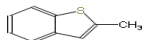
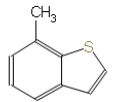
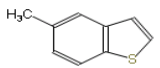
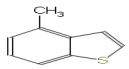
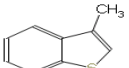
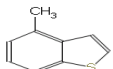
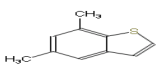
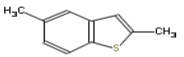
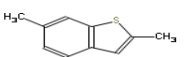
Anexo A.3. Datos y resultados de la familia de los tiofenos

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
Tiofeno	6,704	4	1	84	
2-Metil Tiofeno	9,645	4	1	110-112	
3-Metil Tiofeno	9,771	5	1	115	
Tetrahidrotiofeno	10,500	5	1	119	
2-Etil Tiofeno	12,486	6	1	133-134	
2,5-Dimetil Tiofeno	12,582	6	1	136	
3-Etil Tiofeno	12,809	6	1	138,3	
2,4-Dimetil Tiofeno	12,809	6	1	138,7	
2,3,5-Trimetil Tiofeno	15,361	7	1	166,6	
2-n-Butil Tiofeno	17,209	8	1	180-182	

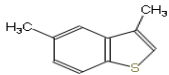
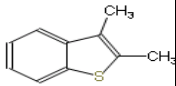
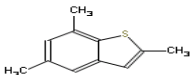
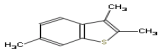
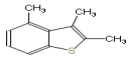
Continuación Anexo A.3. Datos y resultados de la familia de los tiofenos

Nombre	t_R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
3- Fenil Tiofeno	24,469	10	1	256	
3-n-Decil Tiofeno	29,960	14	1	290,1	

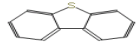
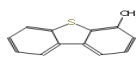
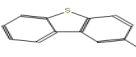
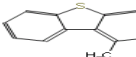
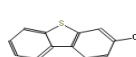
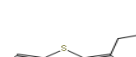
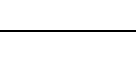
Anexo A.4. Datos y resultados de la familia de los benzotiofenos

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
Benzotiofeno	20,019	8	1	222	
2-metil benzotiofeno	22,083	9	1	243	
7-metil benzotiofeno	22,260	9	1	243	
4-metil benzotiofeno	22,400	9	1	243	
5-metil benzotiofeno	22,400	10	1	243	
6-metil benzotiofeno	22,506	9	1	243	
3-metil benzotiofeno	22,506	10	1	243	
2,4-Dimetilbenzotiofeno	24,130	11	1	262,9	
2,5-Dimetilbenzotiofeno	24,520	9	1	263,6	
2,6-Dimetilbenzotiofeno	24,620	11	1	263,6	

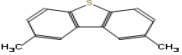
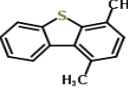
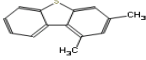
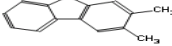
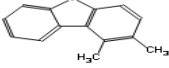
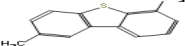
Continuación Anexo A.4. Datos y resultados de la familia de los benzotiofenos

Nombre	t_R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
3,5-Dimetilbenzotiofeno	24,752	10	1	261,1	
2,3-Dimetilbenzotiofeno	24,911	10	1	268,4	
2,5,7-Trimetilbenzotiofeno	26,746	10	1	280,7	
2,3,6-Trimetilbenzotiofeno	27,680	11	1	288,2	
2,3,4-Trimetilbenzotiofeno	28,310	11	1	292,0	

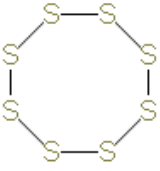
Anexo A.5. Datos y resultados de la familia de los dibenzotiofenos

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición(°C)	Estructura
Dibenzotiofeno	30,525	12	1	332,5	
4-Metildibenzotiofeno	31,665	13	1	349	
1-Metildibenzotiofeno	31,864	13	1	349	
2-Metildibenzotiofeno	31,864	15	1	349	
3-Metildibenzotiofeno	32,086	15	1	349	
4-Etildibenzotiofeno	32,304	13	1	359,3	
4-Etildibenzotiofeno	32,304	14	1	359,3	
4,6-Dimetildibenzotiofeno	32,468	14	1	364,9	
2,4-Dimetildibenzotiofeno	32,700	14	1	364,2	
3,6-Dimetildibenzotiofeno	32,700	14	1	364,4	

Continuación Anexo A.5. Datos y resultados de la familia de los dibenzotiofenos

Nombre	t _R (min)	N° átomos C	N° átomos S	Pto. Ebullición (°C)	Estructura
2,8-Dimetildibenzotiofeno	32,809	14	1	364,9	
1,4-Dimetildibenzotiofeno	32,880	14	1	364,9	
1,3-Dimetildibenzotiofeno	33,020	14	1	364,2	
2,3-Dimetildibenzotiofeno	33,161	14	1	369,4	
1,2-Dimetildibenzotiofeno	33,417	14	1	369,9	
2,6-Dimetildibenzotiofeno	33,595	14	1	364,9	

Anexo A.6. Resultados del azufre elemental

S ₈	t _R (min)	Estructura
1	26,168	
2	30,658	
3	33,267	

Anexo B.1. Tabla de calibración, método desarrollado

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [ppm]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
0.542	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	H2S
0.625	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	COS
2.110	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	METIL MERCAPTANO
2.454	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	ETIL MERCAPTANO
2.660	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	DIMETIL SULFURO
2.900	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	CS2
3.679	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	ISOPROPILMERCAPTANO
4.579	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	T-BUTILMERCAPTANO
4.850	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	N-PROPILMERCAPTANO
5.210	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	ETIL METIL SULFURO
6.704	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	TIOFENO/2-BUTILMERCAPTANO
7.047	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	ISB-MERCAPTANO
7.604	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	DIETIL SULFURO
7.881	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	N-BUTILMERCAPTANO
9.000	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	METIL DISULFURO
9.645	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	2-METIL TIOFENO
9.771	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	3-METIL TIOFENO
10.500	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	TETRAHIDROTIOFENO
11.237	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	n--AMILMERCAPTANO
11.670	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	C2-TIOFENO (1)
12.338	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	DIALIL SULFURO
12.486	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	2-ETIL TIOFENO
12.582	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	2.5-DIMETILTIOFENO
12.809	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	3-ETIL /2,4-DIMETIL TIOFENO
13.244	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	C2-TIOFENO (6)
13.820	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	DIETIL DISULFURO
14.010	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	n-HEXILMERCAPTANO
14.654	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	C3-TIOFENO (1)
14.820	1 1	7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3	C3-TIOFENO (2)

Continuación Anexo B.1. Tabla de calibración, método desarrollado

C:\HPCHEM\1\METHODS\GASOCALH.M						
RetTime	Lvl	Amount	Area	Amt/Area	Ref Grp	Name
[min]	Sig	[ppm]				
15.042	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C3-TIOFENO (3)
15.127	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C3-TIOFENO (4)
15.361	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,3,5-TRIMETIL TIOFENO (5)
15.738	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C3-TIOFENO (6)
16.065	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C3-TIOFENO (7)
16.450	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		N-HEPTIL MERCAPTANO
17.036	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C4-TIOFENO (1)
17.209	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2-n-BUTIL TIOFENO (2)
17.214	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C4-TIOFENO (3)
17.552	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C4-TIOFENO (4)
18.020	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		DIBUTIL SULFURO
18.285	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C4-TIOFENO (5)
18.621	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		C4-TIOFENO (6)
18.737	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		DI-N-PROPIL SULFURO
20.019	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		BTF
22.083	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2-METIL BTF
22.260	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		7-METIL BTF
22.400	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		4/5-METIL BTF
22.506	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		6/3-METIL BTF
24.130	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,4-DIMETIL BTF
24.469	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		3-FENIL TIOFENO
24.520	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,5-DIMETIL BTF
24.620	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,6-DIMETIL BTF
24.752	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		3,5-DIMETIL BTF
24.911	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,3-DIMETIL BTF
26.168	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		AZUFRE ELEMENTAL (S8) 1
26.746	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,5,7-TRIMETIL BTF
27.680	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,3,6-TRIMETIL BTF
28.007	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		DIFENIL SULFURO
28.310	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,3,4-TRIMETIL BTF
29.960	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		3-n-DECIL TIOFENO
30.525	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		DBTF
30.658	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		AZUFRE ELEMENTAL (S8) 2
31.665	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		4-METIL DBTF
31.864	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		1/2-METIL DBTF
32.086	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		3-METIL DBTF
32.304	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		4-ETIL DBTF
32.468	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		4,6-DIMETIL DBTF
32.700	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,4/3,6-DIMETIL DBTF
32.809	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,8-DIMETIL DBTF
32.880	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		1,4-DIMETIL DBTF
33.020	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		1,3-DIMETIL DBTF
33.161	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,3-DIMETIL DBTF
33.267	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		AZUFRE ELEMENTAL (S8) 3
33.417	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		1,2-DIMETIL DBTF
33.595	1	1 7.50800e-3	1.00000	7.50800e-3		2,6-DIMETIL DBTF

Anexo B.2. Tabla de calibración de la adaptación de la norma ASTM-D5623

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [µgS/g]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
0.682	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	H2S
0.707	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	COS
0.871	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	METIL-SH
1.256	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	ETIL-SH
1.311	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	DMS
1.371	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	CS2
1.842	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2-Propanethiol
2.512	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2-C1-2-Propanethiol
3.046	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	1-Propanethiol
3.200	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	EMS
4.800	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	TIOFENO
4.819	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	1-C1-1-Propanethiol
5.268	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2-C1-1-Propanethiol
6.200	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	DES
6.455	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	1-Butanethiol
7.767	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	DMDS
8.144	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2-METILTIOFENO
8.370	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	3-METILTIOFENO
10.388	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (1)
10.911	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (2)
11.020	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (3)
11.257	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (4)
11.495	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (5)
11.894	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2 TIOFENO (6)
12.449	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	DEDS

Instrument 1 29/12/2008 11:32:40 a.m. MARIFRED TORRES

Continuación de la tabla B.2. Tabla de calibración de la adaptación de la norma ASTM-D-5623

Method C:\HPCHEM\1\METHODS\GASOCAL.M

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [µgS/g]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
13.414	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (1)
13.521	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (2)
13.751	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (3)
13.812	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (4)
14.020	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (5)
14.422	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (6)
14.744	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3 TIOFENO (7)
15.716	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (1)
15.904	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (2)
16.060	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (3)
16.284	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (4)
16.410	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4SC4 -
16.629	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	N-BUTISULFURO -
16.752	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (5)
17.019	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (6)
17.340	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C4 TIOFENO (7)
18.895	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	BTF
20.905	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C1-BTF (1)
21.059	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C1-BTF (2)
21.230	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	5-C1-BTF
21.350	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	3-C1-BTF
22.930	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (2)
23.075	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (3)
23.217	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (4)
23.344	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (5)
23.538	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (6)
23.677	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C2-BTF (7)
24.965	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	AZUFRE ELEMENTAL (1)
25.412	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3-BTF
25.723	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	SULFURO DE DIFENILO
28.900	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	AZUFRE ELEMENTAL (2)
29.276	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	DBTF
30.857	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2-C1-DBTF
31.170	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	1-C1-DBTF
31.514	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	4-C1-DBTF
32.360	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	ETIL-DBTF
32.780	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	4,6-C2-DBTF
32.976	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	1,4-C2-DBTF
33.237	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	2,4-C2-DBTF
33.537	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	AZUFRE ELEMENTAL (S8)
34.000	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	C3-DBTF
34.320	2 1	1.41100e-3	1.00000	1.41100e-3	AZF-C15+