

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD EN LA CONSTRUCCIÓN DE MOLÉCULAS
MODELO EN SIMULACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE LA
CARACTERIZACIÓN RMN DE CRUDOS PESADOS**

MÓNICA LILIANA AMADO VILLAMIZAR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARMANGA**

2010

**ESTUDIO DE FACTIBILIDAD EN LA CONSTRUCCIÓN DE MOLÉCULAS
MODELO EN SIMULACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE LA
CARACTERIZACIÓN RMN DE CRUDOS PESADOS**

MÓNICA LILIANA AMADO VILLAMIZAR

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

Profesor Crisóstomo Barajas

UIS

Co-director:

Dr. Cesar Augusto Mahecha Bohórquez

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARMAANGA**

2010

DEDICATORIA

*A Dios, por darme la oportunidad de conocer la Ingeniería
Química.*

*A mis padres, quienes me han apoyado en todo momento y con
su formación me han enseñado lo mejor de mí vida. En especial
a mi papí, me ha enseñado cada uno de los valores que hoy
hacen parte de mí.*

*A la ingeniera Claudia Esneiden Cuadrado Ardila, por su
inmensa confianza y el amor que siempre me ha brindado.
A German, por todo lo que me ha enseñado, por su paciencia, su
inmenso amor y la fuerza que me ha dado para salir adelante.
Siempre estarás en mi corazón.*

*A mis compañeros de KIWANIS International, por enseñarme
este maravilloso estilo de vida.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, mi alma mater.

Al Ing. Cesar Mahecha Bohórquez, mi director del proyecto en el Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A.

En el Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A, Alexander Guzmán Monsalve y Juan Esteban Torres Macías. Por su horas de trabajo y explicación, por su ayuda valiosa colaboración en todo momento. Mil gracias.

Al departamento de Investigaciones del Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto de investigación.

En la escuela del Ingeniería Química de la UIS, al Ingeniero Ariel Flórez, por sus horas de trabajo y ayuda.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. COMPOSICIÓN DE LOS PETRÓLEOS Y DE LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS	3
1.1 HIDROCARBUROS	3
1.1.1 Hidrocarburos Alifáticos Saturados, Alcanos O Parafinas	3
1.1.2 Hidrocarburos cíclicos saturados, Cicloalcanos o naftenos	4
1.1.3 Hidrocarburos aromáticos	4
1.1.4 Hidrocarburos alifáticos insaturados, Olefinas o alquenos	5
1.1.5 Otros hidrocarburos	5
1.2 COMPUESTOS DISTINTOS A LOS HIDROCARBUROS	5
1.2.1 Compuestos orgánicos heteroatómicos	5
1.2.2 Compuestos organometálicos	6
1.3 COMPUESTOS INDEFINIDOS QUÍMICAMENTE	6
1.3.1 Asfaltenos	6
1.3.2 Resinas	7
2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR	8
3. PLANTAS DE DESMETALIZACIÓN, DEMEX	10
4. METODOLOGIA PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES FISICAS	12
4.1 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD	12

4.2 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE VAPOR	12
4.3 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.	13
5. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE LAS MOLÉCULAS MODELO	14
5.1 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	14
6. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS RMN	18
6.1 LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO (AMP'S)	18
6.2 INTERVALOS DE INTEGRACIÓN UNIFICADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PETRÓLEOS, CARBONES O SUS FRACCIONES POR RMN ¹ H Y RMN ¹³ C.	19
7. RESULTADOS Y ANALISIS	20
7.1 BASE DE DATOS 1	20
7.2 BASE DE DATOS 2	25
CONCLUSIONES	28
RECOMENDACIONES	29
BIBLIOGRAFIA	30
ANEXOS	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema del fraccionamiento de hidrocarburos pesados en ECOPETROL.	10
Figura 2 Diagrama de flujo del proceso DEMEX	11
Figura 3 Modelo para el cálculo de las moléculas	24
Figura 4 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de H en carbono sp3 en espectros RMN 1H de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.	25
Figura 5 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de H en carbono sp2 en espectros RMN 1H de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.	26
Figura 6 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de carbonos sp3 en espectros RMN 13C de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.	26

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Subgrupos utilizados para sintonización del modelo (Véase ANEXO A)	15
Tabla 2 Parámetros originales propuestos por Ruzicka para el cálculo de moléculas	15
Tabla 3 Parámetros modificados para el cálculo de moléculas (Asfáltenos tipo archipiélagos)	16
Tabla 4 Moléculas utilizadas según los grupos de UNIFAC	17
Tabla 5 Regiones espectrales RMN-13C y tipos de carbonos.	20
Tabla 6 Tipos de hidrógenos y áreas de integración.	21
Tabla 7 Relación de grupos especificados en UNIFAC y los rangos de RMN ¹³ C y RMN ¹ H	23

LISTA DE ANEXOS

	PÁG.
ANEXO A	33
ANEXO B	35

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE FACTIBILIDAD EN LA CONSTRUCCIÓN DE MOLÉCULAS MODELO EN SIMULACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE LA CARACTERIZACIÓN RMN DE CRUDOS PESADOS*

AUTOR: Mónica Liliana Amado Villamizar**

PALABRAS CLAVE: plantas DEMEX, moléculas modelo, RMN, SARA

Lograr una simulación que se acerque a los procesos industriales y en especial los procesos del petróleo es una de las áreas que viene siendo estudiada por los ingenieros químicos. Esto ha sido de gran discusión ya que ninguno de los simuladores trae consigo moléculas modelo para los crudos, esto se debe a la gran diferencia en la estructura molecular de los mismos. Así como la diversidad de moléculas que se pueden encontrar en ellos.

Para lograr un mejoramiento en la simulación de las plantas de desmetalización, DEMEX en las refinerías de Ecopetrol S.A, se han desarrollado diferentes estudios que tiene como respuesta estructuras moleculares de los fondos de vacío o crudos pesados. Para lograr un acercamiento en las moléculas modelo de los fondos de vacío, un estudio previo, propuso un modelo de optimización en donde se minimizaron los errores entre los datos calculados y experimentales de tres propiedades físicas. Como nueva etapa, se estudio la factibilidad de restringir el modelo con los datos obtenidos de RMN.

Como resultado, se obtuvo la organización de los datos y los parámetros necesarios para poderlos vincular en el modelo. Finalmente, se comprobó que los resultados obtenidos en este trabajo fueran coherentes al compararlos con estudios previos.

* Trabajo de Investigación realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo, Ecopetrol ICP

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Crisóstomo Barajas Ferreira, Lector: Cesar Mahecha Bohórquez.

ABSTRACT

Title: FEASIBILITY STUDY IN THE CONSTRUCTION OF REFERENCE MOLECULES USED IN PROCESS SIMULATION USING RMN CHARACTERIZATION OF HEAVY CRUDES *

Author: Mónica Liliana Amado Villamizar**

Keywords: Demex plants, model molecules, reference molecules, NMR, SARA, optimization

The oil process is an area that has been studied by chemical engineers. It has also been focus of discussion since none of the simulators brings the reference molecules raw; this is due to the large difference in the molecular structure of it and the diversity of molecules that can be found in them. In order to improve the simulation of Demex Ecopetrol S.A refineries, different studies have been developed on molecular structures of the heavy crude vacuum.

With the purpose of having a greater proximity to the reference molecules for vacuum funds, a previous study, proposed an optimization model where errors between experimental and calculated data from three physical properties (density, vapor pressure and refractive index) were minimized. As a new step, it was studied the feasibility of restricting the model with NMR data's.

Magnetic nuclear resonance (NMR) is a property that magnetic nuclei have in a magnetic field and applied electromagnetic (EM) pulse or pulses, which cause the nuclei to absorb energy from the EM pulse and radiate energy back out. As a result, the data organization and necessary parameters to include RMN on the model were obtained. Finally, it was found that the results obtained in this study were consistent when it is compared with previous studies.

* Research Project, Instituto Colombiano del Petróleo. ICP

** Chemical Engineering Department, Advisor: Professor Crisostomo Barajas Ferreira, Reviewer: Cesar Augusto Mahecha Bohorquez

INTRODUCCIÓN

La simulación es una herramienta muy importante en el estudio de plantas de procesos industriales, pero el desarrollo de estos estudios se torna complicado cuando se habla de simulación de plantas petroleras. Los simuladores aun no han desarrollado moléculas que representen crudos y esto será de estudio por muchos años, debido a que la caracterización de los crudos para simuladores es ardua por la gran diferencia entre los crudos de cada yacimiento.

La optimización por su lado ha sido una herramienta poderosa durante muchos años. En esta ocasión es utilizada para la obtención de moléculas modelo, las cuales pueden ser incluidas en los simuladores con la finalidad de mejorar los datos obtenidos en los mismos. Obteniendo como resultado un acercamiento entre la realidad y la simulación.

La finalidad del presente trabajo, es recopilar los estudios realizados hasta el momento en el Instituto Colombiano del Petróleo acerca de RMN, organizar la información procesada de las pruebas y estudiar la factibilidad de vincular directa o indirectamente como restricciones al modelo determinado por el grupo de investigación.

Los tres primeros capítulos, muestran el marco teórico. En el primero se muestra la composición del petróleo. El segundo capítulo, es muy importante ya que muestra el significado de resonancia magnética nuclear. Finalmente en el capítulo tres se trata el manejo y finalidad de las plantas DEMEX.

El capítulo cuatro, relaciona de forma general la metodología para el cálculo de tres propiedades físicas, método que se obtuvo de un estudio anterior.

La formulación del modelo, datos, la función objetivo, así como sus restricciones se encuentra en el capítulo cinco.

En el capítulo seis, se muestra los datos obtenidos durante la recopilación, su organización y función dentro del estudio.

Al final se encuentran el análisis de resultados, conclusiones y recomendaciones, así como los anexos.

1. COMPOSICIÓN DE LOS PETRÓLEOS Y DE LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento.

La clasificación más rústica, pero no menos importante en cuanto a los resultados económicos, es la clasificación en crudos <<pesados y ligeros>>. Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo será tanto menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C. La densidad de los crudos puede oscilar entre 0,7 y 1, expresándose con mucha frecuencia en grados API (American Petroleum Institute) cuyo valor varía entre 70 y 5.*

1.1 HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos forman los elementos fundamentales del petróleo; sus moléculas están constituidas por carbono e hidrógeno y su división como familias químicas se realiza según su estructura. Todas estas estructuras están basadas en la tetravalencia del carbono.

Dentro de la clasificación de los hidrocarburos encontramos:

1.1.1 Hidrocarburos Alifáticos Saturados, Alcanos O Parafinas

Están constituidos por una cadena de átomos de carbono enlazados cada uno de 0 a 3 átomos de hidrógeno, este significado exceptúa al más sencillo, el cual solo

* J.-P. Wauquier El refino del petróleo. Instituto francés de petróleo. ed. Díaz de Santos, S.A. 2004.

se encuentra enlazado a hidrógenos, el metano: (CH₄). Según su capacidad de enlaces, cada carbono está ligado siempre a otros 4 átomos los cuales pueden ser de carbono o hidrógeno.

Su fórmula general es: C_nH_{2n+2} .

1.1.2 Hidrocarburos cíclicos saturados, Cicloalcanos o naftenos

Estos hidrocarburos poseen una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. Un anillo puede estar conformado por un número de carbonos, el cual puede ser variable.

En las estructuras del petróleo crudo, los anillos más usuales son los que están formados por cinco o seis átomos de carbono. En estos anillos, cada átomo de hidrogeno se puede sustituir por una cadena parafínica recta o ramificada, la cual recibe el nombre de alquilo.

La fórmula general de los cicloa

lcanos de un solo ciclo es: C_nH_{2n}

De igual manera dentro de la estructura de estos hidrocarburos, es posible encontrar, cicloalcanos formados por 2, 3, 4... anillos condensados.

1.1.3 Hidrocarburos aromáticos

Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran razón en los crudos de petróleo. Los primeros compuestos (benceno, tolueno, xileno) son materias primas esenciales de la petroquímica (estos compuestos contribuyen en el mejoramiento del octanaje de las gasolinas), mientras que los homólogos superiores son, en general nefastos ya que generan problemas de medio ambiente, sanidad pública, deterioro de la actividad de los catalizadores.

Su fórmula general es: C_nH_{2n-6}

1.1.4 Hidrocarburos alifáticos insaturados, Olefinas o alquenos

En las estructuras de esta familia, las moléculas, están constituidas por átomos que solo se encuentran enlazados a tres carbonos, lo que significa que en los enlaces carbono-carbono, se encuentran uno o varios dobles enlaces.

La formación de dobles enlaces, da lugar a isómeros.

1.1.5 Otros hidrocarburos

En los procesos de conversión se encuentran otros hidrocarburos como las diolefinas, hidrocarburos acetilénicos, etc., que no están presentes en los crudos del petróleo o si lo están es solo como trazas.

1.2 COMPUESTOS DISTINTOS A LOS HIDROCARBUROS

En esta clase de compuestos, están ubicadas las moléculas que en su estructura, contiene átomos diferentes al carbono y al hidrogeno. Como ejemplo y las más representativas de estas familias, se encuentran los compuestos orgánicos con heteroátomos y los órgano-metálicos.

1.2.1 Compuestos orgánicos heteroatómicos

- Compuestos de azufre, el petróleo crudo se ha encontrado constantemente rico en azufre, su concentración puede variar entre el 0,1 y más del 8 % en peso; este contenido, hace variar propiedades como la densidad del crudo y, por tanto, con su calidad (ligero o pesado).

El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H₂S, sulfuro de carbonilo (óxidosulfuro de carbono) COS, o formando parte de las moléculas orgánicas.

- Compuestos oxigenados, la concentración de oxígeno es menor que la de azufre y puede tener un papel nada despreciable en general es el responsable de la acidez de los crudos.
- Compuestos nitrogenados, el nitrógeno se encuentra en las familias de las resinas y los asfaltenos, ya que representa la fracción con un punto de ebullición de 205°C.

1.2.2 Compuestos organometálicos

En las fracciones más pesadas, tales como resinas y asfaltenos se encuentran átomos metálicos como en Níquel y Vanadio. Forman parte de moléculas de la familia de las porfirinas, cuya base está constituida por un conjunto de cuatro anillos pirrólicos, con el metal en el centro bajo la forma de Ni^{+2} ó VO^{+} .

1.3 COMPUESTOS INDEFINIDOS QUÍMICAMENTE

El análisis no es capaz de aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes en las fracciones más pesadas de los petróleos crudos. A la vista de esta imposibilidad, el analista separa estas fracciones pesadas en diferentes clases, dando lugar a definiciones puramente operativas y no en términos de estructuras bien determinadas.

1.3.1 Asfaltenos

Estos se obtienen en el laboratorio por precipitaciones, por ejemplo, con n-heptano. Están constituidos por una acumulación de láminas poliaromáticas

condensadas, unidas por cadenas saturadas. Una representación de su estructura consiste en láminas aromáticas apiladas, enlazadas entre sí por los electrones de dobles enlaces de anillo bencénico.

La operación industrial de eliminación de asfaltenos de un aceite se realiza con propano o butano.

Los heteroátomos se encuentran principalmente en el asfalto (azufre, nitrógeno, níquel y vanadio) y su contenido varía según el origen del crudo.

1.3.2 Resinas

Al someter los maltenos, la fracción soluble en hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición, a una cromatografía líquida los productos separados con los disolventes más polares se llaman resinas. Por tanto su composición depende del método utilizado.

En general son moléculas con un fuerte carácter aromático, conteniendo heteroátomos (N, O, S, y a veces Ni y V) y de masa molecular entre 500 y 1000.¹³

2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Como se visualizó en el capítulo anterior, el petróleo está compuesto por una gran variedad de familias de compuestos químicos. Pero para la industria es importante tener el conocimiento de dichos compuestos para el desarrollo de sus investigaciones y mejoramiento de los procesos.

La resonancia magnética nuclear ha sido ampliamente utilizada para la caracterización del petróleo crudo y sus fracciones desde 1958, cuando se introdujo la resonancia magnética nuclear del protón (H r.m.n). Cuantitativamente la resonancia magnética nuclear del carbono (C r.m.n) comenzó en 1967. En general, lo interesante es que esta técnica está siendo estimulada por las experiencias difíciles en la interpretación detallada de otras dimensiones físicas y químicas, esto se debe a que la técnica desarrolla con ella el estudio del mundo atómico.

Su procedimiento se lleva a cabo mediante el sometimiento de los núcleos atómicos a un campo magnético, algunos de estos núcleos absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran estos. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

Con el descubrimiento de las transformaciones de Fourier "Fourier transform" RMN-¹³C es posible realizar claramente la estructura elemental de muchas moléculas complejas orgánicas, características del petróleo y sus fracciones.

Otro acercamiento es la estimación del contenido de grupos funcionales por medio de métodos computacionales en donde la función objetivo está definida por el análisis elemental de la espectroscopia RMN y técnicas analíticas, después esta función es optimizada para determinar un conjunto de grupos funcionales selectivos o característicos de la muestra.

Mientras estas técnicas sean más sofisticadas dan como resultado grandes promesas que hacen creer que el aprendizaje de los cambios estructurales puede ser mucho mayor al combinar las técnicas convencionales como la espectroscopia RMN con los análisis elementales.

Uno de los grandes retos para la obtención de datos con RMN, ha sido la determinación de los rangos a estudiar, los cuales determinan la función que se debe integrar con la finalidad de obtener el área bajo la curva, cuyo significado es el porcentaje de una o varias moléculas en la muestra estudiada y aunque han sido estudiados durante años, no se han determinado con exactitud. Sin embargo, si se ha encontrado en diferentes investigaciones, un rango que muestra resultados viables y con un porcentaje de aceptación bastante alto. Este rango está representado en la resonancia de carbono (RMN- ^{13}C) entre 110 y 160 ppm* y hace referencia al porcentaje de aromaticidad.

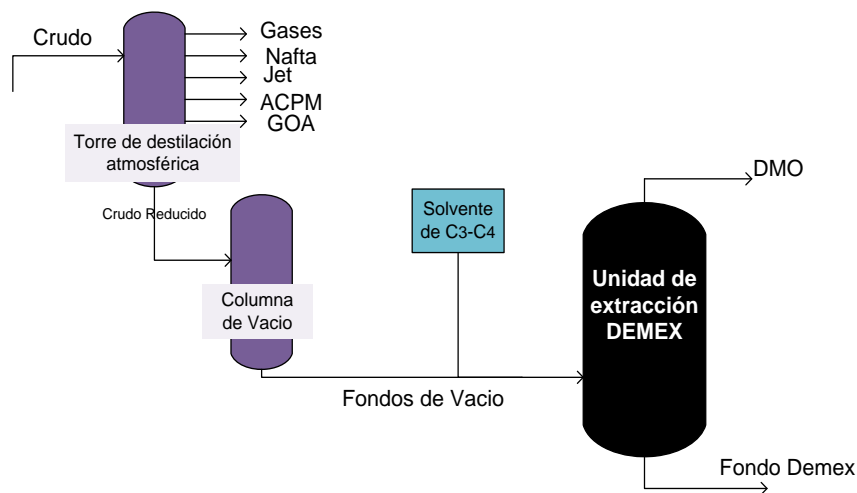
* Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ ó ppm).

3. PLANTAS DE DESMETALIZACIÓN, DEMEX

Dado que el objetivo del estudio es la caracterización de crudos pesados, se escogió como especificación el alimento de la unidad de extracción DEMEX. Es así, como en este capítulo se describe el proceso de extracción que se lleva a cabo en dicha unidad.

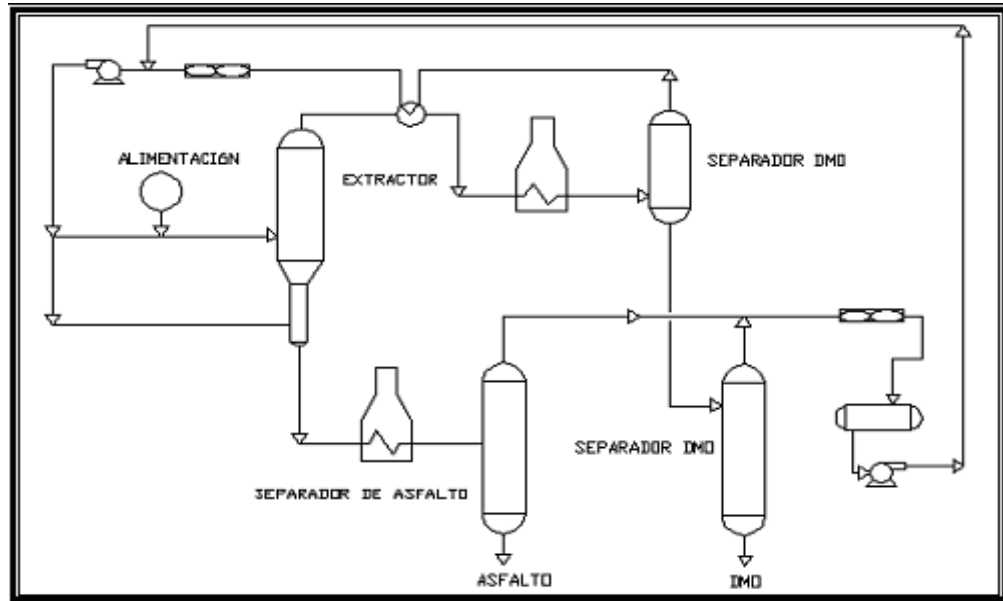
Las plantas de desmetalización de cargas pesadas DEMEX, tienen como finalidad eliminar impurezas que provienen de fracciones del fondo de la columna de vacío; estas fracciones se han considerado como no destilables a condiciones de operaciones estimadas. Estos residuos de fondo contienen diferentes cantidades de heterometales, cenizas, azufre, compuestos nitrogenados y asfaltenos, todos dispersos en suspensión. (Véase Figuras 1 y 2)

Figura 1 Esquema del fraccionamiento de hidrocarburos pesados en ECOPETROL.



FUENTE: Daniel Ricardo M.V Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado ICP. 2008.

Figura 2 Diagrama de flujo del proceso DEMEX



Estos fondos de vacío mezclados con el solvente C3-C4 constituyen la carga a la Unidad. Los productos obtenidos del proceso, aceite desmetalizado (DAO) y refinato (residuo), se envían a la planta de Unibón y planta viscorreductora respectivamente; en la primera se lleva a cabo un proceso de hidrosulfurización del DAO para producir DAOH, mientras que en la segunda se producen nafta y brea para blending de combustóleo.

4. METODOLOGIA PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES FISICAS

Con la finalidad de obtener moléculas modelo, se hace necesario especificar las propiedades físicas. Dichas propiedades se utilizaran como parámetros del modelo.

Las propiedades físicas a calcular fueron densidad, presión de vapor e índice de refracción. Los métodos para la obtención de dichas propiedades, fueron los más convenientes y hacen referencia a investigaciones ya realizadas en el Instituto Colombiano del Petróleo ICP. *

4.1 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD

Para la obtención de la densidad se utilizó los métodos GCVOL y la extensión del mismo, ya que estos, son métodos que por contribución de grupos se utilizan para líquidos saturados.†

4.2 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Esta propiedad, es calculada con la finalidad de posteriormente calcular la presión total del sistema, la cual se utilizó como restricción en el cálculo del modelo. Su cálculo se realizó por el método de contribución de grupos macknick.‡

* ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. *Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo. Bogotá FUA- ICP. 2007*

† ELBRO, Helle; FREDENSLUND, Aage and RASMUSSEN, Peter. 1991

‡ MACKNICK A. B.; PRAUSNITZ J. M., 1979

4.3 MÉTODO PARA EL CÁLCULO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

El índice de refracción está representado por la ecuación propuesta por Riazi y Daubert*, la cual es una función de estado que depende de la temperatura y la presión del fluido. Este, es un parámetro de caracterización muy útil para los hidrocarburos puros y fracciones del petróleo, sobre todo en relación con el tipo de composición molecular.

* *RIAZI, M. R., and DAUBERT, T. E.. 1987*

5. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE LAS MOLÉCULAS MODELO

Teniendo las propiedades físicas, se tomó la metodología en estudios previos para la obtención de moléculas modelo.*

5.1 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

La formulación del problema de optimización es la siguiente

$$\text{Min}\Sigma\left(\pi_{i,\text{calculado}}^j - \pi_{i,\text{experimental}}^j\right)$$

$\pi_{i,\text{experimental}}^j$ = Propiedades físicas experimentales

$\pi_{i,\text{calculado}}^j$ = Propiedades físicas calculadas

Sujeto a:

- Molécula hipotética para cada componente S.A.R.A.

Variando:

- Los subgrupos de cada molécula (*Tabla 1*). Propuestos en la metodología y representados por los parámetros que se muestran en la *Tabla 3*, los cuales se basaron en los parámetros de Ruzicka mostrados en la *tabla 2*

* ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. *Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo*. Bogotá FUA- ICP. 2007

Tabla 1 Subgrupos utilizados para sintonización del modelo (Véase ANEXO A)

PARAMETRO	SUBGRUPO	PARAMETRO	SUBGRUPO
m	A	ϵ	CH2 A
α	CH S	θ	CH2 R
β	CH2 S	ϖ	CH2 AS
η	CH A	δ	AS

FUENTE: ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. *Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo.* Bogotá FUA- ICP. 2007

Tabla 2 Parámetros originales propuestos por Ruzicka para el cálculo de moléculas

GRUPO	P	N	A
CH3	2 + n	1 + n	2 + n
CH2	4 + 3n	2n	n
CH	N	n	n
CH2CYC	0	5	0
CHCYC	0	1	0
ACH	0	0	5
ACCH2	0	0	1

Fuente: RUZICKA, Jr. Vlastimil; FREDENSLUND, Aage; RASHUSSEN, Peter; Representation of petroleum fractions by Group Contribution. En Ind. Eng. Chem. Process Vol 22, Nº 1, 1983. pp 49-

Tabla 3 Parámetros modificados para el cálculo de moléculas (Asfáltenos tipo archipiélagos)

GRUPO	COMPUESTO MODELO			
	S	A	R	A
CH3	$2 + \alpha$	$2 + \eta$	$4 * \rho$	$4 * \delta$
CH2	β	ε	$\theta * \rho$	$\varpi * \delta$
CH	α	η	0	0
ACH	0	4- ACCH2+(2*m)	$4 * \rho$	$2 * \delta$
ACCH2	0	2	$4 * \rho$	$4 * \delta$
CH2(CYC)	0	8	0	$9 * \delta$
CH(CYC) Condensado	0	0	0	$3 * \delta$
CH _(CYC) Con, Con	0	0	0	0
AC	0	$2 * m + 2$	0	0
AC Condensado	0	0	$7 * \rho$	$8 * \delta$
AC Con, Con	0	0	$5 * \rho$	$8 * \delta$
N Aromático	0	0	ρ	δ
S Aromático	0	0	$2 * \rho$	$2 * \delta$

FUENTE: ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo. Bogotá FUA- ICP. 2007

Fue a este modelo, el cual se resolvió utilizando solver como herramienta de análisis de Excel y sus resultados se muestran en un estudio anterior*, al que se buscó vincular los datos obtenido en RMN, para lo cual se tuvo en cuenta:

* ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo. Bogotá FUA- ICP. 2007

- a) Los subgrupos de cada molécula.
- b) Los parámetros modificados para el cálculo de moléculas
- c) El modelo propuesto según los grupos utilizados en los cálculos de UNIFAC

Tabla 4

Tabla 4 Moléculas utilizadas según los grupos de UNIFAC

MODELO PROPUESTO UNIFAC							
CH3	CH2	CH	ACH	ACCH2	AC	Pirydine 5ACH,N	C4H4 S

FUENTE: ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo.

Bogotá FUA- ICP. 2007

6. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE DATOS RMN

Con la finalidad de restringir el modelo anteriormente presentado, se describe en este capítulo la metodología de obtención de datos presentados en RMN. Los cuales se buscan vincular al modelo.

Como primer paso, se buscó dicha base de datos. En estos se encontró información procesada de las resonancias de carbono e hidrogeno en la mayoría de las plantas DEMEX.

Como segundo paso, se estudio la factibilidad de vincular los datos de cada base sin hacer un nuevo procedimiento matemático, es decir, de forma directa.

Después, de estudio la posibilidad de relacionar los datos por medio de metodologías que tienen como resultados moléculas o grupos específicos.

Las metodologías encontradas fueron:

6.1 LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO (AMP'S)

AMP's, es en la actualidad una de las herramientas más usadas en la caracterización de hidrocarburos ya que permite obtener información estructural en términos de parámetros promedio.

Los métodos más relevantes encontrados en la literatura sobre análisis estructural mediante parámetros moleculares promedio: Brown-Ladner¹², Williams¹³, Kignth¹⁴,

Hirsch¹⁵, Clutter¹⁶, Yoshida¹⁷, Rongbao¹⁸, Quian¹⁹, Gillet²⁰, Delpuech²¹ y Kiet²², entre otros.

6.2 INTERVALOS DE INTEGRACIÓN UNIFICADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PETRÓLEOS, CARBONES O SUS FRACCIONES POR RMN ¹H Y RMN ¹³C.

Esta metodología, plantea ecuaciones para la asignación de la integral en espectros RMN ¹H, útiles en la caracterización estructural de petróleo, carbones o sus fracciones.

7. RESULTADOS Y ANALISIS

Siguiendo la metodología de obtención de datos RMN, se obtuvieron dos bases de datos en el ICP. Los datos de dichas bases se estudiaron con la finalidad de vincularlos como restricciones en la metodología para la obtención de las moléculas modelo

7.1 BASE DE DATOS 1

La primera base de datos fue procesada en el 2005 y cuenta con los resultados de 13 plantas. Los rangos de RMN-¹³C están definidos en nueve términos y los rangos de RMN-¹H en doce términos (*Tablas 5 y 6*)

Tabla 5 Regiones espectrales RMN-13C y tipos de carbonos.

Ppm	Término	Tipo de carbonos
178,0 – 160,0	C1	Carbono carbonílico, AC no protonados, saturados, C α -O ₂ tipo benzofurano, C α -O ₂ tipo dibenzofurano, C α -S tipo benzo, C α -S tipo dibenzotiofeno, C α -S tipo benzopiridina, C α -N tipo benzo, C α -N tipo dibenzotiofeno, C α -N tipo benzopiridina
160,0 – 129,0	C2	AC-grupo metilo, AC cabeza de puente entre dos anillos aromáticos
129,2 – 110,0	C3	AC protonados, C=C en anillo benzonafténicos, C=C en cadenas alquílicas
110,0 - 85	C4	C puente de 3 anillos aromáticos
60,0 – 78,0	C5	C α -grupo hidroxilo
60,0 – 50,0	C6	CH parafínicos, C parafínicos
50,0 – 21,5	C7	CH ₂ nafténicos, CH ₂ parafínicos, CH nafténicos, CHparafínicos
21,5 – 18,5	C8	C metílicos α -anillo aromático
18,5 – 3,0	C9	CH ₃

FUENTE: MOLINA VELASCO, Daniel Ricardo Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfáltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado. Bucaramanga. UIS- ICP. 2008.

Tabla 6 Tipos de hidrógenos y áreas de integración.

(ppm)	Término	Tipo de hidrogeno
0,5 – 1,0	H12	γ-CH3 +CH nafténicos, CH2 nafténicos
1,0 – 1,7	H11	β-CH2, β-CH
1,7 – 1,9	H10	CH en β, CH2 en β
1,9 – 2,1	H9	α-CH3 en olefinas
2,1 – 2,4	H8	α-CH3 en AC
2,4 – 3,5	H7	α -CH en AC, α -CH2 en AC
3,5 – 4,5	H6	CH2 puentes
4,5 – 6,0	H5	Olefinas
6,0 – 7,2	H4	Mono-aromáticos
7,2 – 8,3	H3	Di-aromáticos, tri-, tetraaromáticos
8,3 – 8,9	H2	Triaromáticos, tetra-aromáticos
8,9 – 9,3	H1	tetra-aromáticos

FUENTE: MOLINA VELASCO, Daniel Ricardo *Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado. Bucaramanga. UIS- ICP. 2008.*

Uno de los más grande problemas encontrados en esta base, fue la no existencia del estudio de análisis elemental de las muestras ya que este es necesario para los cálculos de la determinación de parámetros moleculares promedio AMP's Al buscar relacionar los datos (Tabla 7) se encontró como primer resultado las siguientes ecuaciones:

$$C6 = CH_{\text{parafínicos}} + C_{\text{parafínicos}} \quad 1_a$$

$$C6 \geq CH_{\text{Sat}} \quad 1_b$$

$$C7 = CH2_{\text{nafténicos}} + y CH2_{\text{parafínicos}} + CH_{\text{nafténicos}} + CH_{\text{parafínicos}} \quad 2_a$$

$$C7 \geq CH_{\text{saturados}} + CH2_{\text{saturados}} \quad 2_b$$

$$C9 = CH3 = CH3_S + CH3_A + CH3_R + CH3_{Af} \quad 3$$

En la ecuación 1_a, se encuentran los CH y C saturados del modelo. Debido a la no existencia de carbonos cuaternarios en el modelo, se asume que el porcentaje encontrado en C6 es igual al porcentaje de CH en los saturados del modelo. Esto se manifiesta en la ecuación 1_b. La cual se convierte en una desigualdad.

Para el rango C7, en donde se encuentran los grupos CH y CH2 nafténicos y parafinicos, se asume que todos los representados la resonancia corresponden al área de los saturados. Como lo manifiesta las ecuaciones 2_a y 2_b, el porcentaje C7 corresponde al porcentaje de los CH y CH2 en los saturados del modelo. Ya que en el rango C7 se encuentra más de los componentes especificados en el modelo, la ecuación se expresa como una desigualdad.

Finalmente, en la ecuación 3 se compara los CH3 de toda la muestra. Esto corresponde a la sumatoria de los CH3 del modelo.

De todas las posibles combinaciones de ecuaciones presentadas, se encontraron algunos parámetros que tiene una alta confiabilidad ya que no requieren de suposiciones. Estos fueron:

Carbonos Aromáticos (en RMN- ¹³C)

- $C2 + C3 = AC\text{-grupo metilo} + AC\text{ cabeza de puente entre dos anillos aromáticos} + AC\text{ protonados} + C=C\text{ en anillo benzonafténicos} + C=C\text{ en cadenas alquílicas}$

$$= \sum ACH_i + ACCH2_i + AC_i + \text{piridyne}_i \quad 4$$

Carbonos alifáticos (en RMN- ¹³C)

- $1 - (C2 + C3) = \%C\text{ alifáticos} \quad 5$

Hidrógeno alifáticos (en RMN- ¹³C)

- $H6-H12 = \%H\text{ alifáticos} \quad 6$

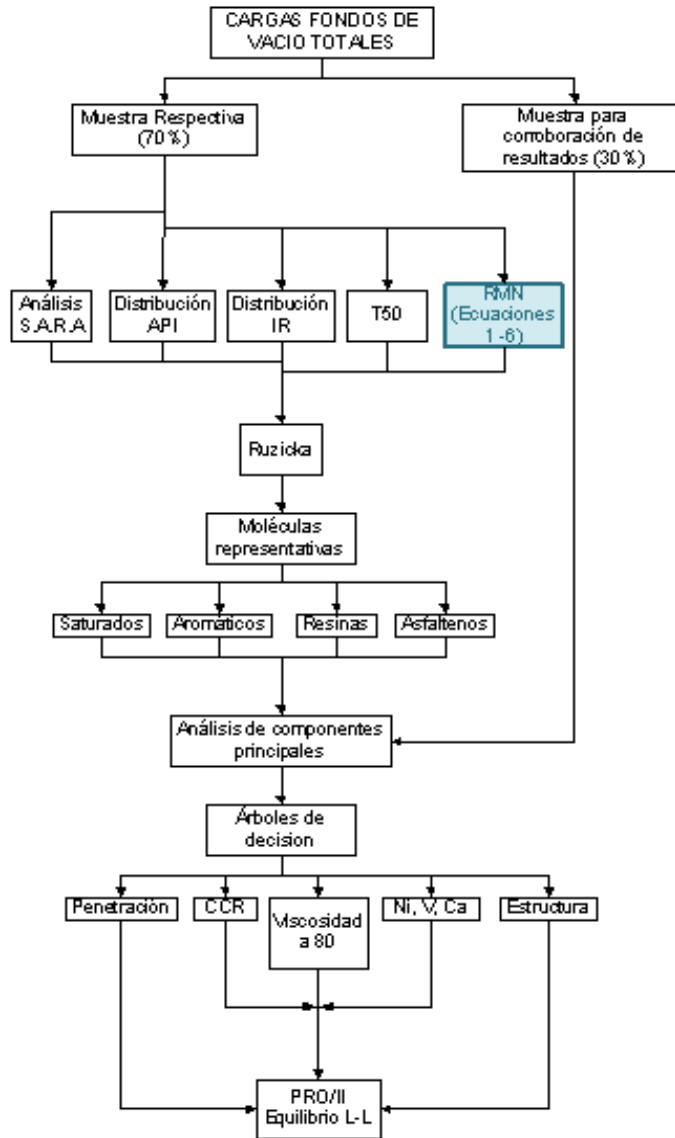
Tabla 7 Relación de grupos especificados en UNIFAC y los rangos de RMN ^{13}C y RMN ^1H

GRUPO S	Rango en los que se encuentra en RMN ^{13}C				Rango en los que se encuentra en RMN ^1H			
	S	A	R	Af	S	A	R	Af
CH3	C9	C9	C9	C9	H9	H12, H11, H10, H8	H12, H11, H10, H8	H12, H11, H10, H8
CH2	C7	X	X	X	H12	H6, H7	H6, H7	H6, H7
CH	C7, C6	X	X	X	H12	H11, H10, H7	H11, H10, H7	H11, H10, H7
ACH	C2+C3				H1+H2+H3+H4+H5			
ACCH2								
AC								
pirydine C5H5N								
C4H4S	X	X	X	X	X	X	X	X

FUENTE: Autor

Cabe recalcar que de las ecuaciones utilizadas, en la ecuación 1_a se halló un grupo que no hace parte del modelo. El grupo de los C_{parafinicos}. Ya que fue posible vincular los datos registrados en este primer estudio, se presenta un nuevo modelo para el cálculo de las moléculas.

Figura 3 Modelo para el cálculo de las moléculas



FUENTE: ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo.

Bogotá FUA- ICP. 2007

MODIFICACION: Autor

7.2 BASE DE DATOS 2

La segunda base de datos fue obtenida recientemente y tiene una alta confiabilidad. Sus rangos de integración fueron el resultado de un estudio en la bibliografía de los rangos óptimos entre los años 1972 – 2006 y su cálculo fue minucioso.

Este estudio demostró los traslajos presentados entre moléculas en un mismo rango (Figuras 4, 5, 6 y 7), así como funciones que nos ayudan a calcular grupos funcionales y directamente relacionados con el modelo que aun están siendo estudiados. (Véase Anexo B)

Figura 4 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de H en carbono sp^3 en espectros RMN ^1H de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.

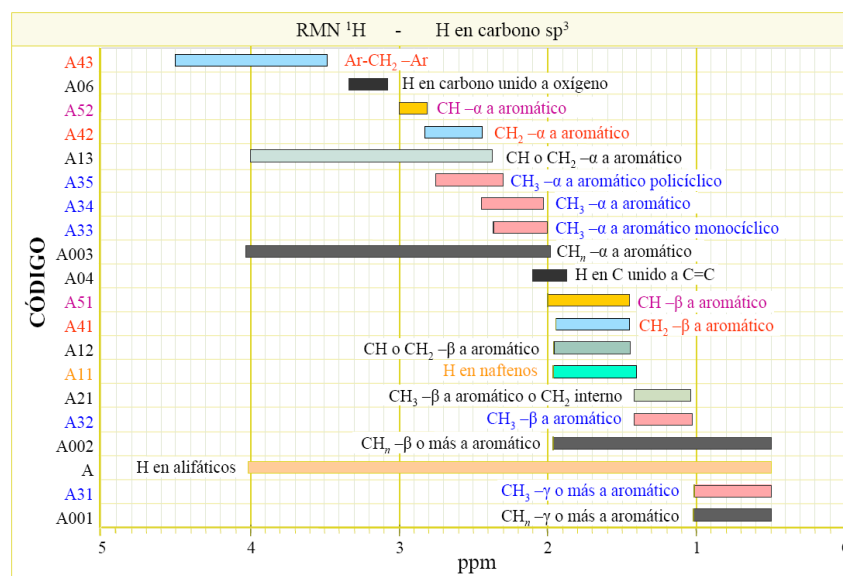


Figura 5 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de H en carbono sp^2 en espectros RMN 1H de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.

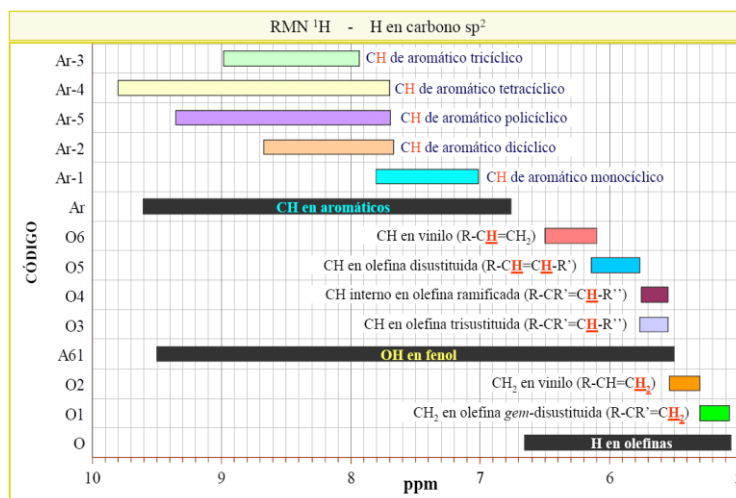


Figura 6 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, $\text{media} \pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de carbonos sp^3 en espectros RMN ^{13}C de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.

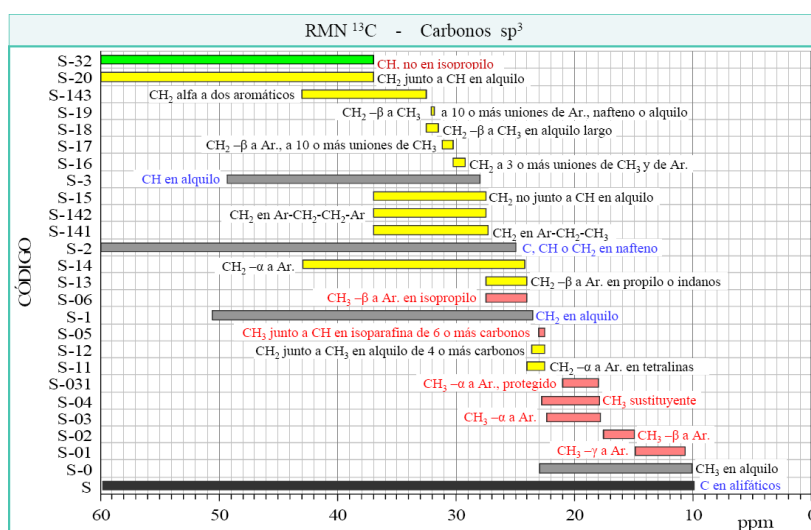
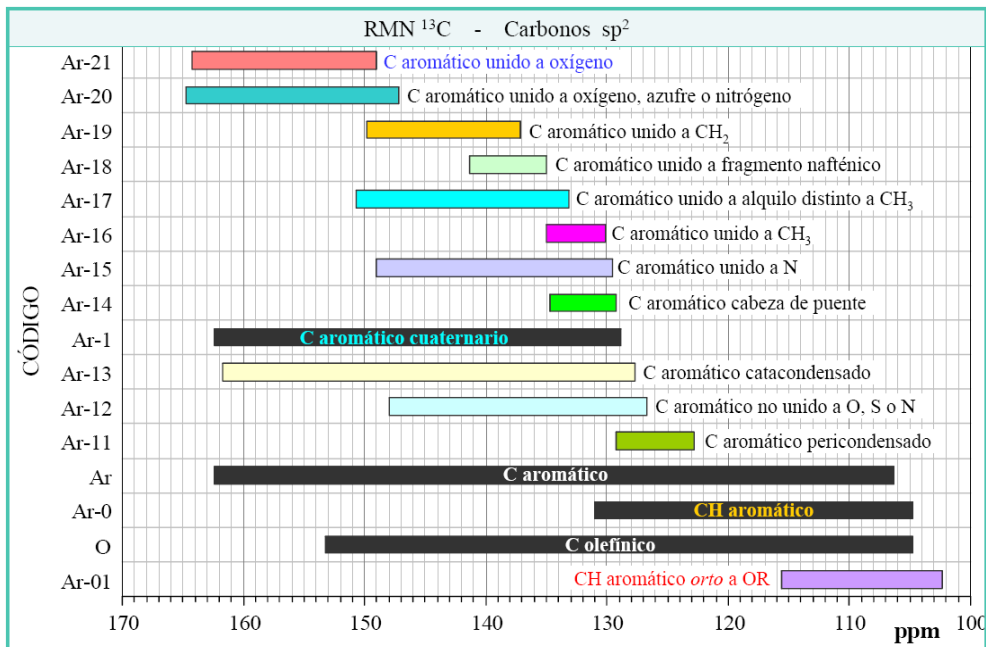


Figura 7 Intervalos unificados de acuerdo con el criterio estadístico, $C_v \leq 5\%$, media $\pm t_{0,05}(\sigma_{n-1})$, para la integración y la asignación de señales de carbonos sp^2 en espectros RMN ^{13}C de carbonos, petróleos o sus fracciones derivadas.



La información de RMN fue procesada siguiendo la metodología propuesta. No obstante, faltan datos de análisis elemental y estándares como el dioxano para poder obtener todos los parámetros.

De esta información, se obtuvo el área bajo la curva de rangos más pequeños. Esto hace más confiable la información de los porcentajes de concentración de cada molécula.

Esta metodología será aplicada en muestras futuras y según los parámetros obtenidos en ella, se restringirá notablemente el modelo ya que se obtiene datos como: CH_3 Total, CH_2 total, CH total, CH aromático total, entre otros (Véase Anexo B)

CONCLUSIONES

Se corroboró la aplicación de metodologías, así como su contribución al análisis de RMN como nuevas restricciones del modelo para el cálculo de moléculas modelo.

Para dichas metodologías, se demostró la necesidad de realizar análisis elemental y estándares de dioxano, el cual contribuye al cálculo la fracción media máxima de la integral RMN ^1H de la muestra (*Anexo B*), como información adicional de las muestras de los fondos de vacío.

Se encontraron dos bases de datos procesadas por metodologías diferentes. Dichas bases presentan información de los diferentes rangos de integración.

Según la primera base de datos y sus datos procesados, se encontró un sistema de seis ecuaciones que muestran la factibilidad de vincular RMN como restricciones de la metodología para la obtención de moléculas modelo.

La segunda base de datos y su metodología fue registrada en el presente trabajo. Dicha metodología aunque aun se encuentra en estudio, en una instancia posterior servirá para calcular parámetros como la totalidad de CH₃, CH₂ y CH. Los cuales pueden hacer parte de las restricciones del modelo.

RECOMENDACIONES

Un modelo, siempre debe ser abierto a posibles mejoras, utilizando los métodos para la determinación de parámetros moleculares a partir de RMN, en los cuales es necesario adicionar datos experimentales se pueden calcular variables como la cantidad de carbonos saturados por molécula, hidrógenos en grupos saturados a un anillo aromático, número de carbonos e hidrógenos por molécula promedio, carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados, carbonos aromáticos no sustituidos o protonados, anillos totales por molécula, índice de condensación, entre otros; que en un futuro podrán hacer parte de las restricciones del modelo.

Realizar RMN a los diferentes fondos así como su análisis elemental y definir los estándares del dioxano.

Por ser este un modelo de optimización. Se recomienda utilizar una herramienta más poderosa para la obtención de las moléculas modelo. Un software de optimización en el que se busque obtener datos más precisos.

Realizar una simulación para la columna de extracción o los sedimentadores de la planta DEMEX, utilizando las moléculas obtenidas por el modelo, una vez este sea codificado junto con las nuevas restricciones estudiadas por el grupo de investigación, con el fin de observar si las cantidades y composiciones de DMO y refinato que salen del extractor son convenientes para que se lleve a cabo la simulación de todo el proceso.

BIBLIOGRAFIA

- ALVAREZ CIFUENTES, Mario y AFANASJEVA, Natalia N. Estudio del envejecimiento de los asfaltos Colombianos bajo la acción de algunos factores climáticos. División Editorial y Publicaciones UIS. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia, 2004. p. 9 y 227-238
- AVELLA, Eliseo y FIERRO, Ricardo. *Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones POR RMN ¹H y RMN ¹³C* Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
- AVELLA, Eliseo y FIERRO, Ricardo. Aplicación de Resonancia Magnética Nuclear para la caracterización de fracciones pesadas del petróleo en el proceso de desasfaltado por extracción (DEMEX).
- BANSAL, V; KAPUR, G.S y SARPAL, A.S *Estimation of Total Aromatics and Their Distribution as Mono and Global Di-plus Aromatics in Diesel-Range Products by NMR Spectroscopy*. Indian Oil Corporation Limited, India.1998.
- BORREGO, G. NMR'H and FTIR Spectroscopy Study of Bitumen. *Energy and Fuels*, Vol. 6, 1996, p. 77-84.
- BREKKE, Trond; BARTH Tanja; KVALHEIM, Olav y SLETTEN, Einar. *Multivariate Analysis of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Identification and Quantification of Average Structures in Petroleum Distillates* University of Bergen, Norway, 1989

- CALDERON, J; DUARTE, S. caracterización del Proceso de Preparación en Caliente de Mezclas Asfálticas en Santander. Proyecto de Grado, Ingeniería Química, UIS. 1998
- CLUTTER, D.R; PETRAKIS, Leonidas; STENGER, R.L y JENSEN, R.K. *Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters*. Gulf Research & Development Company, Pittsburgh. 1972
- COOKSON, David y SMITH, Brian. *Calculation of Jet and Diesel Fuel Properties Using ¹³C NMR Spectroscopy*. The Broken Hill Proprietary Co. Ltd, Australia, 1989.
- ECKERT, Egon y VANEK, Tomás. *New approach to the characterization of petroleum mixtures used in the modeling of separation processes*. Institute of Chemical Technology, Prague. 2005
- MOLINA VELASCO, Daniel Ricardo *Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfáltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado. Bucaramanga. UIS- ICP. 2008.*
- ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. *Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo. Bogotá FUA- ICP. 2007.*
- RODRIGUEZ, Joaquin; TIERNEY, John y WENDER, Irving. *Evaluation of a delayed coking process by ¹H and ¹³C n.m.r. spectroscopy: 2. Detailed interpretation of liquid n.m.r. spectra*. University of Pittsburgh, Pittsburgh, 1993.

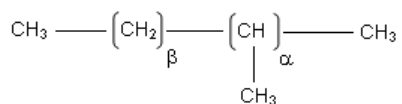
- TORRES MACÍAS, Juan Esteban y MAHECHA, Cesar Augusto. *Extracción de aromáticos con fenol en base lubricantes. Modelado y simulación de una planta con el simulador Pro/II*. Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A. 2007.
- TORRES MACÍAS, Juan Esteban; TRUJILLO OROZCO, Esperanza y PRECIADO GARCÍA, Ángela Andrea. *Desarrollo de un modelo utilizando el software PRO/II de la planta de extracción de bases lubricantes con fenol de la refinería de Barrancabermeja*. Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A.
- TRILLOS, J. Estudio de la estructura y composición química de los asfaltos de las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena por métodos de análisis instrumental. Tesis de grado para optar el título de Químico, UIS. Bucaramanga, Colombia. 1994, 142 p.
- WAUQUIER, J.-P. *El refino del petróleo*. Instituto francés de petróleo. ed. Díaz de Santos, S.A. 2004.p.1–16.

ANEXOS

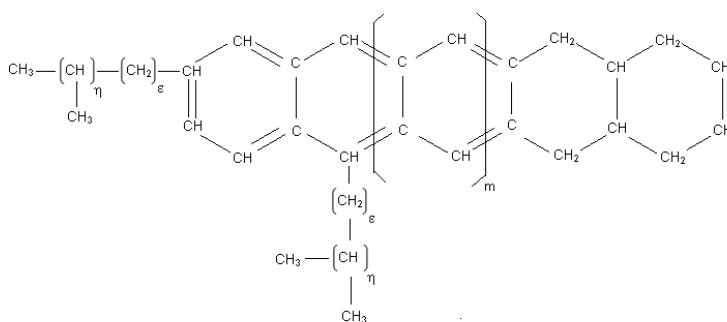
ANEXO A

Representación de las moléculas hipotéticas con los parámetros modificados.

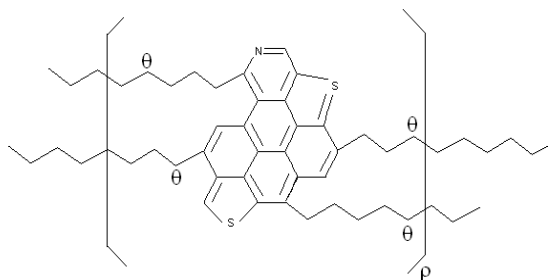
Saturados



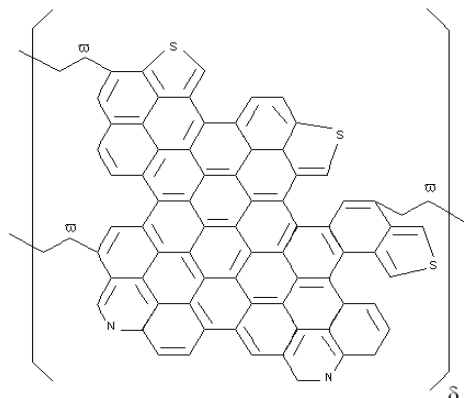
Aromáticos



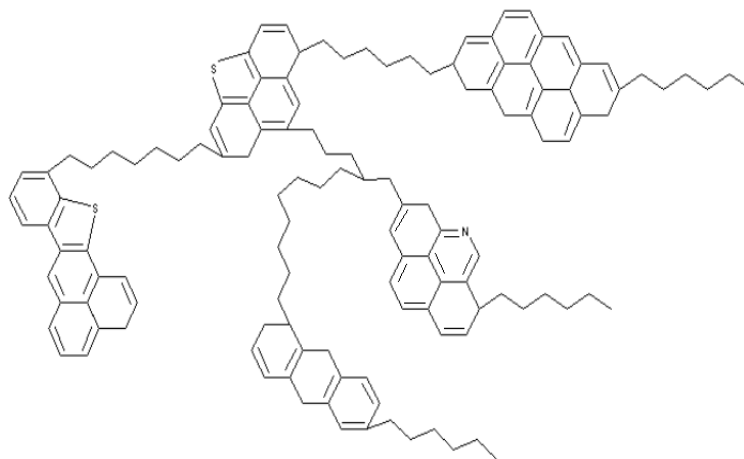
Resinas



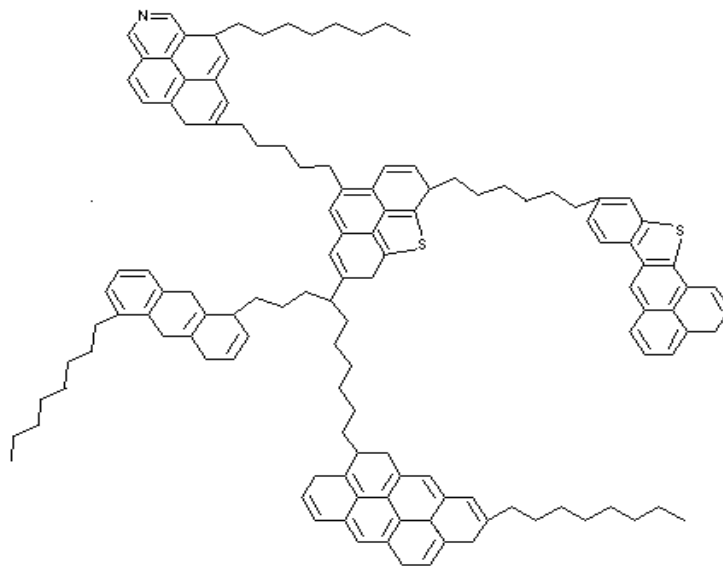
Asfáltenos



Representación asfaltenos tipo archipiélago



Isómero



FUENTE: ORJUELA MARTINEZ, Diana y PACHECHO VEGA, Edna. Estimación de propiedades físicas para cargas pesadas de refinería en la planta DEMEX con el método de moléculas modelo. Bogotá FUA- ICP. 2007.

ANEXO B

Conjunto de ecuaciones planteadas para la asignación de la integral en espectros RMN ^1H , útiles en la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones.

Tipos de hidrógeno	Ecuaciones (§)	
Asignaciones generales y particulares indefinidas		
Alifáticos	$I_{A^*} = I_{0,5-4,5}$	(1)
Oleofínicos	$I_O = I_{4,6-6,2} - \alpha_0(I_{6,3-9,0})/5$	(2)
Aromáticos	$I_{Ar^*} = I_{6,3-9,3} - \alpha_0(I_{6,3-9,0})/5$	(3)
fenólicos	$I_{OH} = \alpha(I_{5,0-9,0})/5 = I_{A61}$	(4)
CH_n - γ , - δ o más a aromático	$I_{A001^*} = [3I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})]/4$	(5)
CH_n - β , - γ , - δ o más a aromático	$I_{A002^*} = I_{0,5-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0}$	(6)
CH_n - β a aromático	$I_{A002\beta^*} = [I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})]/4$	(7)
CH_n - α a aromático	$I_{A003^*} = I_{2,0-4,5} - (\alpha_1 I_{2,0-2,1} + 0,8\alpha_0 I_{3,1-3,3}) = I_{A05^{**}}$	(8)
CH_n en carbono α C=C	$I_{A04} = \alpha_1 I_{1,9-2,1}$	(9)
CH_n en C sp^3 unido a oxígeno	$I_{A06} = 4(\alpha_0 I_{3,1-3,3})/5$	(10)
CH_3 , CH_2 , o CH - γ , - δ o más a aromático	$I_{A01} = 3(I_{0,5-1,0})/4^{**}$	(11)
CH_3 - β , CH_2 o CH - β o - γ a Ar., CH_2 o CH	$I_{A03^*} = I_{1,0-1,9} + (1 - \alpha_1) I_{1,9-2,0}^{**}$	(12)
CH en aromático monocíclico	$I_{Ar-1^*} = (5 - \alpha_0)(2I_{6,3-7,2} + I_{7,2-7,3})/10$	(13)
CH en aromático policíclico	$I_{Ar-5^*} = I_{Ar^*} - I_{Ar+1^*}$	(14)

Continua en la siguiente pagina

§ Los subíndices junto a la lecha I (abreviatura de integral) denotan código o límites del intervalo, respectivamente.

* La extensión del intervalo se enuncia por exceso, para incluir subintervalos de integración asignados a fragmentos estructurales análogos, o equivalentes, citados por algunos otros autores e igualmente sometidos a estadísticas.

Continuación

Tipos de hidrógeno	Ecuaciones (§)	
CH en olefina de cadena normal	$I_{05} = (5 - \alpha_0)(I_{5,3-5,6})/6$	(32)
CH en vinilo de olefina monosustituida	$I_{06} = (5 - \alpha_0)(I_{5,6-6,0})/5$	(33)
CH en aromático monocíclico	$I_{Ar-1} = (5 - \alpha_0)(I_{6,5-7,2} + \alpha_3 I_{7,2-7,3})/5$	(34)
CH en aromático dicíclico	$I_{Ar-2} = (5 - \alpha_0)[3((1 - \alpha_3)I_{7,2-7,3} + I_{7,3-7,4}) + 2I_{7,4-8,2}]/30$	(35)
CH en aromático tricíclico	$I_{Ar-3} = (5 - \alpha_0)(2I_{7,4-8,2} + 3I_{8,2-8,5})/30$	(36)
CH en aromático teracíclico	$I_{Ar-4} = I_{Ar^*} - (I_{Ar-1} + I_{Ar-2} + I_{Ar-3})$	(37)

‡ Se asumió que en los fragmento alquilo ramificados, máximo hay tres CH₂-β a aromático por cada CH-β a aromático y que en fragmentos nafténicos, dependiendo del tamaño del ciclo y de que éste se halle ortofisionado, a lo sumo la mitad del hidrógeno puede hallarse un β a aromático.

$\alpha_0 = m_H(\%O)/[640(m_{H/dioxano})(I_{3,1-3,3} + I_{5,0+9,0})]$ = fracción medida máxima de la integral en RMN ¹H de la muestra, atribuible a OH fenólico o a O-CH_n en los intervalos donde intersecan otros tipos de hidrógeno; m_H es la masa de la muestra puesta en la solución para la adquisición del espectro RMN ¹H dada en mg, %O es el porcentaje de oxígeno determinado en la muestra por análisis elemental o citado como máximo en la literatura y m_{H/dioxano} es la masa de ¹H en el dioxano en la solución para adquisición del espectro RMN ¹H de

la muestra (mg). Se asumió que la mitad del oxígeno en la muestra constituye fragmentos de CH_n-O- o grupos OH fenólicos y que a lo sumo hay cuatro hidrógenos por cada oxígeno en esos fragmentos (-CH₂-O-CH₂-), por tanto se usó una proporción molar media y máxima de hidrógeno a oxígeno igual a 5/2 y se calculó que el factor opera como 1/5 de su valor en 5,0 a 9,0 ppm y como 4/5 de valor en 3,1 a 3,3 ppm.

$$\alpha_1 = (5I_{4,6-6,2} - \alpha_0 I_{5,0-6,2}) / [5(I_{0,5-4,5} + I_{4,6-6,2}) - \alpha_0 I_{5,0-6,2}] = I_0 / (I_0 + I_{A^*}) = \text{proporción de hidrógeno olefínico respecto a la suma con hidrógeno alifático en la muestra.}$$

** Incluido en otro más general homólogo dado en este tratamiento; pero con extensión ligeramente diferente.

$$\alpha_2 = [3I_{0,5-1,0} + 2(I_{1,0-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})] / 4(I_{0,5-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0}) = I_{A001^*} / I_{A002^*} = \text{fracción de CH}_n\text{-}\gamma, \text{-}\delta \text{ o más a aromatic respect a CH}_n\text{-}\beta, \text{-}\gamma, \text{-}\delta \text{ o más a aromático.}$$

$$\alpha_3 = (5 - \alpha_0)(2I_{6,3-7,2} + I_{7,2-7,3}) / 2(5I_{6,3-9,3} - \alpha_0 I_{6,3-9,0}) = I_{Ar-1^*} / I_{Ar^*} = \text{fracción de hidrógeno aromático en fragmento monicíclico.}$$

Continúa en la siguiente pagina

Continuación

Tipos de hidrógeno	Ecuaciones (§)	
Asignaciones generales y particulares definidas		
CH ₃ –γ, –δ o más a aromático	$I_{A31} = \alpha_2 I_{0,5-1}$	(15)
CH ₃ –β a aromático (**)	$I_{A32} = (1 - \alpha_2)(I_{1,0-1,4})/2$	(16)
CH ₃ –β a aromático, o CH ₂ interno (**)	$I_{A21} = 3(1 - \alpha_2)(I_{1,0-1,4})/4$	(17)
H en fragmento nafténico	$I_{A11} = (1 - \alpha_2)(I_{1,4-2,0} - \alpha_1 I_{1,9-2,0})/2$	(18)
CH o CH ₂ –β a aromatic (**)	$I_{A12} = I_{A002\beta^*} - I_{A32}$	(19)
CH ₂ –β a aromático (**)(‡)	$I_{A41^*} = (6I_{A12} - 3I_{A11})/7$	(20)
CH-β a aromático (**)	$I_{A51^*} = I_{A12} - I_{A41^*}$	(21)
CH ₃ -α a aromático monocíclico (**)	$I_{A33} = \alpha_3[2((1 - \alpha_1)I_{2,0-2,1} + I_{2,1-2,3}) + I_{2,3-2,4}]/2$	(22)
CH ₃ -α a aromático (**)	$I_{A34^*} = [3((1 - \alpha_1)I_{2,0-2,1} + I_{2,1-2,4}) + I_{2,4-2,8}]/3$	(23)
CH ₃ -α a aromático policíclico (**)	$I_{A35} = I_{A34^*} - I_{A33}$	(24)
CH o CH ₂ -α a aromático (**)	$I_{A13^*} = I_{A03} - I_{A34^*}$	(25)
CH ₂ -α a aromático (**)	$I_{A42^*} = 4I_{A13^*}/5$	(26)
CH-α a aromático (**)	$I_{A52^*} = I_{A13^*}/5$	(27)
CH ₂ -α a dos aromáticos (**)	$I_{A43} = (I_{3,5-4,0} + 2I_{4,0-4,5})/2$	(28)
CH ₂ vinílico en olefina <i>gem</i> -disustituida	$I_{O1} = I_{4,6-4,8}$	(29)
CH ₂ vinílico en olefina monosustituida	$I_{O2} = I_{4,8-5,0}$	(30)
CH interno en olefina ramificada	$I_{O3} = (5 - \alpha_0)(I_{5,1-5,3})/10 = I_{O4}$	(31)

Conjunto de ecuaciones planteadas para la asignación de la integral en espectros igd-RMN 13C útiles en la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones.

Tipos de carbono	Ecuaciones (§)	
Asignaciones generales y particulares indefinidas		
C en parafinas y naftenos (alifáticos)	$I_S = I_{10-60}$	(38)
C en olefinas	$I_O = \alpha_4 I_{105-153}$	(39)
C en aromáticos	$I_{Ar^*} = I_{102-105} + (1 - \alpha_4) I_{105-153} + I_{153-165}$	(40)
CH ₃ total (+)	$I_{S0} = 2f(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34}^{*H})$	(41)
CH ₂ total (+)	$I_{S1^*} = 3f(I_{A40}^H + I_{A41}^{*H} + I_{A42}^{*H})$	(42)
CH total (+)	$I_{S3^*} = 6f(I_{A50}^H + I_{A51}^{*H} + I_{A52}^{*H})$	(43)
C sp ³ cuaternario	$I_{Cqs} = I_S - (I_{S0} + I_{S1^*} + I_{S3^*}) = I_{10-60} - (I_{S0} + I_{S1^*} + I_{S3^*})$	(44)
CH aromático total (+)	$I_{ArH^*} = 6f I_{Ar}^{*H} \neq I_{Ar0}$	(45)
Carbono sp ² cuaternario	$I_{ArCq} = I_{Ar^*} - I_{ArH^*}$	(46)
Asignaciones particulares definidas		
CH ₃ -γ o más a aromático (+)	$I_{S01^*} = 2f I_{A31}^H$	(47)
CH ₃ -β a aromático. Es estilo	$I_{S02} = (1 - \beta_7) I_{15-18} = I_{S141}$	(48)
CH ₃ -α a aromático (+)	$I_{S03} = 2f I_{A34}^{*H} = I_{Ar16}$	(49)
CH ₃ junto a CH en alquilo	$I_{S04^*} \approx I_{S0} - (I_{S03} + I_{S14^*}) + \alpha_8 I_{S2} + I_{S142} + I_{S143}$	(50)
CH ₃ -α a aromático, protegido	$I_{S031} = (1 - \beta_7)(1 - \beta_2 - \beta_3) I_{18-21}$	(51)

Continúa en la siguiente pagina

§ Los subíndices junto a la lecha I (abreviatura de integral) denotan código o límites del intervalo, respectivamente.

+ La notación con un superíndice H indica que es la integral de un intervalo definido en el espectro RMN ¹H

Continuación

Tipos de carbono	Ecuaciones (§)	
CH3-β a aromático, en isopropilo	$I_{S06} = \beta_3(1 - \beta_7)(\alpha_5 I_{24-25} + \alpha_6 I_{25-28})$	(52)
CH2-α a aromático, en tetralinas	$I_{S11} = \beta_1 \beta_5 (1 - \beta_7) I_{23-24}$	(53)
CH2-α a CH3 en alquilo de 4 o más C	$I_{S12} = (1 - \beta_7)(1 - \beta_4 - \beta_5) I_{23-24}$	(54)
CH2-β a Ar., en <i>n</i> -propilo o en indano	$I_{S13} = \beta_4(1 - \beta_7)[(1 - \alpha_5) I_{24-25} + \alpha_7 I_{25-28}]$	(55)
CH2-α a aromático o C Ar. Unido a CH2 (+)	$I_{S14^*} = 3f I_{A42^*}^H = I_{Ar19}$	(56)
CH2-α en Ar-CH2CH2-Ar	$I_{S142} = \beta_5[\alpha_8(1 - \beta_7)(I_{28-33} + (1 - \beta_6) I_{33-37}) - I_{S02}]$	(57)
CH2-α, en diarilmetanos (Ar-CH2-Ar)	$I_{S143} = (3\alpha_8 \beta_5 \beta_6(1 - \beta_7))(I_{33-43} - 2\alpha_{oc} I_{37-43})/3$	(58)
Ch2 que no está junto a CH en alquilo (†)	$I_{S15} = I_{S1^*} - 2I_{S04^*} - I_{S31}$	(59)
CH2-γ, -δ o más a aromático y a CH3	$I_{S16} = \alpha_8(1 - \beta_7)(1 - \beta_4 - \beta_5) I_{29-30}/2$	(60)
CH2-β a Ar. Y a 10 o más uniones de CH3	$I_{S17} = \alpha_8 \beta_4(1 - \alpha_2)(1 - \beta_7) I_{30-31}/2$	(61)
CH2-β a CH3 a 10 o más de Ar., alquilo, nafteno	$I_{S18} = \alpha_2 \alpha_8(1 - \beta_4 - \beta_5)(1 - \beta_7) I_{32-33}/2$	(62)
CH2 junto a CH en alquilo	$I_{S20} = 2I_{S04^*}$	(63)
CH nafténico (+)	$I_{S31} = 6f\beta_1(1 - \alpha_6 - \alpha_7) I_A^H$	(64)
CH en alquilo o nafteno, no en isopropilo	$I_{S32} = (1 - \beta_7)[3(1 - \alpha_8)(I_{37-68} + I_{58-60}) - 4\alpha_{oc} I_{37-60}]/6$	(65)
CH o CH2 en nafteno (+)	$I_{S2} = 3f\beta_1(2 - 2\alpha_6 - \alpha_7) I_A^H$	(66)
CH aromático orto a OH y Op	$I_{Ar01} = \alpha_{oc}(I_{102-105} + 3\alpha_9(1 - \alpha_4) I_{105-116})/3$	(67)
C cuaternario Ar. Pericondensado (Int.)	$I_{Ar11} = (1 - \alpha_4)(1 - \alpha_9)(2I_{123-128} + I_{128-129})/2$	(68)

Continuación

Tipos de carbono	Ecuaciones (§)
C cuaternario aromático no unido a heteroátomo	$I_{Ar12} = (1 - \alpha_4)[3((1 - \alpha_9)(I_{127-130} + (1 - \alpha_N)I_{130-147}) + (3 - \alpha_{OC} - \alpha_N - \alpha_S)I_{147-148})/3]$ (69)
C cuat. Ar. Catacondensado (externo)	$I_{Ar13^*} = I_{ArCq} - I_{Ar11}$ (70)
C aromático cabeza de puente	$I_{Ar14} = (1 - \alpha_4)(1 - \beta_9)[(1 - \alpha_9)I_{129-131} + I_{131+135}]$ (71)
C aromático unido a nitrógeno	$I_{Ar15} = \alpha_N(1 - \alpha_4)(1 - \beta_9)[(1 - \alpha_9)I_{13-131} + I_{131+149}]$ (72)
C aromático a alquilo, no a CH3	$I_{Ar17} = I_{Ar12} - (I_{Ar14} + I_{S03})$ (73)
C Ar. Unido a fragmento nafténico	$I_{Ar18} = \beta_{10}(1 - \alpha_4)(1 - \beta_8)(1 - \alpha_N)I_{135-141}/2$ (74)
C cuaternario Ar. Unido a N, S, O	$I_{Ar20} = I_{ArCq} - (I_{Ar12} + I_{Ar14})$ (75)
C cuaternario Ar. Unido a oxígeno	$I_{Ar21} = \alpha_{OC}[(1 - \alpha_4)I_{149-153} + 3I_{153-164}]/3$ (76)

†: Se asumió que en fragmentos alquilo ramificados, por cada CH₃ unido a CH hay máximo dos CH₂ unidos a CH y que en fragmentos nafténico, dependiendo del tamaño del ciclo y que éste se halle ortofusionado, hay una CH₂ unido a CH, en promedio.

f = $2(m_H V_C I_{C \text{ total}})(\%H)/(m_C V_H I_{H \text{ total}})(\%C)$, es un factor que permite convertir integrales del espectro RMN ¹H en integrales del espectro RMN ¹³C de una misma muestra con base en la masa del hidrógeno y de carbono determinada en la muestra, mediante la fórmula: $I_{Ci} = 6fI_H/n$, donde: Vc = volumen total de solución de muestra para RMN ¹³C (mL), I_{c total} = valor total de la integral de las señales de hidrocarburos de la muestra en el espectro *igd*-RMN ¹³C. %H = porcentaje de hidrógeno determinado en la muestra (puede ser la media de los datos obtenidos por RMN ¹H con respecto a cada patrón interno), m_c = masa de la muestra usado para

RMN ^{13}C (mg). V_{H} = volumen total de solución de la muestra para RMN ^1H (mL). $I_{\text{H total}}$ = valor total de la integral de las señales de hidrocarburos de la muestra en el espectro RMN ^1H . %C = porcentaje de carbono determinado en la muestra. Por análisis elemental u otra técnica válida. I_{ci} = valor integral de las señales *iesima* en el espectro *igd*-RMN ^{13}C , I_{Hi} = valor integral de las señales *iesima*, correspondientes, en el espectro RMN ^1H , n = numero de hidrógenos directamente unidos al carbono respectivo (3: CH_3 , 2: CH_2 , 1: CH)

$\alpha_{\text{oc}} = 3I_{\text{C total}} (\% \text{O}) / [2(I_{147-165} + I_{37-60})(\% \text{C})] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función oxigenada (éter, alcohol, fenol, etc.). Asumimos que este factor actúa como 1/3 de su valor entre 147 a 165 ppm y como 2/3 de su valor en 37 a 60 ppm. Se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada oxígeno en funciones oxigenadas en la muestra.

$\alpha_4 = (5I_{4,6-6,2} - \alpha_0 I_{5,0-6,2}) / [5(I_{4,6-6,2} + I_{6,3-9,3}) - \alpha_0 (I_{5,0-6,2} + I_{6,3-9,0})] = I_{\text{O}^{\text{H}}} / (I_{\text{Ar}^*} + I_{\text{O}^{\text{H}}}) =$ fracción de ch olefínico respecto a la suma con CH aromático.

$\alpha_5 = 2(I_{\text{A}31}^{\text{H}} + I_{\text{A}32}^{\text{H}} + I_{\text{A}34}^{\text{H}}) / [2(I_{\text{A}31}^{\text{H}} + I_{\text{A}32}^{\text{H}} + I_{\text{A}34}^{\text{H}}) + 3(I_{\text{A}40}^{\text{H}} + I_{\text{A}41}^{\text{H}} + I_{\text{A}42}^{\text{H}})] = \text{CH}_3 / (\text{CH}_3 + \text{CH}_2) =$ fracción media de CH_3 respecto a la suma con CH_2 .

$\alpha_6 = 2(I_{\text{A}31}^{\text{H}} + I_{\text{A}32}^{\text{H}} + I_{\text{A}34}^{\text{H}}) / [2(I_{\text{A}31}^{\text{H}} + I_{\text{A}32}^{\text{H}} + I_{\text{A}34}^{\text{H}}) + 3(I_{\text{A}40}^{\text{H}} + I_{\text{A}41}^{\text{H}} + I_{\text{A}42}^{\text{H}}) + 6(I_{\text{A}50}^{\text{H}} + I_{\text{A}51}^{\text{H}} + I_{\text{A}52}^{\text{H}})] = \text{CH}_3 / (\text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{CH}) =$ fracción media de CH_3 respecto a la suma con CH_2 y CH .

$$\alpha_7 = \frac{3(I_{A40}^H + I_{A41}^H + I_{A42}^{*H})}{[2(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34}^{*H}) + 3(I_{A40}^H + I_{A41}^{*H} + I_{A42}^{*H}) + 6(I_{A50}^H + I_{A51}^{*H} + I_{A52}^{*H})]} = \text{CH}_2 / (\text{CH}_3 + \text{CH}_2 + \text{CH}) = \text{fracción media de CH}_2 \text{ respecto a la suma con CH}_3 \text{ y CH.}$$

$$\alpha_8 = \frac{3(I_{A40}^H + I_{A41}^H + I_{A42}^{*H})}{[3(I_{A40}^H + I_{A41}^{*H} + I_{A42}^{*H}) + 6(I_{A50}^H + I_{A51}^{*H} + I_{A52}^{*H})]} = \text{CH}_2 / (\text{CH}_2 + \text{CH}) = \text{fracción media de CH}_2 \text{ respecto a la suma con CH.}$$

$$\alpha_9 = \frac{6f_{Ar}^H}{(I_{102-105} + (1 - \alpha_4)I_{105-153} + I_{153-165})} = \text{fracción media de CH aromático respecto a carbono aromático (mas C cuaternario olefínico).}$$

$$\beta_1 = \frac{I_{A11}^H}{(1 - \alpha_6)I_A^H} = \text{fracción de (CH}_2 + \text{CH) en fragmento nafténico.}$$

$$\beta_2 = \frac{I_{A31}^H}{(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34}^{*H})} = \text{CH}_3\text{-}\gamma / \text{CH}_3 \text{ total} = \text{fracción de CH}_3\text{-}\gamma \text{ o más a aromático.}$$

$$\beta_3 = \frac{I_{A32}^H}{(I_{A31}^H + I_{A32}^H + I_{A34}^{*H})} = \text{CH}_3\text{-}\beta / \text{CH}_3 \text{ total} = \text{fracción de CH}_3\text{-}\beta \text{ o más a aromático.}$$

$$\beta_4 = \frac{I_{A41}^{*H}}{(I_{A40}^H + I_{A41}^{*H} + I_{A42}^{*H})} = \text{fracción de CH}_2 \beta \text{ a aromático.}$$

$$\beta_5 = \frac{I_{A42}^{*H}}{(I_{A40}^H + I_{A41}^{*H} + I_{A42}^{*H})} = \text{fracción de CH}_2 \alpha \text{ a aromático.}$$

$$\beta_6 = \frac{I_{A43}^H}{I_{A42}^{*H}} = \text{CH}_2 \text{ (Ar-CH}_2\text{-Ar)} / \text{CH}_2\text{-}\alpha = \text{fracción de CH}_2 \alpha \text{ a dos aromáticos.}$$

$\beta_7 = I_{Cqs}/I_S =$ fracción media de carbono sp^3 cuaternario.

$\beta_8 = 2I_{A34^*H}/(2I_{A34^*H} + 3I_{A42^*H} + 6I_{A52^*H}) = C_{ar-q} - CH_3/C_{ar-q} - C_nH_{2n+1} =$ fracción de C cuaternario Ar. Unido a alquilo que está sustituido por CH3.

$\beta_9 = f(2I_{A34^*H} + 3I_{A42^*H} + 6I_{A52^*H})/I_{ArCq} =$ fracción de C cuaternario aromático que está unido a C_nH_{2n+1}

$\beta_{10} = f\beta_1[3(I_{A41^*H} + I_{A42^*H}) + 6(6I_{A51^*H} + I_{A52^*H})]/I_{ArCq} =$ fracción de C nafténico respecto al carbono sp^2 cuaternario total.

$\alpha_N = 12I_{C\ total} (\%N)/[7I_{130-165}(\%C)] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función nitrogenada (amina, amida, nitrilo, etc.). se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada nitrógeno en funciones nitrogenadas en la muestra.

$\alpha_S = 3I_{C\ total} (\%S)/[4I_{147-165}(\%C)] \leq$ fracción de carbono asociable a alguna función azufrada (tiol, tiofenol, sulfuro, etc.). se asumió que hay máximo 2 carbonos por cada azufre en funciones azufradas en la muestra.

FUENTE: AVELLA, Eliseo y FIERRO, Ricardo. Intervalos de integración unificados para la caracterización estructural de petróleos, carbones o sus fracciones POR RMN 1H y RMN 13C Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.