

Revisión

Comparación de los métodos analíticos existentes para la determinación del contenido de compuestos aromáticos presentes en el petróleo y sus derivados

Georgina C. Laredo,* Yolanda Figueroa y Federico Jiménez-Cruz

Instituto Mexicano del Petróleo. Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Col. San Bartolo Atepehuacan. D.F. 07730. México. 52 (55) 3003-6615. glaredo@imp.mx

Recibido el 21 de febrero del 2003; aceptado el 25 de septiembre del 2003

Resumen. Se presenta una revisión actualizada de los métodos analíticos implementados para la cuantificación del contenido de aromáticos en diferentes productos de refinación. De acuerdo con el análisis de la información encontrada en la literatura, los métodos de cromatografía en columna (CC), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), y cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) son los métodos analíticos más adecuados. Los dos últimos tienen la ventaja adicional de proporcionar la distribución química del combustible estudiado. Adicionalmente, se informan relaciones matemáticas que permiten convertir los resultados de una técnica a otra lo que nos permiten realizar comparaciones entre los datos experimentales y los descritos en la literatura.

Palabras clave: Crudo, destilados intermedios, contenido de aromáticos, caracterización, correlación.

Abstract. An updated review of the analytical techniques implemented for determining aromatic content in petroleum refining products is described here. According to our literature search, the column chromatographic (CC) method, the high pressure liquid chromatography (HPLC) and the super fluid chromatography (SFC) are the most appropriate techniques for performing this kind of analysis. HPLC and SFC techniques supply the chemical distribution of the studied fuel as additional advantage. In addition, we report mathematical relationships that can be used for convert the results obtained by one specific technique to another, convenient for comparisons between experimental and literature data.

Keywords: Crude Oil, Middle Distillates, Aromatic Content, Characterization, Correlation.

Introducción

El predominio del crudo pesado en México alcanza el 71 % de los 3,315 miles de barriles diarios que se han producido durante 2003 [1]. Este tipo de crudo está caracterizado por tener altas concentraciones de compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos, lo cual ha incrementado la necesidad de disponer de mejores tecnologías de procesamiento para la obtención de combustibles que cumplan en forma satisfactoria con las demandas ambientales. De acuerdo con las especificaciones de la Californian Air Resources Board (CARB), el combustible diesel que pretenda ser certificado deberá tener un contenido de aromáticos menor al 10 %, de poliaromáticos menor al 1.4 % en volumen, menos de 15 ppm de azufre en peso y un valor mínimo de 48 en el número de cetano [2]. Las especificaciones vigentes en México de acuerdo con PEMEX estipulan que el diesel debe tener un contenido de azufre máximo de 300 ppm y un contenido de aromáticos totales menor a 30 % en volumen, con un número de cetano mínimo de 48 [3].

Sin embargo, en el futuro se esperan restricciones aun más estrictas para este combustible [2]. A este tenor, se ha incrementado la necesidad de desarrollar mejores tecnologías para la determinación y caracterización de los destilados intermedios, como es el diesel y en especial el análisis de los compuestos aromáticos, el cual se dificulta debido a su complejidad tanto química como de los componentes en la mezcla.

Adicionalmente, el llevar a cabo el análisis comparativo de los resultados de los estudios sobre hidrogenación de compuestos aromáticos presentes en el diesel suele ser difícil, debido principalmente a que el contenido total y el tipo de compuestos presentes en el producto y en las cargas estudiadas son determinados con diferentes técnicas de análisis de acuerdo a la disponibilidad de infraestructura de cada laboratorio. Algunos autores además, han concentrado su atención en la búsqueda de un método confiable que permita analizar el combustible, dando como resultado el que exista gran heterogeneidad en la forma de reportar el contenido de aromáticos en las distintas publicaciones.

Entre las técnicas desarrolladas para el análisis del contenido de aromáticos se encuentran: las de Columna por Columna Abierta (CC) [4,5], el análisis FIA llamado así por sus siglas en inglés, Fluorescence Indicator Analysis (FIA) que combina la técnica cromatográfica y un indicador fluorescente [6], la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC), descrita en el método estándar IP-391-90 [7] y la de Cromatografía de Fluidos Supercríticos (Super Fluid Chromatography, SFC) [8]. Otras técnicas, también importantes, involucran el análisis mediante Espectrometría de Ultravioleta (Ultraviolet Spectroscopy, UV) [9], Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [10] y Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (Mass Spectrometry, MS) [11,12].

Briker y col. describieron recientemente un método de caracterización para obtener la distribución detallada del diesel por tipo de compuestos utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas por ionización de campo (Gas Chromatography-Field Ionization Mass Spectroscopy, FIMS) [13].

Seizinger y col. estudiaron y confrontaron diferentes técnicas para determinar el contenido de aromáticos en muestras de diesel: el método FIA, ASTM D-1319 [6], el método ASTM D-2549 de CC [4], el método de MS (ASTM D-3239), [12] los cuales son métodos estándar. Un método con HPLC, un método de RMN de ^{13}C , y uno con el método SFC, esto últimos tres diseñados por ellos a partir de técnicas descritas en la literatura [14]. Las conclusiones a las que llegaron fueron que: no había un método estándar para conocer el contenido de aromáticos en el diesel y el método FIA es inadecuado para aquellos combustibles que se encuentran fuera de las especificaciones descritas en la técnica ASTM.

Cookson describió el desarrollo de un procedimiento analítico similar al IP-391-90 [15] para conocer la composición del diesel y la querosina empleando HPLC. Ahí se confirmó la validez de este método al llevar a cabo una comparación con los resultados obtenidos mediante el análisis de estas fracciones utilizando un método de CC, desarrollado por los mismos investigadores, el cual es muy parecido al método ASTM D-2549 [4] y por el método FIA [6]. Se concluye que el método de FIA puede ser particularmente problemático para los líquidos con un alto punto de ebullición, por lo que el método de HPLC descrito por ellos puede ser más ventajoso para el estudio de los compuestos.

Yoes llevó a cabo una comparación entre el método FIA [6] y el método estándar de separación por CC (ASTM D-2007) [5], pero al parecer no describe la preferencia entre alguno de ellos [16]. Suchanek [17] y Erwin [18] efectuaron el estudio del contenido de aromáticos mediante la técnica de FIA [6] y una técnica por UV, de la cual no especifican los detalles de la metodología. A su vez, ambos autores no hacen ninguna discusión sobre la preferencia de alguno de ellos.

Desai [19], Leddy [20] y Asim [21] presentaron datos del contenido de aromáticos obtenidos mediante FIA y HPLC. Leddy y col. [20] llevaron a cabo un estudio sobre el impacto de las propiedades del diesel sobre las emisiones en los motores, analizando cuatro diferentes tipos de combustibles. Estos investigadores informaron su preferencia por el método de FIA [6] para realizar el análisis; sin embargo, una de las muestras fue analizada por HPLC encontrándose una buena correlación entre los resultados con ambos métodos.

Ullman, en una investigación sobre el efecto de la composición del diesel en las emisiones por combustión del mismo, presentó los porcentajes de compuestos aromáticos obtenidos mediante tres métodos principalmente: FIA, MS y NMR. Este autor no informa la preferencia de alguno de los métodos y simplemente se limita a emplear los resultados en los análisis de emisiones [22]. Sienicky también informó resultados y conclusiones muy similares a Ullman [23].

Lee y col. presentaron un estudio muy detallado para

demostrar la eficiencia del análisis de los compuestos aromáticos mediante el método SFC en contraste con los resultados de análisis por FIA, MS y NMR [24,25]. Estos investigadores encontraron que existe una buena correlación entre todos los métodos, aunque los resultados obtenidos por MS tienden a dar contenidos de aromáticos mas bajos que los obtenidos por otros métodos.

Finalmente, Marroquín presentó un estudio de correlación entre las técnicas de análisis por FIA y por SFC, encontrando una dependencia lineal simple [26]. En este trabajo se determinó un error promedio de 2.3 % entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados.

Considerando lo anterior, en el presente trabajo nos proponemos efectuar el análisis de las diferentes técnicas de caracterización de aromáticos; así como un escrutinio de los datos obtenidos con dichos métodos, los cuales son resultado del análisis de 117 muestras descritos en la literatura. Mediante la revisión de estos resultados, se discutirán las comparaciones de dichos valores en función del método seleccionado y desarrollaremos correlaciones que nos auxilien a convertir los valores de contenido de aromáticos obtenidos con una técnica a otra.

Análisis y discusión

Compilación de datos y técnica

Las características principales de los métodos estudiados en cuanto al tipo de resultados, unidades, intervalo de ebullición de la muestra, tiempo de análisis, accesibilidad de los materiales, precisión, exactitud y capacitación del operario se presenta en la Tabla 1.

Los datos que se emplearon en este estudio provienen de trece artículos [13,15-26] en los que se presentan datos del análisis de 117 muestras (Tabla 2) a las que se les determinó el contenido de aromáticos mediante diferentes métodos, lo que permite efectuar comparaciones entre ellos y obtener las correlaciones mediante ecuaciones de tipo lineal. Los resultados obtenidos a partir de estas correlaciones se compararon con los resultados experimentales y se obtuvo la desviación estándar.

Una dificultad que se presentó es la heterogeneidad de las unidades en que puede especificarse el contenido de aromáticos. Los resultados con el método FIA se informan como porcentaje en volumen y con los demás métodos como porcentaje en peso. Además, con el método de UV [16, 17] los resultados se presentan como porcentaje en peso de carbonos aromáticos (% p CA). Esta disparidad impide en muchos casos hacer comparaciones directas, por lo que fue necesario elegir cuidadosamente los datos para preparar las correlaciones. Algunos datos, como los obtenidos por RMN [22] se presentan como porcentaje de hidrógeno y carbono aromáticos y los de MS de Scienicky [23] cuyos resultados fueron descritos como porcentaje en volumen. Estos datos no fueron utilizados para efectuar las correlaciones.

Tabla 1. Comparación entre las técnicas de cuantificación de compuestos aromáticos.

Método Analítico	Norma	Tipo de Resultados Obtenidos	Unidades	Intervalo de ebullición	Tiempo de Análisis (h)	Accesibilidad de los Materiales	Precisión	Exactitud	Capacidad del operario
Cromatografía en columna, CC	ASTM D2007-02	Total	% peso	> 260 °C	3-8	Alta	Buena	Mala	Básica
Cromatografía en columna, CC	ASTM D2549-02	Total	% peso	232-568 °C	> 24	Alta	Buena	Buena	Básica
Cromatografía de Adsorción, FIA	ASTM D1319-02	Total	% vol	< 315 °C	1-3	Alta	Mala	Mala	Básica
Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, HPLC	IP 391/90	Total y Distribución Química	% peso	50-400 °C	1-3	Alta	Buena	Buena	Alta
Cromatografía de Fluidos Supercríticos, SFC	ASTM D5186-99	Total y Distribución Química	% peso	200-400 °C	1-3	Alta	Buena	Buena	Alta
Resonancia Magnética Nuclear, RMN	IP 392/90	Total	% HA y % CA	200-550 °C	1-3	Media	Buena	Buena	Alta
Ultravioleta, UV	No hay método estándar	Total y Distribución Química	% p CA	350-550 °C	1-3	Alta	Buena	Buena	Básica
Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, MS	ASTM D2425-99	Total a y Distribución Química	% peso o % vol	200-538 °C	1-3	Media	Buena	Buena	Alta
Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas, MS	ASTM D3239-91	Total y Distribución Química	% peso o % vol	200-538 °C	3-8	Media	Buena	Buena	Alta
Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas por Ionización de Campo, FIMS	No hay método estándar	Total y Distribución Química	% peso	200-538 °C	3-8	Media	Buena	Buena	Alta

Descripción de los métodos

Para cuantificar aromáticos en diesel, entre los métodos más sencillos de implementar se encuentran los de CC, debido a lo económico de los materiales y los disolventes. Esta técnica, sin embargo, únicamente puede diferenciar entre aromáticos y saturados y no proporciona información sobre el tipo de compuestos que componen la muestra. Entre los métodos estándar que utilizan esta técnica están el ASTM D-2549 [4] y el D-2007[5].

El método FIA (ASTM D-1319) [6] es una variación de los métodos de CC, en el que se emplea un reactivo fluorescente para poder diferenciar los diferentes componentes de un combustible. Este método es rápido, barato y sencillo. No requiere de un equipo costoso, sin embargo, su uso se encuentra limitado a muestras de punto de ebullición no mayores a 315 °C y la temperatura final de ebullición del diesel generalmente es mayor a este valor. A pesar de esto, es el método más empleado en la Industria del Petróleo, y con todo y sus deficiencias, la mayoría de los estudios sobre el diesel presentan el contenido de aromáticos en cuanto al porcentaje en volumen. Esta técnica cuantifica aromáticos totales, además de

compuestos olefínicos y otros no aromáticos, y no proporciona información sobre el tipo de aromáticos que componen la muestra.

El análisis del contenido de aromáticos por HPLC se encuentra actualmente implementado mediante la técnica estándar IP-391/90 [7]. Esta técnica proporciona resultados confiables del contenido de aromáticos, además de que provee de información sobre el tipo de aromáticos que componen la muestra, lo que es de gran importancia. Sin embargo, el equipo utilizado requiere de una inversión relativamente alta y la implementación del método es compleja, lo que hace necesario la capacitación de un operario hábil y meticuloso.

La técnica de SFC fue implementada más recientemente y a causa de las grandes ventajas que presenta, está tomando auge. El equipo es costoso, sin embargo es muy versátil puesto que combina las ventajas de la separación por cromatografía de líquidos, lo que permite el análisis de muestras, con intervalos de ebullición más amplios que la cromatografía de gases, con el empleo de los detectores específicos de los cromatógrafos de gases, como el de ionización de flama cuyo factor de respuesta para hidrocarburos es casi igual a la unidad. En otras palabras, en la presentación de resultados, el porcentaje en área propor-

Tabla 2. Contenido de aromáticos de diferentes muestras mediante distintas técnicas de caracterización.

Muestra	Ref	CC	FIA	UV	HPLC	MS	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	FIMS	SFC
		% p	% v	%p C _A	% p	% p	% p	% p	% p	% p
Diesel	[13]	—	—	—	10.4	10.2	—	—	12.7	10.8
Diesel	[13]	—	—	—	10.2	10.2	—	—	14.2	11.0
Diesel	[13]	—	—	—	20.0	19.9	—	—	22.4	20.7
Diesel	[13]	—	—	—	19.8	19.4	—	—	20.1	20.2
Diesel	[13]	—	—	—	29.6	28.8	—	—	31.1	30.0
Diesel	[13]	—	—	—	30.2	28.8	—	—	27.3	29.8
Diesel	[13]	—	—	—	11.7	11.1	—	—	12.6	12.4
Diesel	[13]	—	—	—	12.0	12.4	—	—	13.3	12.9
Diesel	[13]	—	—	—	20.0	19.7	—	—	19.4	20.2
Diesel	[13]	—	—	—	22.8	22.4	—	—	26.4	23.5
Diesel	[13]	—	—	—	32.1	30.6	—	—	33.3	30.0
Diesel	[13]	—	—	—	31.3	30.2	—	—	34.5	31.4
Diesel	[13]	—	—	—	37.9	39.5	—	—	40.9	39.0
Diesel	[13]	—	—	—	26.1	26.4	—	—	29.9	26.3
Diesel	[13]	—	—	—	39.5	38.7	—	—	39.8	38.7
Diesel	[13]	—	—	—	25.5	24.4	—	—	29.0	24.5
Diesel	[15]	26	—	—	27	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	29	—	—	31	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	17	—	—	17	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	19	—	—	18	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	52	—	—	51	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	41	—	—	38	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	87	—	—	87	—	—	—	—	—
Diesel	[15]	17	—	—	16	—	—	—	—	—
Querosina	[15]	17	—	—	16	—	—	—	—	—
Querosina	[15]	76	—	—	79	—	—	—	—	—
GLC	[16]	34.5	41.5	—	—	—	—	—	—	—
GLP	[16]	27.9	39.2	—	—	—	—	—	—	—
ACL	[16]	71.4	87.7	—	—	—	—	—	—	—
ACL	[17]	—	69	39.12	—	—	—	—	—	—
GLP/ACL/GLC	[17]	—	52.5	27.55	—	—	—	—	—	—
ACL	[17]	—	68.5	43.1	—	—	—	—	—	—
80%GLP/20%ACL	[17]	—	33.1	19.8	—	—	—	—	—	—
85%GLP/15%ACL	[17]	—	38.3	18.11	—	—	—	—	—	—
ACL	[17]	—	37.1	28.2	—	—	—	—	—	—
GLP	[17]	—	30.4	11.9	—	—	—	—	—	—
60%GLP/40%ACL	[17]	—	39.0	20.8	—	—	—	—	—	—
GLP	[17]	—	45.8	13.0	—	—	—	—	—	—
67%GLP/33%GLC	[17]	—	42.4	15.0	—	—	—	—	—	—
90%GLP/10%GLC	[17]	—	36.9	13.3	—	—	—	—	—	—
GLP	[18]	—	23.6	11.4	—	—	—	—	—	—
ACL	[18]	—	75.45	43.7	—	—	—	—	—	—
GLC	[18]	—	52.4	15.7	—	—	—	—	—	—
FT	[18]	—	0.9	0.2	—	—	—	—	—	—
Diesel	[19]	—	21.4	—	37.2	—	—	—	—	—
Diesel	[19]	—	32.3	—	36.4	—	—	—	—	—
Diesel Ligero	[19]	—	31.0	—	37.2	—	—	—	—	—
Diesel Ligero HT	[19]	—	26.0	—	31.4	—	—	—	—	—
Diesel Pesado	[19]	—	28.0	—	34.4	—	—	—	—	—
Diesel Pesado HT	[19]	—	20.0	—	22.6	—	—	—	—	—
Diesel Bajo azufre	[20]	—	29.9	—	—	23.7	—	—	—	—
Diesel Bajo aromáticos	[20]	—	11.0	—	11.2	—	—	—	—	—

GLC: gasóleo ligero de coquizadora; GLP: gasóleo ligero de primaria; ACL: aceite ciclico ligero; FT: producto de Fischer-Tropsch; HT: hidrotratado.

^a % de carbón aromático; ^b % de protón aromático; ^c % volumen.

Tabla 2. (Continuación) Contenido de aromáticos de diferentes muestras mediante distintas técnicas de caracterización.

Muestra	Ref	CC	FIA	UV	HPLC	MS	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	FIMS	SFC
		% p	% v	%p C _A	% p	% p	% p	% p	% p	% p
GLP	[21]	—	15.8	—	26.0	—	—	—	—	—
ACL	[21]	—	73.9	—	70.2	—	—	—	—	—
GLP/ACL	[21]	—	33.8	—	40.6	—	—	—	—	—
ACL HT	[21]	—	71.4	—	70.9	—	—	—	—	—
ACL	[21]	—	72.8	—	74.8	—	—	—	—	—
Diesel	[22]	—	43.9	—	—	45.1	32 ^a	28 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	16.6	—	—	16.1	10 ^a	11 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	43.9	—	—	45.1	32 ^a	28 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	46.9	—	—	43.2	28 ^a	27 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	19.0	—	—	16.0	10 ^a	9 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	33.5	—	—	25.7	14 ^a	13 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	11.1	—	—	9.0	4 ^a	6 ^b	—	—
Diesel	[22]	—	42.9	—	—	41.1	23 ^a	23 ^b	—	—
Diesel	[23]	—	37	—	—	33.1c	—	—	—	—
Diesel	[23]	—	45	—	—	40.6c	—	—	—	—
Diesel	[23]	—	43	—	—	37.0c	—	—	—	—
Diesel	[23]	—	25	—	—	20.3c	—	—	—	—
Diesel	[23]	—	14	—	—	10.9c	—	—	—	—
Diesel	[23]	—	0	—	—	2.6c	—	—	—	—
Gasóleo	[24]	—	26.1	—	—	25.5	33.4	—	—	30.1
GLC	[24]	—	12.3	—	—	25.6	28.0	—	—	26.9
GLC	[24]	—	75.0	—	—	73.4	76.5	—	—	77.0
Crudo	[24]	—	55.2	—	—	57.0	67.7	—	—	61.8
Diesel	[24]	—	74.2	—	—	73.0	83.7	—	—	77.7
ACL	[24]	—	31.8	—	—	30.9	30.6	—	—	23.5
Diesel	[24]	—	28.9	—	—	26.9	29.1	—	—	28.8
Diesel	[24]	—	63.9	—	—	51.0	57.5	—	—	52.7
Diesel	[24]	—	24.2	—	—	27.1	31.6	—	—	24.4
GLC	[24]	—	38.4	—	—	46.3	48.9	—	—	43.6
GLC	[24]	—	38.5	—	—	45.7	49.0	—	—	44.2
Diesel	[24]	—	26.2	—	—	29.0	37.4	—	—	30.4
Gasóleo	[24]	—	30.7	—	—	30.5	33.4	—	—	36.3
Gasóleo	[24]	—	—	—	—	34.5	39.0	—	—	40.3
Gasóleo	[24]	—	36.8	—	—	36.1	46.3	—	—	35.2
GLC/ACL HT	[24]	—	35.7	—	—	34.3	35.5	—	—	34.7
GLC/ACL	[24]	—	64.0	—	—	57.7	61.9	—	—	60.5
GPP/Gasóleo	[24]	—	33.8	—	—	30.8	36.7	—	—	34.3
Mezcla sintética	[24]	—	56.5	—	—	58.3	67.1	—	—	62.2
GLC/diesel	[24]	—	42.8	—	—	41.7	43.3	—	—	—
Crudo sintético	[24]	—	28.2	—	—	28.6	29.3	—	—	29.4
Gasóleo/ACL	[24]	—	48.9	—	—	63.9	73.9	—	—	65.7
Gasóleo	[24]	—	28.5	—	—	26.3	33.3	—	—	29.8
Mezcla sintética	[24]	—	58.7	—	—	67.1	73.3	—	—	—
Turbosina	[25]	—	18.9	—	—	—	—	—	—	21.3
Diesel	[25]	—	19.7	—	—	—	—	—	—	21.3
Crudo sintético	[25]	—	41.6	—	—	—	—	—	—	42.9
Turbosina	[25]	—	13.5	—	—	—	—	—	—	17.5
Diesel	[25]	—	32.1	—	—	—	—	—	—	36.2
Diesel	[25]	—	22.8	—	—	—	—	—	—	25.6
Mezcla sintética	[25]	—	36.6	—	—	—	—	—	—	39.2
Crudo sintético HT	[25]	—	16.8	—	—	—	—	—	—	15.5
GLC	[25]	—	37.9	—	—	—	—	—	—	39.7

GLC: gasóleo ligero de coquizadora; GLP: gasóleo ligero de primaria; ACL: aceite cíclico ligero; FT: producto de Fischer-Tropsch; HT: hidrotratado.

^a % de carbón aromático; ^b % de protón aromático; ^c % volumen.

Tabla 2. (Conclusión) Contenido de aromáticos de diferentes muestras mediante distintas técnicas de caracterización.

Muestra	Ref	CC	FIA	UV	HPLC	MS	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	FIMS	SFC
		% p	% v	%p C _A	% p	% p	% p	% p	% p	% p
GPC	[25]	—	31.7	—	—	—	—	—	—	32.6
Diesel	[25]	—	25.5	—	—	—	—	—	—	27.6
Diesel	[26]	—	24.60	—	—	—	—	—	—	28.32
Diesel	[26]	—	26.20	—	—	—	—	—	—	30.39
Diesel	[26]	—	26.40	—	—	—	—	—	—	31.70
Diesel	[26]	—	22.80	—	—	—	—	—	—	26.10
Diesel	[26]	—	22.60	—	—	—	—	—	—	26.07
Diesel	[26]	—	20.43	—	—	—	—	—	—	23.90
Diesel HT	[26]	—	22.90	—	—	—	—	—	—	26.24
Querosina	[26]	—	21.08	—	—	—	—	—	—	24.35
Querosina	[26]	—	22.30	—	—	—	—	—	—	25.93
Turbosina	[26]	—	17.03	—	—	—	—	—	—	20.35
Turbosina	[26]	—	17.59	—	—	—	—	—	—	20.62

HT: hidrotratado

cionado por el integrador es igual al porcentaje en peso sin que haya necesidad de preparar curvas de calibración o factores de respuesta, lo que se traduce en tiempos de análisis por muestra, más cortos. Con este equipo ya se encuentra implementado el método estándar ASTM D-5186 [8]. La técnica fue desarrollada inicialmente para la medición del contenido total de compuestos aromáticos, pero actualmente de acuerdo al método descrito por Li y *col.* [27] que utiliza columnas capilares, es posible obtener información sobre el tipo de aromáticos que componen la muestra.

El empleo del método UV tuvo su auge en años anteriores al desarrollo de los métodos de HPLC debido a que proporcionaba información sobre el contenido total de carbonos aromáticos y además, permitía distinguir entre tipos de carbonos aromáticos (mono, di y poli aromáticos). Sin embargo, no es muy confiable ni reproducible, requiere de la implementación de un método meticuloso, aunque el costo del equipo necesario no es elevado. Actualmente su empleo ha disminuido debido al avance de otras técnicas como la de HPLC y SFC que aportan el mismo tipo de información con mayor rapidez y precisión. No existe una técnica estándar que utilice el método de UV para la cuantificación de aromáticos y su uso se ha restringido a publicaciones científicas [9].

La técnica de RMN proporciona información en cuanto al contenido total de carbonos aromáticos (RMN-¹³C) y de hidrógenos aromáticos (RMN-H), los cuales usados convenientemente mediante correlaciones, pueden proporcionar un estimado del contenido de compuestos aromáticos presentes en una mezcla. No distingue entre tipos de compuestos aromáticos. Es un método sencillo y rápido que sin embargo requiere de un operario experto. El costo del equipo es elevado. Empleando esta técnica ya existe un método estándar que es el IP-392-90 [10].

Para la cuantificación de compuestos aromáticos mediante MS se encuentran dos técnicas estándar, la ASTM D-2425

[11] y la ASTM D-3239 [12]. Ambas técnicas proporcionan el contenido total de compuestos aromáticos así como la distribución por tipo de compuesto en la mezcla. La implementación de estas técnicas requiere de una inversión elevada en equipo y de un operario experto. Los resultados que proporcionan son confiables y reproducibles.

Finalmente, el método FIMS, descrito recientemente por Briker [13], parece tener muchas ventajas, ya que de acuerdo con estos autores, proporciona el contenido total y la composición química por tipo de compuestos (mono-, di-, y tri-aromáticos) en el diesel y los resultados obtenidos correlacionan bien con los que se adquieren por otros métodos. Además proporciona los contenidos de parafinas lineales, isoparafinas y cicloparafinas del combustible estudiado con el resultado en número de carbonos. Este método no requiere llevar a cabo ninguna separación previa, sin embargo, el equipo es costoso y el operario a efectuarla debe estar altamente calificado.

Análisis de la información de la literatura

Los datos de contenido de aromáticos utilizados para este análisis comparativo con las diferentes técnicas empleadas se presentan en la Tabla 2. Para poder comparar una técnica con la otra se trazaron gráficas con los datos obtenidos ajustando a una recta. Un ejemplo de estos trazos se presenta en la Figura. Con las correlaciones lineales obtenidas, se calcularon los valores de contenido de aromáticos y se compararon con los correspondientes valores experimentales, obteniéndose la desviación estándar. El resumen de estos resultados se presenta en la Tabla 3.

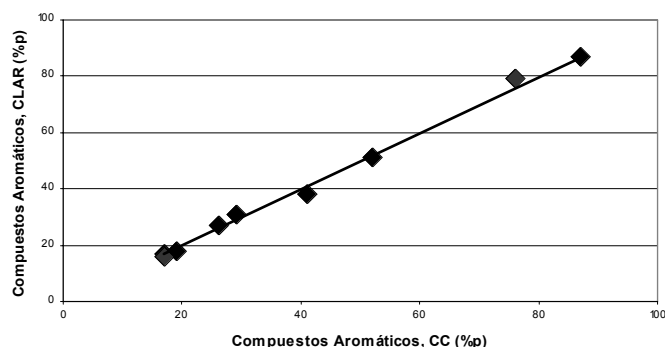
De las quince correlaciones estudiadas para relacionar los distintos métodos de cuantificación de compuestos aromáticos, once de ellas presentan un valor de correlación mayor a 0.95, lo que indica una buena confiabilidad para la conversión entre una y otra. Las correlaciones entre los méto-

Tabla 3. Resumen de las correlaciones encontradas en las comparaciones de las técnicas de caracterización de aromáticos.

<i>y</i>		<i>x</i>		<i>m</i>	<i>b</i>	No. Datos	<i>R</i> ²	Desv. Estándar
HPLC	(% p)	CC	(% p)	1.0150	-0.7476	9	0.9958	1.7368
FIA	(% v)	CC	(% p)	1.1614	4.3337	3	0.9902	2.7097
FIA	(% v)	UV	(% p CA)	1.3332	14.5040	15	0.7797	8.9416
FIA	(% v)	HPLC	(% p)	1.0179	-3.9401	28	0.9736	2.8764
FIA	(% v)	MS	(% p)	0.9725	0.0234	48	0.9209	4.6964
FIA	(% v)	RMN	(% p)	0.8701	-0.1827	23	0.8443	6.7496
FIA	(% v)	SFC	(% p)	0.9787	-2.2646	59	0.9436	0.3641
FIA	(% v)	FIMS	(% p)	0.8881	-1.7176	16	0.9727	1.4032
RMN	(% p)	MS	(% p)	1.0812	1.7633	24	0.9691	3.1219
SFC	(% p)	MS	(% p)	1.0422	-0.2229	38	0.9799	2.4286
SFC	(% p)	RMN	(% p)	0.9473	-1.1698	22	0.9605	3.3942
SFC	(% p)	HPLC	(% p)	0.9585	1.1275	16	0.9934	0.7418
SFC	(% p)	FIMS	(% p)	0.9487	-0.2880	16	0.9617	1.7858
FIMS	(% p)	MS	(% p)	0.9668	2.4453	16	0.9665	1.7264
FIMS	(% p)	HPLC	(% p)	0.9745	2.3405	16	0.9611	1.8602

Tabla 4. Correlaciones encontradas en las comparaciones de las técnicas de caracterización de aromáticos desarrolladas por Lee [24].

<i>y</i>		<i>x</i>		<i>m</i>	<i>R</i> ²	Diferencia promedio	Desv. Estándar
1	RMN (% p)	MS (% p)		1.07	0.968	5.65	3.32
2	SFC (% p)	RMN (% p)		0.93	0.962	-3.42	3.37
3	SFC (% p)	FIA (% v)		0.91	0.893	3.06	5.66
4	SFC (% p)	MS (% p)		1.02	0.978	2.23	2.47

**Fig. 1.** Correlación entre los métodos HPLC y CC para el análisis de contenido de aromáticos en diferentes muestras.

$$\text{FIA} = 0.8347 \text{ SFC} + 0.4172$$

Esto tal vez se explique a que se presenta esta correlación únicamente para diesel y nosotros utilizamos datos para diferentes tipos de productos de refinación.

El análisis FIA presenta generalmente mala correlación con otros métodos particularmente en lo referente al valor de la ordenada al origen, en donde se encontraron valores entre -3.94 y 14.5 % en volumen de aromáticos. El método FIA esta sujeto a interferencias y puede ser particularmente problemático para los líquidos con temperatura final de ebullición superior a los +315 °C.

Finalmente es importante aclarar que estas correlaciones tienen fines únicamente comparativos y deben de ser reemplazadas por el método analítico respectivo en cuanto sea posible.

Conclusiones

De las quince correlaciones obtenidas para relacionar los diferentes métodos de análisis de compuestos aromáticos, se encontraron once que pueden considerarse como excelentes. En contraste, las correspondientes al análisis de FIA y el de ultravioleta (UV), y el de FIA en función de los valores obtenidos con Resonancia Magnética Nuclear (RMN) presentan una correlación muy pobre. Sin embargo, esto no es tan

dos de FIA contra MS y contra SFC son regulares (entre 0.9 y 0.95), mientras las correlaciones entre el método FIA y la técnica de UV y RMN son definitivamente malas (0.7795 y 0.8443).

Entre las correlaciones descritas en la literatura para la conversión del contenido de aromáticos obtenidos por uno u otro método se encuentran las descritas por Lee [24] que pueden verse en la Tabla 4, las cuales presentan una coincidencia razonable con las obtenidas en este trabajo.

La correlación entre los métodos de FIA y SFC descrita en la literatura [26] es diferente a la encontrada por nosotros:

importante puesto que estas técnicas cada vez están mas en desuso y está siendo sustituidas por técnicas de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Cromatografía de Fluidos Supercríticos (SFC) y Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (MS).

Bibliografía

1. http://www.pemex.com/files/dcpe/eprohidro_esp.xls
2. Shiflett, W. Nat. Petr. Refin. Assoc. (2001) [Techn. Paper] AM-01-29.
3. Especificación PEMEX No. 301/2000.
4. ASTM D 2549-02. Separation of Representative Aromatics and No aromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>, 1-6.
5. ASTM D 2007-02. Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatography Method. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>, 1-8.
6. ASTM D 1319-02. Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescence Indicator Absorption. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>, 1-8.
7. IP-391/90. Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Diesel Fuels and Distillates-High Performance Liquid Chromatography Refractive Index Detection Method. IP, 1-3.
8. ASTM D 5186-99. Determination of Aromatic Content of Diesel Fuels by Supercritical Fluid Chromatography. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>, 1-5.
9. Jones, L.C. Taylor, L.W. *Anal. Chem.* **1955**, 27, 228-237.
10. IP-392/90. Determination of Aromatic Hydrogen and Carbon Content-High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Method. IP, 1-4.
11. ASTM D 2425-99: Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>1-6.
12. ASTM D 3239-91. Aromatic Types Analysis of Gas Oil Aromatic Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry. ASTM International. <http://www.ihserc.com/>, 1-15.
13. Briker, Y.; Ring, Z.; Iachelli, A.; Mc Lean, N.; Rahimi, P. M.; Fairbridge, C.; Malhotra, R.; Coggiola, M. A.; Young, S. E. *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 23-37.
14. Seizinger, D. E.; Hoekman, S. K. **1984**, *Nat. SAE The Energy Resource for Advancing Mobility*. [Techn. Paper] 841363.
15. Cookson, D.J.; Rix, C.J.; Shaw, I. M.; Smith, B.E. *J. Chromatography*, **1984**, 312, 237-246.
16. Yoes, J.R.; Asim, M.Y. *Oil & Gas J.* **1987**, May 11, 54-58.
17. Suchanek, A.; Hamilton, G. **1992**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-92-19.
18. Erwin, J. in: *1992 Symposium on Processing and Product Selectivity of Synthetic Fuels presented before the Division of Fuel Chemistry*. Am. Chem. Soc. Washington DC, August, **1992**, 1915-1923.
19. Desai, H.P.; Johnson, C.; Lee, S. L.; de Wind. M. **1993**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-93-57.
20. Leddy, D. G.; Gratz, L. D.; Bagley S. T. in: *1992 Symposium on Processing and Product Selectivity of Synthetic Fuels presented before the Division of Fuel Chemistry*. Am. Chem. Soc. Washington DC, August, **1992**, 17-24.
21. Asim, Y.M.; Keyworth, D. A.; Zoller, J. R.; Platenga, F. L.; Lee S. L. **1990**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-90-19.
22. Ullman T. **1989**, *SAE* [Techn. Paper] 892072.
23. Scienicky, E. J.; Jass, R. E.; Slodoske W. S. **1990**, *SAE* [Techn. Paper] 902/72.
24. Lee, S. W.; Coulombe, S.; Glavincevsky B. *Energy & Fuels*, **1990**, 4, 20-23.
25. Lee, S. W.; Coulombe, S. *J. Liq. Chromatogr. Sci.* **1990**, 13, 3221-3224.
26. Marroquín, G.; Santana, G. E.; Ancheyta, J.; Ramírez, A.; del Río H. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2002**, 46, 362-367.
27. Li, W.; Malik, A.; Lee, M. L.; Jones, B. A.; Porter, N. L.; Richter B. E. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 647-654.