

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN CORTES DERIVADOS DEL PETRÓLEO

Verónica López; María Bernarda Epele

veronica.lopez@ypftecnologia.com

Y-TEC, Baradero s/n, Ensenada, Buenos Aires (1925)

▪ Sinopsis

El envenenamiento de catalizadores por compuestos nitrogenados presentes en los cortes derivados del petróleo, ocurre con frecuencia generando pérdidas económicas para las refinerías de petróleo. El método de control que se utiliza para evitar estos problemas es la determinación del contenido total de nitrógeno, pero esta información resulta insuficiente para prevenir el envenenamiento. Esto se debe a que no todos los compuestos nitrogenados, sino aquellos que poseen cierta reactividad y concentración, son los que afectan la actividad catalítica. Por otro lado, los compuestos nitrogenados se presentan generalmente en concentraciones muy bajas formando parte de la matriz compleja característica de los cortes destilados del petróleo.

Por ende, para poder comprender, mejorar y optimizar los procesos catalíticos de las refinerías es necesario conocer cuáles son los compuestos nitrogenados presentes en las corrientes de carga a los diferentes procesos y en qué concentración se encuentra cada uno de ellos.

Para el desarrollo del trabajo se recurrió al uso combinado de tres técnicas cromatográficas: cromatografía preparativa en columna, cromatografía gaseosa acoplada a un detector de masas (GC-MSD) y cromatografía gaseosa acoplada a un detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (GC-NCD)¹. Esta combinación fue de gran importancia en la elucidación de las especies presentes en las muestras. La cuantificación de las especies nitrogenadas se realizó correlacionando el resultado del contenido de nitrógeno total, determinado por medio de la norma ASTM D 5762-12², con la señal obtenida por medio de GC-NCD.

Finalmente, esta herramienta tiene un gran impacto económico generado por: mejora en la operación de las unidades, la prevención de la contaminación de catalizadores y la reducción del impacto ambiental.

▪ Introducción

El control de compuestos nitrogenados presentes en derivados del petróleo ha tomado una particular relevancia durante los últimos años. Esto se debe, entre otras cosas, a que éstos son los principales responsables del envenenamiento de catalizadores. Un ejemplo es el caso del hidrocracking, donde se utilizan como catalizadores zeolitas o alúmina que ven inhibida su función ácida por los compuestos básicos de N. Otros catalizadores que pueden verse afectados son los involucrados en los procesos de isomerización y reformado de nafta. Si bien las cargas se someten a un hidrotratamiento previo para la eliminación de compuestos de nitrógeno y azufre, aquellos que no se descomponen pueden provocar el envenenamiento de los catalizadores que se utilizan en estos procesos.

Este problema de envenenamiento por compuestos de nitrógeno genera pérdidas económicas para las compañías refinadoras de petróleo. Sin embargo, dicho inconveniente no puede prevenirse monitoreando un cambio en el contenido total de este elemento en las cargas, ya que aunque dicho valor se mantenga

relativamente constante, la presencia de ciertos compuestos de nitrógeno (dependiendo su reactividad y concentración individual) afecta la actividad catalítica.

Por estos motivos, la identificación y cuantificación de los compuestos nitrogenados presentes en los distintos cortes derivados del petróleo es necesaria para comprender, mejorar y optimizar los procesos catalíticos de las refinerías. Entre las familias de compuestos que contienen nitrógeno podemos mencionar Piridinas, Pirroles, Anilinas, Indoles, Quinolinas y Carbazoles.

El objetivo del trabajo fue seleccionar una serie de metodologías capaces de separar, identificar y cuantificar los distintos compuestos nitrogenados en todos los productos de interés: cortes de nafta, gasoil y productos que se obtienen de la ACE (reactor a escala de laboratorio para el estudio de procesos de FCC) con contenido total de N comprendido en el rango de 10 a 1500mg/kg. Para ello, se desarrolló un método cromatográfico con un detector de quimioluminiscencia específico para nitrógeno (NCD) que es altamente selectivo a N en matrices complejas de hidrocarburos. Además, la respuesta del detector es equimolar para N, esto se refiere a que la señal generada es proporcional a la cantidad de N que ingresa al detector y es independiente de la estructura molecular del compuesto que lo contiene. La equimolaridad permite que se puedan cuantificar compuestos de los cuales no se posee estándar.

Las características mencionadas hacen del NCD el detector más recomendado por los expertos² para la especiación de compuestos de nitrógeno y haya sido el elegido para llevar a cabo este desarrollo.

Las especies nitrogenadas se encuentran en muy baja proporción en relación al resto de los hidrocarburos que están presentes en los cortes destilados del petróleo. Por esta razón fue necesario recurrir al uso combinado de tres técnicas cromatográficas: cromatografía preparativa en columna, cromatografía gaseosa acoplada a un detector de masas (GC-MSD) y cromatografía gaseosa acoplada a un detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (GC-NCD), para identificar y cuantificar las especies de interés. Las cromatografías son un grupo de técnicas de separación selectiva de moléculas, en las que los componentes de una mezcla compleja pueden ser identificados y/o purificados.

En un primer paso y con el objetivo de extraer los compuestos nitrogenados de la matriz, se realizó la cromatografía preparativa en columna. Luego, con el fin de identificar las especies aisladas, las fracciones recolectadas se analizaron mediante GC-MSD. La información obtenida se utilizó para realizar la asignación de los picos hallados en las muestras mediante el análisis por GC-NCD.

▪ Desarrollo

Para el desarrollo de esta metodología, se empleó un Cromatógrafo Gaseoso Agilent 7890A, acoplado a un detector de quimioluminiscencia para nitrógeno (GC-NCD). Los análisis realizados se agrupan en las siguientes etapas:

- Etapa I. Optimización de los parámetros del GC
- Etapa II. Correlación tiempo de retención y punto de ebullición
- Etapa III. Identificación de compuestos nitrogenados mediante técnicas complementarias
- Etapa IV. Cuantificación de compuestos nitrogenados

Optimización de los parámetros del GC

Se definieron los siguientes parámetros como fijos:

Columna: **30m x 320µm x 1µm con fase estacionaria (5%-Fenil)-metilpolisiloxano**
Gas Carrier: Helio

Flujo constante: 1ml/min

Detector: NCD

Temperatura 900°C

Hidrógeno 7,6sccm

Oxígeno 5,3sccm

Presión 79torr

Mediante inyecciones de muestras problema se ajustaron los parámetros restantes. Las condiciones cromatográficas óptimas encontradas para cada corte se enuncian en la *Tabla 1*:

Tipo de producto	N total (mg/kg)		
	10 a 100	100 a 500	500 a 1500
Nafta	Volumen de inyección: 0,5 µL	Volumen de inyección: 0,5 µL	NA
	Split: 2:1	Split: 5:1	
	T° inyector: 250°C	T° inyector: 250°C	
	Programa de T° del horno:	Programa de T° del horno:	
Gasoil	Isoterma a 70°C durante 20 minutos	Isoterma a 70°C durante 20 minutos	
	Calentamiento a 6,0°C/ min hasta 250°C	Calentamiento a 6,0°C/ min hasta 250°C	
	Isoterma a 250°C durante 10 minutos.	Isoterma a 250°C durante 10 minutos.	
	Válvula descoquizadora:	Válvula descoquizadora:	
Producto de la ACE	On: 49,5min	On: 49,5min	
	Off: 50,5min.	Off: 50,5min.	
	LD: 50ug/kg	LD: 85ug/kg	
	Volumen de inyección: 0,5 µL	Volumen de inyección: 0,5 µL	Volumen de inyección: 0,5 µL
Gasoil	Split: 2:1	Split: 5:1	Split: 15:1
	T° inyector: 320°C	T° inyector: 320°C	T° inyector: 320°C
	Programa de T° del horno:	Programa de T° del horno:	Programa de T° del horno:
	Inicia a 100°C	Inicia a 100°C	Inicia a 100°C
Producto de la ACE	Calentamiento a 4,0°C/ min hasta 320°C	Calentamiento a 4,0°C/ min hasta 320°C	Calentamiento a 4,0°C/ min hasta 320°C
	Isoterma a 320°C durante 15 minutos	Isoterma a 320°C durante 15 minutos.	Isoterma a 320°C durante 15 minutos.
	Válvula descoquizadora:	Válvula descoquizadora:	Válvula descoquizadora:
	On: 68,5min	On: 68,5min	On: 68,5min
Producto de la ACE	Off: 69,5min	Off: 69,5min	Off: 69,5min
	LD: 50ug/	LD: 110ug/kg	LD: 250ug/kg
	NA	Volumen de inyección: 0,5 µL	Volumen de inyección: 0,5 µL
		Split: 5:1	Split: 15:1
Producto de la ACE		T° inyector: 320°C	T° inyector: 320°C
		Programa de T° del horno:	Programa de T° del horno:
		Isoterma a 70°C durante 10 minutos	Isoterma a 70°C durante 10 minutos
		Calentamiento a 6,0°C/ min hasta 320°C	Calentamiento a 6,0°C/ min hasta 320°C
Producto de la ACE		Isoterma a 320°C durante 18 minutos.	Isoterma a 320°C durante 18 minutos.
		Válvula descoquizadora:	Válvula descoquizadora:
		On: 89min	On: 89min
		Off: 90 min.	Off: 90 min.
Producto de la ACE		LD: 110ug/kg	LD: 250ug/kg

Tabla 1: Condiciones cromatográficas encontradas para los cortes de nafta, gasoil y producto de la ACE a distintas concentraciones de N total.

Correlación tiempo de retención y punto de ebullición

Una vez encontradas las condiciones finales para cada metodología se procedió a realizar la correlación mencionada en la introducción.

Para ello se inyectaron compuestos nitrogenados cuyo punto de ebullición (Peb) es perfectamente conocido. Para cada metodología se determinó el tiempo de retención en la columna (Tr) de cada compuesto y se realizó la curva de calibración correspondiente. A continuación se muestran las tablas (2 a 4) y los ajustes lineales para las tres metodologías (figuras 1 a 3).

Nafta

Peb (°C)	Tr (min)	Compuesto	Fórmula
115	2,94	Piridina	C ₅ H ₅ N
129	4,27	2-Metil piridina	C ₆ H ₇ N
184	12,06	Anilina	C ₆ H ₇ N

Tabla 2: Tiempo de retención obtenido con las condiciones de nafta de la Tabla 1, para tres patrones de N.

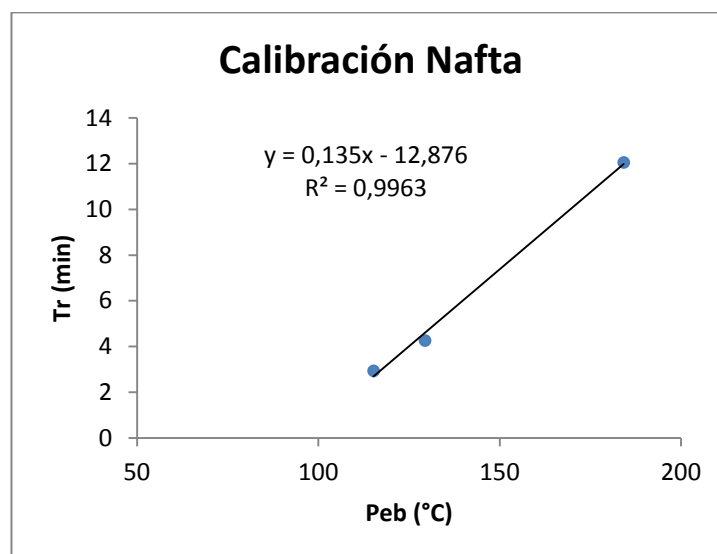


Figura 1: Ajuste lineal de los valores de tiempo de retención vs punto de ebullición con los datos informados en la Tabla 2

Gasoil

Peb (°C)	Tr (min)	Compuesto	Fórmula
115	1,05	Piridina	C ₅ H ₅ N
129	2,23	2-Metil piridina	C ₆ H ₇ N
184	10,15	Anilina	C ₆ H ₇ N
238	19,25	Quinoleína	C ₉ H ₇ N

Tabla 3: Tiempo de retención obtenido con las condiciones para gasoil de la Tabla 1, para cuatro patrones de N.

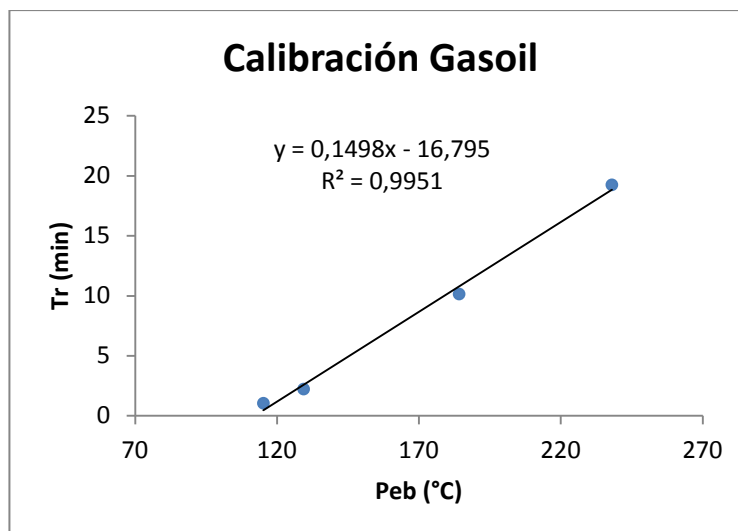


Figura 2: Ajuste lineal de los valores de tiempo de retención vs punto de ebullición con los datos informados en la Tabla 3.

Producto de la ACE

Peb (°C)	Tr (min)	Compuesto	Fórmula
115	2,97	Piridina	C ₅ H ₅ N
129	4,26	2-Metil piridina	C ₆ H ₇ N
184	11,76	Anilina	C ₆ H ₇ N
238	21,64	Quinoleína	C ₉ H ₇ N

Tabla 4: Tiempo de retención obtenido con las condiciones para producto de la ACE de la Tabla 1, para cuatro patrones de N.

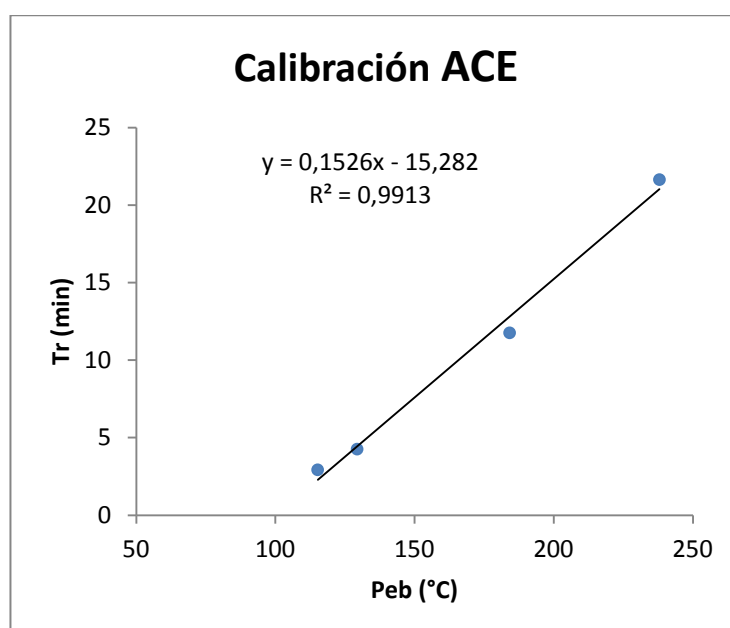


Figura 3: Ajuste lineal de los valores de tiempo de retención vs punto de ebullición con los datos informados en la Tabla 4.

Puede observarse que para los tres tipos de productos los ajustes que se obtuvieron fueron muy buenos, $R^2 > 0,99$.

Identificación de compuestos nitrogenados mediante técnicas complementarias

Parar identificar los compuestos nitrogenados por cromatografía acoplada a espectrometría de masas fue necesario aislarlos de la matriz. Como se ha mencionado anteriormente los cortes estudiados están compuestos por una gran cantidad de especies y esto dificulta su separación mediante cromatografía gaseosa. Por ello, previo a ésta, se realizó la separación en columna preparativa. De esta manera se extraen los compuestos de interés en diferentes fracciones que contienen un número menor de componentes que la mezcla original y se facilita su análisis por GC-MSD.

Esta etapa se realizó únicamente con la finalidad de identificar los compuestos de interés, pero no forma parte de la metodología final de cuantificación.

Esta etapa se realizó en 2 pasos:

- Separación en columna preparativa
- Inyección y análisis en GC-MSD y GC-NCD

Separación en columna preparativa

Se evaluó un conjunto de métodos de separación^{3, 4, 5}, de los cuales, utilizando criterios de simplicidad y factibilidad de realizarse, se desarrolló la metodología que se muestra en la figura 4.

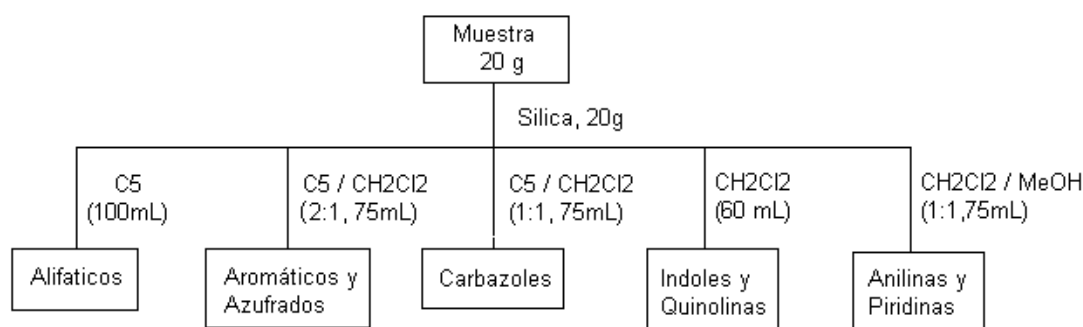


Figura 4: Esquema del procedimiento de separación utilizado, este informa que solvente y que volumen del mismo se usó para eluir de la columna preparativa cada fracción de compuestos de N.

La **cromatografía** en columna preparativa se basa en el principio de retención selectiva. Los distintos compuestos de una mezcla son separados en base a la afinidad de las moléculas por la fase estacionaria o por la fase móvil. Variando la polaridad de la fase móvil se pueden separar y coleccionar las familias de compuestos en las diferentes fracciones.

Se empleó una columna cromatográfica de vidrio (50cm x 3,6 cm) rellena con sílica gel (mesh 60) siguiendo el esquema de trabajo detallado en la figura anterior.

Inyección y análisis en GC-MSD y GC-NCD

Las distintas fracciones obtenidas en la columna preparativa se inyectaron en un Cromatógrafo Gaseoso HP 6890 acoplado a un detector de masas HP5973⁵. El método cromatográfico utilizado fue desarrollado

internamente para poder resolver (separar) la mayor cantidad de compuestos de la fracción analizada. Se resumen a continuación los parámetros del mismo:

Columna: **60m x 250µm x 0,25µm con fase estacionaria (5%-Fenil)-metilpolisiloxano**

Gas Carrier: Helio

Flujo constante: 1,4 ml/min

T° inyector: 250°C

Programa de T° del horno:

Inicia a 100°C, rampa de calentamiento a 5,0°C/ min hasta 300°C

Isoterma a 300°C durante 10 minutos.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es un método analítico que combina las propiedades separativas de la cromatografía con la información estructural que puede brindar la espectrometría de masas. Esta combinación permite identificar diferentes sustancias dentro de una mezcla. Con la espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto analizado así como obtener información sobre estructura molecular del mismo (grupos funcionales, tipo de uniones, etc). Para ello se ionizan las moléculas y los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z). El registro obtenido se denomina espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados. Cada compuesto tiene un espectro de masas que le es propio dependiendo de su estructura molecular. Entonces, luego de ser separada la muestra en los distintos compuestos en el cromatógrafo, las sustancias son sometidas a un haz de electrones que fragmenta los compuestos dependiendo su estructura, estas fragmentaciones se grafican en m/z vs abundancia de los iones. Finalmente, la identificación de las sustancias se realiza comparando el espectro de masa del compuesto analizado en el cromatograma con una base de datos de la biblioteca del software del equipo.

Si bien no se logró separar completamente las familias de compuestos, mediante la cromatografía en columna realizada, se obtuvieron fracciones enriquecidas en las mismas lo cual permitió la identificación de los compuestos nitrogenados mediante GC-MSD. La información obtenida a partir de esta identificación se utilizó para asignar compuestos a los picos presentes en los cromatogramas obtenidos con el GC-NCD. A continuación se muestran los cromatogramas de cada fracción obtenidos en el CG-NCD:

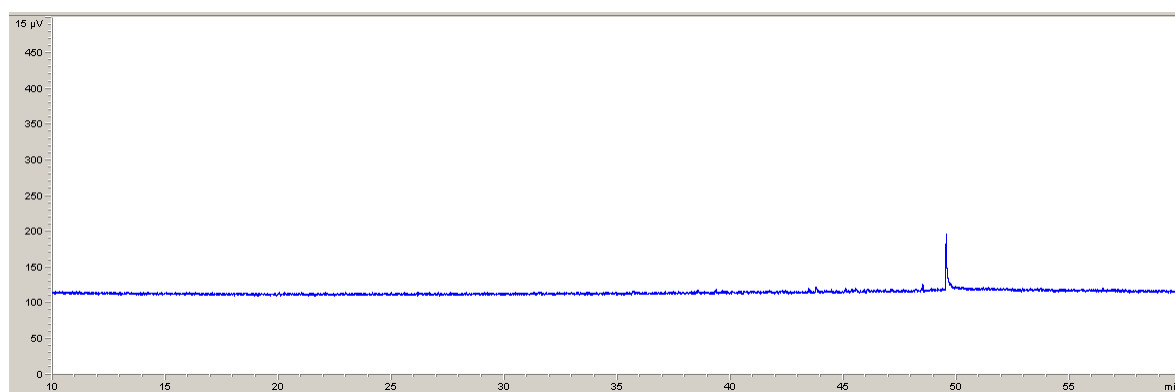


Figura 5: Cromatograma obtenido de la fracción Alifático. En el mismo no se visualizan compuestos nitrogenados. La señal a los 50 minutos es producto de la activación de la válvula descoquizadora.

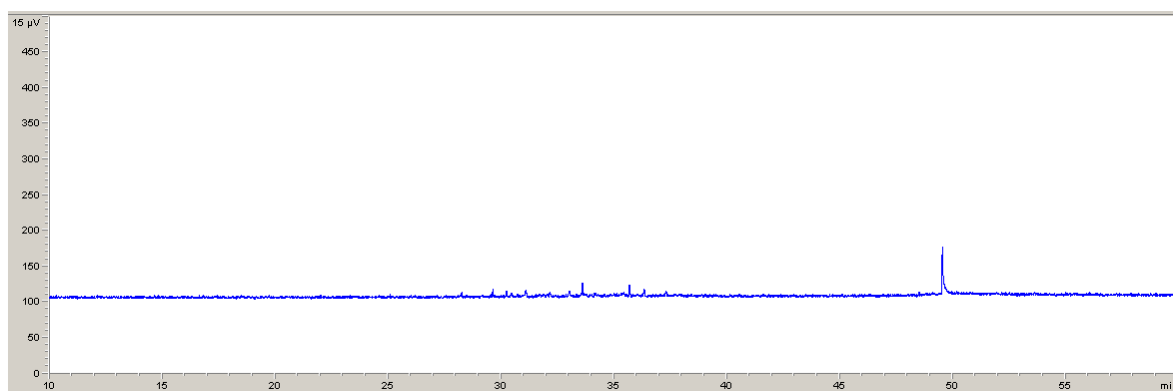


Figura 6: Cromatograma obtenido de la fracción Aromáticos y Azufrados. En el mismo no se visualizan mayormente compuestos nitrogenados. La señal a los 50 minutos es producto de la activación de la válvula descoquizadora.

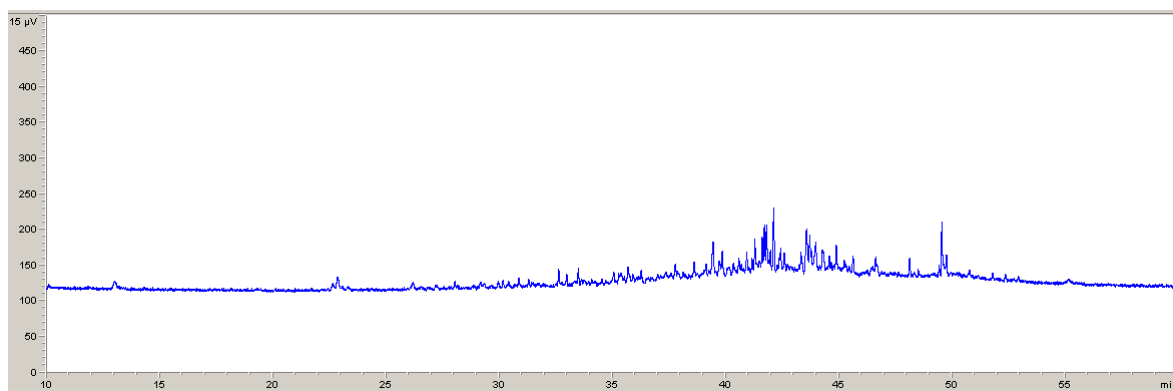


Figura 7:. Cromatograma obtenido de la fracción Carbazoles. La señal a los 50 minutos es producto de la activación de la válvula descoquizadora.

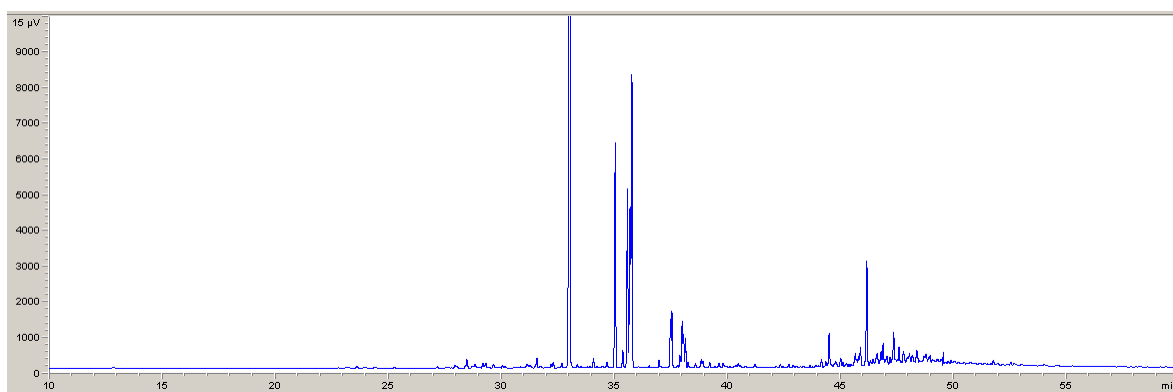


Figura 8: Cromatograma obtenido de la fracción Anilinas y Piridinas.

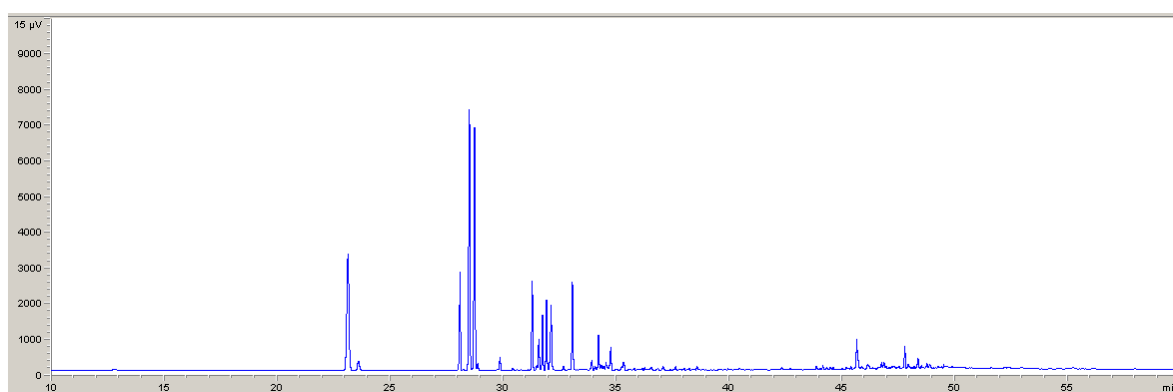


Figura 9: Cromatograma obtenido de la fracción Indoles y Quinolinas.

Por comparación de los espectros de masas de los diferentes compuestos con la biblioteca disponible se pudieron identificar varios de los compuestos nitrogenados. Luego, por comparación de los cromatogramas de las fracciones se pudieron asignar a los tiempos de retención del GC-NCD de varios compuestos de interés, los resultados se muestran en la tabla 5.

Tr (min) en GC-NCD	Compuesto
2,94	Piridina
4,27	2-Metil piridina
6,29	4-Metil piridina
6,70	2,6-Dimetil piridina
7,15	2-Etil piridina
7,82	2,4-Dimetil piridina
7,87	2,5-Dimetil piridina
8,27	3,5-Dimetil piridina
8,79	2,3-Dimetil piridina
10,07	2,4,6-Trimetil piridina
10,93	2,3,6-Trimetil piridina
11,38	2-Etil, 6-metil piridina
11,79	2-Etil, 5-metil piridina
12,06	Anilina
13,45	2-Etil, 3,5-dimetil piridina
13,95	2-Metil benzamina
14,17	3-Metil benzamina
16,15	2-Etil benzamina
16,38	2,6-Dimetil benzamina
16,47	2,5-Dimetil benzamina
16,96	3,5-Dimetil benzamina
19,86	Indol

20,92	7-Metil-1H indol
21,07	2,6-Dimetil quinolina
21,18	3-Metil-1H indol
21,29	4-Metil-1H indol
22,13	1,3-Dimetil-1H indol
22,18	5,7-Dimetil-1H indol
22,45	2,5-Dimetil-1H indol
22,50	2,3-Dimetil-1H indol

Tabla 5: Tiempo de retención en el CG-NCD de compuestos de N identificados con el CG-MSD

Cuantificación de compuestos nitrogenados

El desarrollo del método para cuantificar los compuestos individuales de N se separó en 4 etapas:

- Determinación N total
- Inyección en GC-NCD - Determinación del volumen de inyección
- Inyección en GC-NCD - Análisis de resultados cromatográficos
- Elaboración de resultados

Determinación de N total

Esta determinación se realizó aplicando ASTM D 5762-12.

Inyección en GC-NCD - Determinación del volumen de inyección

Este parámetro es de importancia porque, junto con el split, determina la cantidad de muestra que ingresa al cromatógrafo y por consiguiente afecta al límite de detección de los compuestos y su resolución en el cromatograma.

Si bien es preferible inyectar la mayor cantidad de muestra posible para poder detectar incluso aquellos compuestos que están en menor concentración, existe la limitación de la capacidad de la columna cromatográfica.

Por cuestiones de simplicidad, se determinó fijar el volumen de inyección y variar el split. Con el split se regula qué fracción de la muestra vaporizada en el inyector ingresa efectivamente a la columna de separación.

Se definieron 3 rangos de contenido de N total. En la *Tabla 6*, que figura a continuación, se muestran los valores de volumen de inyección y relación de Split elegidos para cada rango de concentración.

Rango	Contenido de N total (ppm)	Vol iny (µl)	Split
1	> 100	0,5	2:1
2	500 > N > 100	0,5	5:1
3	N > 500	0,5	15:1

Tabla 6: Volumen de inyección y relación de Split elegidos para los tres rangos de concentración de N total

Inyección en GC-NCD - Análisis de resultados cromatográficos

Una vez obtenido el cromatograma se procedió a la integración del mismo. Tomando en cuenta las características del detector, se determinó como cota mínima de integración 0,2% del área total, es decir, se consideraron únicamente aquellos compuestos que se encontraban en una concentración mayor o igual al 0,2% en la muestra.

La integración automática fue revisada por el operador para detectar picos no integrados automáticamente, eliminar picos integrados que correspondan a ruido, dividir picos no resueltos, verificar que la línea de base sea correcta. A continuación se muestra la integración de un cromatograma de una muestra de nafta:

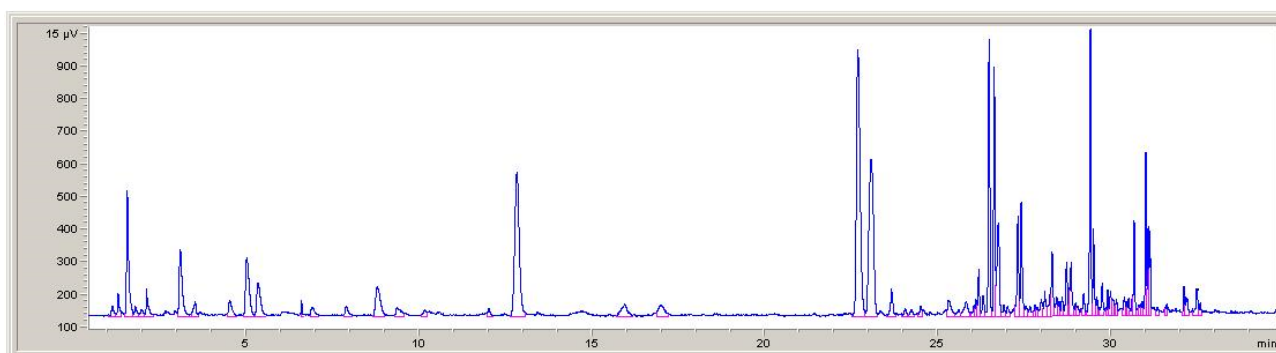


Figura 10: *Cromatograma de una muestra de nafta.*

Finalizada la integración, se exportaron los datos a una planilla de Excel en la cual se combinan los resultados cromatográficos y de fluorescencia UV para realizar los cálculos.

Elaboración de resultados

Para realizar la cuantificación de las especies nitrogenadas, se asignó al área total del cromatograma el valor informado por medio de ASTM 5762-12 y de ahí el correspondiente valor para cada compuesto individual. Los resultados se presentan de dos maneras, graficando el contenido de N de cada compuesto en la mezcla, en función del punto de ebullición o como el nitrógeno acumulado a medida que aumenta el punto de ebullición. Se muestran ambas graficas:

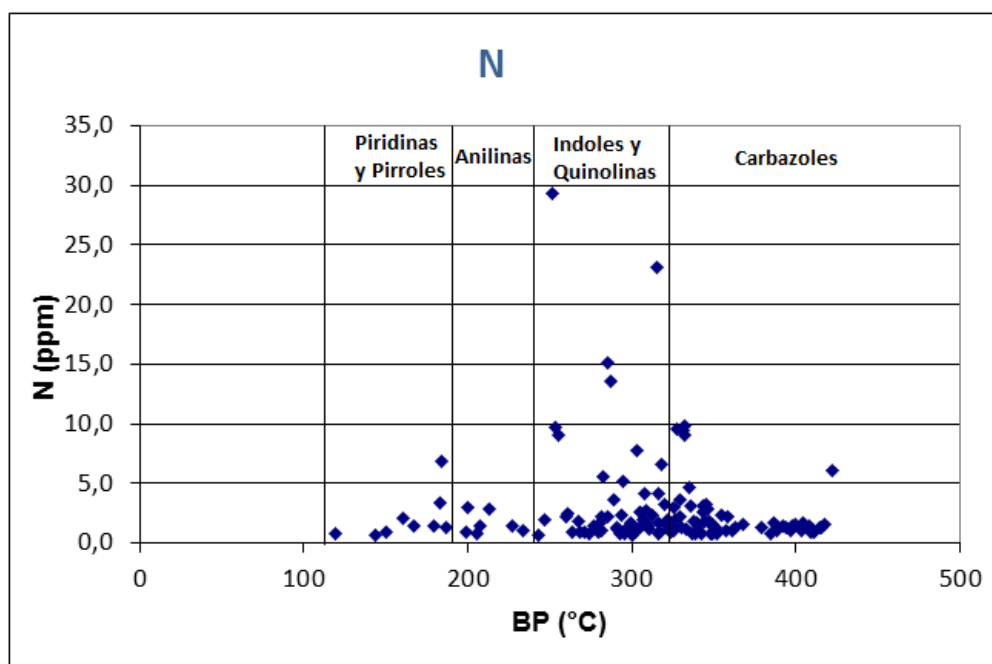


Figura 11: Contenido de N de cada compuesto en la mezcla, en función del punto de ebullición

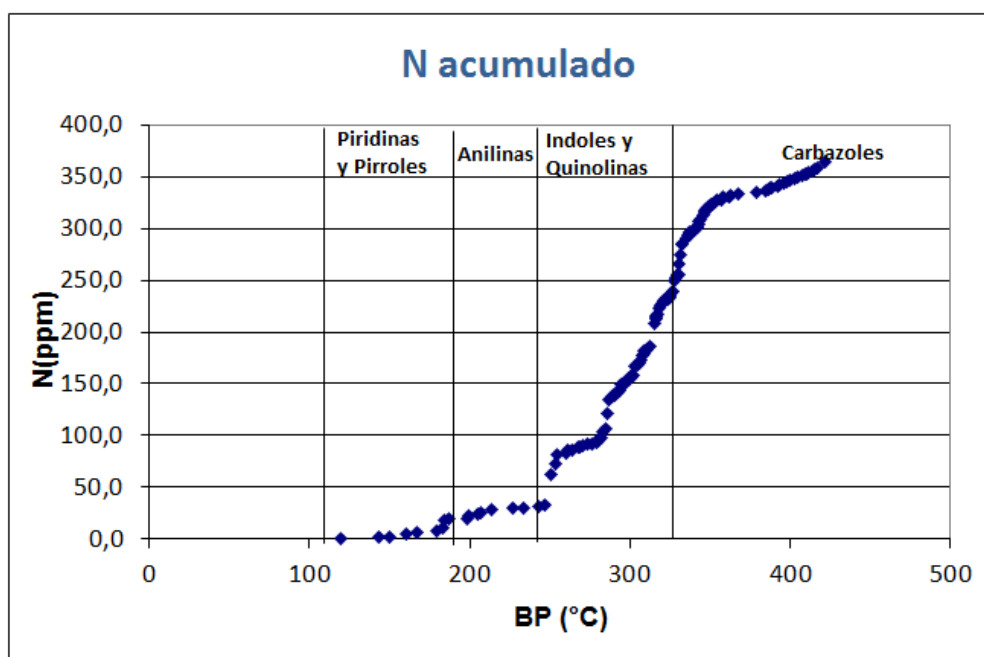


Figura 12: Concentración de nitrógeno acumulado a medida que aumenta el punto de ebullición en una muestra de nafta.

▪ Conclusiones

Se encontró que la técnica CG-NCD es la adecuada para la detección de los compuestos nitrogenados en cortes derivados del petróleo.

La combinación de las tres técnicas cromatográficas fue fundamental para dilucidar las especies presentes en muestras complejas. La complejidad reside en la gran cantidad de isómeros y en la variación de la funcionalidad química del nitrógeno presente en las especies.

En las condiciones actuales el método es apto para identificar y cuantificar compuestos nitrogenados sobre cortes livianos y medios con un rango de temperatura ebullición de 70-320°C.

La herramienta desarrollada tiene un gran impacto económico generado por: la mejora en la operación de las unidades, la prevención de la contaminación de catalizadores y la reducción del impacto ambiental.

▪ Bibliografía

¹ Birbal Chawla, "Selective detection of sulfur and nitrogen compounds in low boiling petroleum stream by gas chromatography", Editor Chang Samuel Hsu., Analytical advances for hydrocarbon research. Modern Analytical Chemistry 2003, p57-72.

² ASTM 5762-12

Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence.

³ Birbal Chawla, "Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography with chemiluminescence detection", Journal of chromatography science, Vol 35, March 1997, p97-104.

⁴ Georgina Laredo, "Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes", FUEL 81 (2002), p1341-1350.

⁵ Maowen Li. "Fractionation of pyrrolic nitrogen compound in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters". Geological Society, London, Special Publications 1995, Vol.86; p103-123.

⁶ Tadashi Yoshida, "A simple method for analysis of nitrogen and phenolic compounds in synthetic crude naphtha". Energy & Fuels 1991, Vol.5, No 2, p299-303.

▪ Breve Cv

Verónica López: Licenciada en Química graduada en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA. Docente en el departamento de Orgánica de la misma facultad desde el año 2009 hasta el 2013.

Trabajó como pasante en YPF SA desde 2011 al 2012, desarrollando tareas principalmente en proyectos del área de medio ambiente. En 2013, ingreso a YPF Tecnología SA como tecnóloga en el área de Métodos Analíticos participando en varios proyectos de investigación y desarrollo. Entre los cuales podemos mencionar, geoquímica de reservorios y producción, reducción de acidez nafténica en crudos e identificación y cuantificación de compuestos de azufre y nitrógeno en cortes derivados del petróleo.

María Bernarda Epele: Licenciada en Química, egresada de la UNLP. Ingresó a YPF SA como pasante en 2006. Actualmente es Tecnóloga en el área de Analítica de YPF Tecnología SA donde realiza tareas de investigación y desarrollo de metodologías de análisis para generar y profundizar los conocimientos que son necesarios para la mejora en operaciones y desarrollo de nuevos productos, tanto de Upstream como de Downstream.