

Estudio de la composición química a nivel molecular de fondos de vacío colombianos y sus fracciones de extracción con fluido supercrítico.

Juan Pablo Arenas Diaz

**Trabajo de Grado para Optar el Título de
Doctor en Química**

**Director
Enrique Mejía Ospino
Químico, PhD**

**Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Doctorado en Química
Bucaramanga
2021**

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander y COLCIENCIAS por la beca otorgada para el desarrollo de mis estudios bajo la convocatoria 617/2013.

Al profesor Enrique Mejía Ospino por su conocimiento, apoyo, confianza y optimismo como mi director de tesis a lo largo de todo mi trabajo investigativo.

Al Instituto Colombiano del Petróleo – ECOPETROL por su convenio de cooperación con la UIS AC2-5211770 y en especial al Laboratorio de Petroleómica del ICP en el cual pude desarrollar mis experimentos analíticos.

Al profesor Mark Barrow por sus orientaciones científicas y permitirme realizar mi pasantía doctoral en el ICR Laboratory, University of Warwick.

A todos los integrantes del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y su director el profesor Rafael Cabanzo por permitirme hacer parte de este grupo de investigación donde conocí buenos amigos y científicos.

A Diana Catalina Palacio, Ximena Ramírez y Ximena Calderón por su acompañamiento y ayuda incondicional en la culminación de mi tesis doctoral.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. ANÁLISIS FT-ICR MS DE FONDOS DE VACÍO COLOMBIANOS Y SUS FRACCIONES SFEF	19
2.1 INTRODUCCIÓN	19
2.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO	19
2.1.2 COMPOSICIÓN FRACCIONADA DEL PETRÓLEO	24
2.1.3 FONDO DE VACÍO	25
2.1.4 FRACCIÓN SARA	26
2.1.5 FRACCIONAMIENTO CON FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFEF)	27
2.1.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE IONES CON TRASFORMADA DE FOURIER (FT-ICR MS) EN LA CARACTERIZACIÓN DE FONDOS DE VACÍO	30
2.2 MATERIALES Y MÉTODOS	46
2.2.1 MUESTRAS	46
2.2.2 METODOLOGÍA	47
2.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	49
2.3.1 DISTRIBUCIÓN DE CLASES	51

ESTUDIO DE FONDOS DE VACÍO A NIVEL MOLECULAR	4
2.3.2 DISTRIBUCIONES DE DBE	57
2.3.3 GRADO DE CONDENSACIÓN	65
2.4 CONCLUSIONES	70
<u>3. ANALÍTICA CONVENCIONAL Y COMPLEMENTARIA EN LA CARACTERIZACIÓN DE FONDOS DE VACÍO Y SU COMPARACIÓN CON FT-ICR MS</u>	<u>72</u>
3.1 INTRODUCCIÓN	72
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS	78
3.2.1 MUESTRAS	78
3.2.2 METODOLOGÍA	79
3.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	81
3.3.1 RELACIÓN ENTRE FT-ICR MS Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	81
3.3.2 PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO	91
3.4 CONCLUSIONES	99
<u>4. SEGMENTACIÓN DE ESPECTROS FT-ICR MS EN EL ANÁLISIS DE MEZCLAS COMPLEJAS</u>	<u>101</u>
4.1 INTRODUCCIÓN	101
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS	105
4.2.1 MUESTRAS	105
4.2.2 ANÁLISIS FT-ICR MS	107
4.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	108
4.3.1 ANÁLISIS DE LA MUESTRA D-F	108
4.3.2 ANÁLISIS DE LA MUESTRA ND-F	118

4.4 CONCLUSIONES

128

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

130

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Muestras de fondos de vacío y sus fracciones SFEF	46
Tabla 2. Rangos de DBE para las clases N ₁ O ₁ , N ₁ S ₁ y N ₂ por ESI(+/-) FT-ICR MS.	62
Tabla 3. Pendientes del límite planar para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF. ..	67
Tabla 4. DBE _{medio} y #C _{medio} para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF.	69
Tabla 5. Asignaciones para ¹ H RMN y ¹³ C RMN en fondos de vacío.	74
Tabla 6. Parámetros estructurales obtenidos a partir de RMN.	75
Tabla 7. Asignaciones de las principales bandas IR en fondos de vacío.	77
Tabla 8. Parámetros estructurales obtenidos a partir de las señales IR	78
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío y sus fracciones SFEF.	79
Tabla 10. H/C obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.	82
Tabla 11. % Azufre obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.	87
Tabla 12. % Nitrógeno obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.	89
Tabla 13. Parámetros moleculares promedio obtenidos a partir de RMN.	92
Tabla 14. Parámetros moleculares promedio obtenidos a partir de IR.	92
Tabla 15. Parámetros moleculares de las moléculas propuestas.	95
Tabla 16. Parámetros moleculares promedio por FT-ICR MS.	97
Tabla 17. Densidad, Gravedad API y composición SARA para el fondo de vacío Palagua (FV Pal) y sus fracciones (D-F y ND-F).	106
Tabla 18. Picos isotópicos detectados por el método stitching y broadband para la muestra D-F.	117

Tabla 19. Diferencias de masa encontradas en el análisis de la muestra ND-F..... 123

Tabla 20. Cifras de mérito del espectro stitching de la muestra ND-F..... 125

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Ejemplo de parafina lineal (n-octano) y ramificada (iso-octano).....	20
Figura 2. Ejemplos de compuestos nafténicos.....	20
Figura 3. Ejemplos de compuestos aromáticos.....	21
Figura 4. Ejemplos de compuestos olefínicos.....	21
Figura 5. Compuestos azufrados.....	22
Figura 6. Ejemplos de compuestos nitrogenados.....	23
Figura 7. Ejemplos de compuestos oxigenados.....	23
Figura 8. Ejemplos de compuestos organometálicos.....	24
Figura 9. Diagrama de fases P-T de un fluido supercrítico.....	28
Figura 10. Esquema del proceso SFEF.....	29
Figura 11. Esquema de una fuente de ionización electrospray.....	33
Figura 12. Esquema de una fuente de ionización APPI.....	35
Figura 13. Movimientos de los iones en la celda ICR.....	38
Figura 14. Excitación y detección en la celda ICR.....	39
Figura 15. Esquema de un espectrómetro FT-ICR MS.....	40
Figura 16. Ejemplo de un espectro FT-ICR MS de un fondo de vacío colombiano.....	42
Figura 17. Ejemplo de compuestos de una serie homóloga de clase N ₁ y DBE 4.....	44
Figura 18. Gráfica DBE vs Número de carbono para una clase N ₁ de un fondo de vacío colombiano.....	45

Figura 19. Fórmulas moleculares asignadas para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones SFEF en la región 506.25 – 506.35 m/z por APPI(+) FT-ICR MS.	50
Figura 20. Distribución de clases por APPI(+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).	52
Figura 21. Distribución de clases por ESI(+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).	54
Figura 22. Distribución de clases por ESI(-) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).	56
Figura 23. Distribución de DBE de la clase HC obtenida por APPI(+) FT-ICR MS para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	58
Figura 24. Distribución de DBE de la clase S ₁ obtenida por APPI(+) FT-ICR MS para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	59
Figura 25. Distribución de DBE de la clase N ₁ obtenida por ESI(+) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	60
Figura 26. Distribución de DBE de la clase N ₁ obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	61
Figura 27. Distribución de DBE de la clase O ₁ obtenida por APPI(+) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	63
Figura 28. Distribución de DBE de la clase O ₁ obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	63
Figura 29. Distribución de DBE de la clase O ₂ (izq) y N ₁ O ₂ (dcha) obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones SFEF.	64

Figura 30. DBE vs #C con el límite planar de la clase S ₁ para las fracciones SFEF 1 y 5 del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	66
Figura 31. Correlación de H/C por FT-ICR MS y la analítica convencional.	83
Figura 32. Correlación de la densidad analítica con el valor H/C (FT-ICR MS).	84
Figura 33. Correlación de % MCR con el DBE/#C medio por FT-ICR MS.	85
Figura 34. Comportamiento del contenido de azufre obtenido por FT-ICR MS y la analítica convencional para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	88
Figura 35. Comportamiento de la clase S ₁ por FT-ICR MS y el % azufre por la analítica convencional para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	88
Figura 36. Comportamiento de DBE/#C medio obtenido por FT-ICR MS y el factor de aromaticidad por infrarrojo para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	94
Figura 37. Representación molecular promedio del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	95
Figura 38. Representación molecular promedio de la clase HC del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	97
Figura 39. Representación molecular promedio de la clase S ₁ del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).	98
Figura 40. Curva de destilación para las fracciones D-F y ND-F.	106
Figura 41. Espectro APPI(+) FT-ICR MS de la muestra D-F en modo Broadband (arriba) y Stitching (abajo).	109
Figura 42. Comparación del poder de resolución promedio obtenido para diferentes segmentos del espectro Broadband y Stitching.	111

Figura 43. Distribución de clases según el número de picos asignados (arriba) y su abundancia relativa (abajo) para la muestra D-F.	112
Figura 44. Comparación de la distribución de DBE vs número de carbonos para la muestra D-F en broadband y stitching.....	113
Figura 45. Distribuciones de los errores de masa para el espectro broadband (azul) y stitching (verde) de la muestra D-F.	114
Figura 46. Comparación en las regiones de 637 y 793 m/z de los espectros broadband (negro) y stitching (rojo) para la muestra D-F.	116
Figura 47. Espectros FT-ICR MS para la muestra ND-F con diferentes anchos de ventana m/z.....	119
Figura 48. Espectro de masas APPI(+) FT-ICR para la muestra ND-F por el método stitching.....	120
Figura 49. Acercamiento del espectro de masas de la muestra ND-F en 623 y 1022 m/z.	121
Figura 50. Poder de resolución obtenido para la muestra ND-F.....	122
Figura 51. Errores de masa del espectro stitching de la muestra ND-F.....	124
Figura 52. Distribución de clases por número de picos asignados para ND-F.....	126
Figura 53. DBE vs número de carbonos para algunas clases de ND-F.	127

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Espectros APPI(+) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEF.	145
Apéndice B. Espectros ESI(+) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEF.	146
Apéndice C. Espectros ESI(-) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEF.	147
Apéndice D. Gráficas de DBE vs #C.....	148
Apéndice E. Ventanas de adquisición de los espectros stitching.....	162
Apéndice F. Producción Bibliográfica.....	166

Resumen

Título: Estudio de la composición química a nivel molecular de fondos de vacío colombianos y sus fracciones de extracción con fluido supercrítico*

Autor: Juan Pablo Arenas Diaz**

Palabras clave: Fondos de vacío, Espectrometría de masas, FT-ICR, Fluido supercrítico, Petroleómica

Descripción:

Debido a la disminución global de las reservas de petróleo liviano, las fracciones pesadas del petróleo como los fondos de vacío se han convertido en una alternativa en la refinación para obtener productos de mayor valor agregado. Para poder lograr esto se debe conocer la composición y el comportamiento químico, permitiendo el desarrollo de adecuados procesos de conversión. La espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de iones (FT-ICR MS) ha surgido en los últimos años como la técnica de elección para el análisis detallado de la composición de muestras de petróleo. Con el fin de disminuir la complejidad de los fondos de vacío se recurre a fraccionamientos, uno de ellos es la extracción con fluido supercrítico (SFEF). En este trabajo se analizan las diferencias composicionales de fondos de vacío Colombianos y sus fracciones SFEF usando FT-ICR MS. Fue posible detectar compuestos no encontrados en el fondo de vacío sin fraccionar. Los compuestos azufrados y nitrogenados fueron las especies heteroatómicas predominantes en ambos fondos de vacío. Los residuos SFEF mostraron estar enriquecidos en compuestos multiheteroatómicos atribuido al alto contenido de asfaltenos en estas fracciones, así como también de los compuestos de mayor condensación aromática. El fraccionamiento SFEF combinado con FT-ICR MS mostró ser una herramienta de alto potencial para el entendimiento de la composición molecular de los fondos de vacío.

*Tesis Doctoral

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Doctorado en Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Doctor en Química

Abstract

Title: Study of the chemical composition at the molecular level of Colombian vacuum residues and their supercritical fluid extraction fractions*

Author: Juan Pablo Arenas Diaz**

Key Words: Vacuum residue, Mass spectrometry, FT-ICR, Supercritical fluid, Petroleomics

Description:

Due to global decline of light oil reserves, heavy oil fractions as vacuum residua have become an alternative for refineries obtaining high value-added products. These can be better exploited if their composition and chemical behavior is known, allowing to develop appropriated conversion processes. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) has emerged in recent years as the most common technique for analyzing detailed composition of petroleum simples. Fractionating petroleum samples are commonly used, one of them is called supercritical fluid extraction and fractionation (SFEF), which can obtain high yields and allows better characterization of the vacuum residue because it reduces the high complexity of heavy oils. In this work compositional differences of Colombian vacuum residues and its SFEF subfractions were analysed by FT-ICR MS. It was possible to detect compounds not found in the unfractionated vacuum residue. The sulphur and nitrogen compounds were the most predominant heteroatomic species in the vacuum residues. The end-cut showed to be enriched in multi-heteroatom compounds attributed to the concentration of asphaltenes in this subfraction, also, this subfraction content the most condensed aromatic compounds derived from the vacuum residue. SFEF fractionation combined with FT-ICR MS provide a potential tool for the understanding of the molecular composition of the vacuum residue.

*Doctoral Thesis

**Faculty of Science. School of Chemistry. Doctoral in Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD in Chemistry.

Introducción

El petróleo se ha establecido como el recurso natural más importante y versátil existente para la generación de combustibles y una gran variedad de productos de uso diario en todo el mundo. Es una mezcla compleja de miles de compuestos químicamente distintos, los cuales llegan a definir sus propiedades fisicoquímicas. (Klein, Kim, et al., 2006) La disminución a nivel global de las reservas de petróleo liviano ha llevado a la utilización del petróleo pesado como alternativa para suplir las demandas del mercado. (Wu et al., 2014) Sin embargo, dichos hidrocarburos pesados se caracterizan por ser una mezcla de compuestos con alta presencia de anillos aromáticos en sus estructuras además de su alto contenido heteroatómico, esto por sus altas concentraciones de resinas y asfaltenos. (L. Zhang et al., 2013) Debido a las particulares características que presentan este tipo de muestras, se hace necesario tener un adecuado conocimiento de su composición química como herramienta para comprender sus propiedades y reactividad, para el desarrollo de tecnologías que permitan su óptimo aprovechamiento en los procesos de refinación a los cuales serán sometidos. (Y. Cho et al., 2012)

Las fracciones pesadas del petróleo como lo son los fondos de vacío, son una mezcla compleja de una amplia variedad de compuestos que constituye un gran reto para su estudio, ya que las técnicas comúnmente usadas en la caracterización de fracciones livianas como cromatografía de gases/espectrometría de masas, no resultan útiles para fondos de vacío. (L. Zhang et al., 2014) La posibilidad de usar técnicas convencionales para el análisis de dichas muestras, hace necesario el empleo de varias marchas analíticas previas que involucran procesos como precipitación, adsorción y extracción con el fin de reducir el número de componentes presentes y

así simplificar la identificación de los compuestos. (Marshall & Rodgers, 2004) (Stanford et al., 2006)

La espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier (FT-ICR MS) ha surgido en los últimos años como la técnica más común para el análisis de la composición detalladas de muestras de petróleo, evitando en gran medida los largos y tediosos procesos de separación, esto debido a su alto poder de resolución y exactitud de masa, lo cual permite una asignación de fórmula molecular de manera casi que inequívoca por su precisión de milésimas de Dalton.(Pakarinen et al., 2007)(Oro & Lucy, 2013) La correlación/predicción del comportamiento/reactividad del petróleo a partir de su información composicional detallada, es lo que se denomina como petroleómica.(Rodgers & McKenna, 2011)(Hur et al., 2010)

El tipo de compuestos detectados en una muestra analizada por FT-ICR MS, dependerá de la fuente de ionización empleada. La técnica de ionización electronebulización (ESI) es usada para la ionización específica de moléculas polares presentes en el petróleo, de importante utilidad debido al alto contenido heteroatómico presente en las muestras de petróleo pesado. Mientras la fotoionización a presión atmosférica (APPI) permite la ionización de los compuestos no polares los cuales no son accesibles por ESI, como los hidrocarburos sin heteroátomos y los compuestos azufrados.(Marshall & Rodgers, 2008)

En Colombia, el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-ECOPETROL) implementó una metodología para el fraccionamiento de fondos de vacío por extracción con fluido supercrítico (SFEF) a escala piloto. Dicha separación permite una mejor caracterización de los fondos de vacío debido a que reduce la alta complejidad que estos presentan, realizando la extracción en diferentes fracciones usando un mismo fluido que cambia su poder disolvente al realizar variaciones de presión y temperatura por encima del punto crítico. (Parra et al., 2010)

En la búsqueda por lograr predecir las propiedades y el comportamiento del petróleo pesado originario de nuestro país para implementar tecnologías adecuadas que permitan procesos de refinación rentables de dicho material orgánico, ha surgido la necesidad de obtener una identificación lo suficientemente representativa de los constituyentes del petróleo pesado. Por lo anterior, dentro de un convenio macro entre ECOPETROL y la Universidad Industrial de Santander para la caracterización petroleómica de crudos pesados y extrapesados colombianos, este proyecto planteó la posibilidad de estudiar fondos de vacío colombianos mediante sus fracciones de extracción con fluido supercrítico, usando como técnica analítica de elección la espectrometría de masas de resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier acoplada a las fuentes de ionización ESI y APPI, para obtener información química que se pueda correlacionar con las propiedades fisicoquímicas ya conocidas para las muestras. De manera complementaria a los resultados FT-ICR MS, análisis espectroscópicos por Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear fueron realizados a los fondos de vacío, con el objetivo de identificar posibles estructuras representativas de los compuestos presentes en dichos fondos colombianos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinar la representatividad de los análisis por FT-ICR MS de fondos de vacío y sus fracciones SFEF mediante su comparación con las propiedades fisicoquímicas medidas a partir de la analítica convencional.

1.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar metodologías para el análisis FT-ICR MS de fondos de vacío y sus fracciones de extracción con fluido supercrítico usando APPI(+) y ESI(+/-) como técnicas de ionización.
- Determinar a partir de los datos de la señal FT-ICR MS características como distribuciones de peso molecular, fórmulas moleculares, familias de compuestos, relación entre la cantidad de anillos aromáticos y número de carbonos.
- Comparar y correlacionar los resultados obtenidos a partir de los análisis FT-ICR MS con propiedades fisicoquímicas medidas a partir de la analítica convencional.
- Complementar la caracterización química por FT-ICR MS con parámetros estructurales calculados a partir de análisis Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear, para elucidar características estructurales de los compuestos presentes en los fondos de vacío.

2. Análisis FT-ICR MS de fondos de vacío colombianos y sus fracciones SFEF

2.1 Introducción

El petróleo es una mezcla compleja de una amplia diversidad de compuestos orgánicos los cuales consisten en diferentes compuestos hidrocarbonados y compuestos heteroatómicos. Las propiedades físicas y químicas del petróleo pueden variar según la localización de cada yacimiento e incluso ser diferentes en un mismo yacimiento. La variedad composicional que se puede encontrar en un crudo lleva a que sus constituyentes elementales lleguen a estar presentes en diferentes proporciones: carbono (83 - 87%), hidrógeno (11.5 - 14%) y heteroátomos (1 - 5.5%). (J. Wauquier, 2004)

Una propiedad comúnmente usada para clasificar el petróleo es la gravedad API propuesta por el American Petroleum Institute, siendo esta una expresión de la densidad que indica que tan pesado o liviano es en términos de grados API. Por ejemplo, el petróleo liviano presenta una gravedad API mayor a 35° mientras el petróleo medio se encuentra entre 25° y 35°, para el caso del petróleo pesado se obtienen menos de 25° API donde el petróleo con menos de 10° API se clasifica como extra-pesado. (Fingas, 2015)

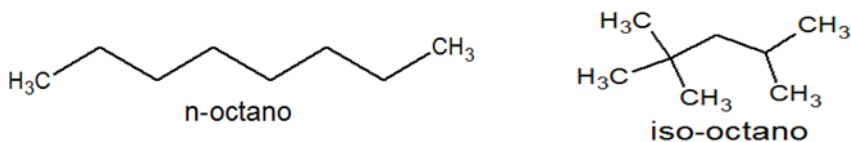
2.1.1 Composición química del petróleo

El petróleo se puede representar en términos de familias de compuestos para describir su composición molecular: saturados (parafinas y naftenos), insaturados (olefinas), aromáticos y de contenido heteroatómico (azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel, vanadio). (Speight, 2014b)

- Parafinas: Son hidrocarburos saturados con cadenas alquílicas que pueden ser lineales (n-parafinas) o ramificadas (iso-parafinas) pero sin ninguna estructura cíclica. Usualmente la proporción de hidrocarburos parafínicos es alta para petróleos livianos, para los petróleos pesados la cantidad de parafinas es baja, donde predominan los compuestos aromáticos.

Figura 1.

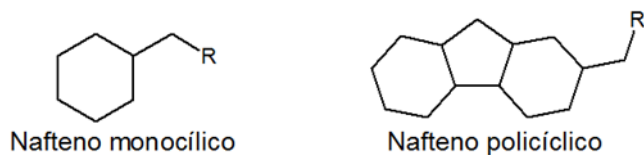
Ejemplo de parafina lineal (n-octano) y ramificada (iso-octano)



- Naftenos: Son hidrocarburos saturados que contienen una o más estructuras cíclicas (generalmente cada anillo de 5 y 6 átomos de carbono) y que además pueden contener una o más cadenas laterales alquílicas. El contenido de naftenos en el petróleo puede llegar a variar hasta en un 60% del total de los hidrocarburos. Existe la tendencia que a mayor contenido de naftenos en las fracciones del petróleo sus puntos de ebullición incrementan, siendo más probable la presencia de sistemas de anillos nafténicos condensados.

Figura 2.

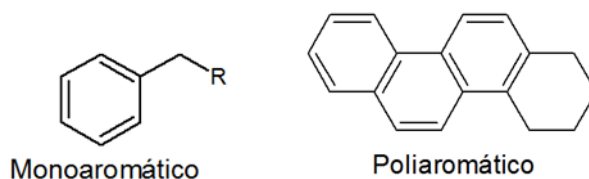
Ejemplos de compuestos nafténicos



- Aromáticos: Son hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos como por ejemplo benceno, naftaleno, fenantreno y variedad de estructuras poliarómicas. Estos sistemas aromáticos pueden estar sustituidos por anillos nafténicos o cadenas laterales parafínicas. Para petróleos pesados o fracciones de petróleo de altos punto de ebullición la proporción de compuestos aromáticos (predominantemente poliaromáticos) será alta en comparación con los petróleos o fracciones livianas.

Figura 3.

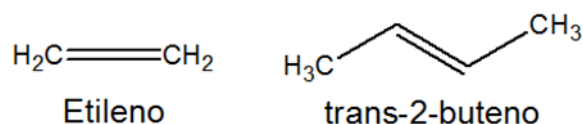
Ejemplos de compuestos aromáticos



- Olefinas: Son hidrocarburos que presentan dobles enlaces carbono-carbono, también llamados alquenos. Se considera que las olefinas están ausentes o se encuentran en una muy baja proporción en el petróleo, sin embargo son de gran importancia en la industria ya que hacen parte de los productos de reacción a los cuales son sometidos las fracciones del petróleo en su refinación.

Figura 4.

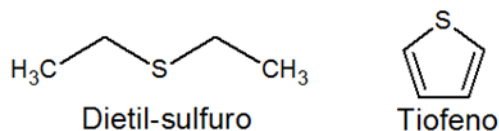
Ejemplos de compuestos olefínicos.



- Compuestos azufrados: El azufre puede estar presente en el petróleo en su forma inorgánica (S elemental o H₂S) o de forma orgánica (tiol, sulfuro, tiofeno). Estos constituyentes se encuentran dentro de los más importantes ya que el azufre es en general el heteroátomo más abundante en el petróleo y su concentración puede variar desde 0.04% a 5.0%. La cantidad de azufre en el petróleo se puede relacionar con su gravedad API, donde para un mayor contenido de azufre, la gravedad API será menor. Los compuestos azufrados presentes en los productos de refinación del petróleo están asociados con efectos perjudiciales tanto ambientales como daños en las plantas de refinación.

Figura 5.

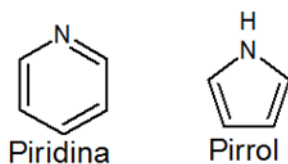
Compuestos azufrados



- Compuestos nitrogenados: El nitrógeno en el petróleo se puede clasificar en básico y no básico. Los compuestos básicos corresponden principalmente a homólogos de piridinas mientras que los no básicos corresponden a estructuras tipo pirrol, indol y carbazol. Se considera que el contenido de nitrógeno en el petróleo varía en un rango de 0.1% a 0.9%. Al igual que en el caso del azufre, también existe una correlación aproximada para el contenido de nitrógeno y la gravedad API. Aunque la cantidad de nitrógeno presente en el petróleo no es muy alta, si es lo suficiente como para causar problemas en los procesos de refinación, como por ejemplo el envenenamiento de los catalizadores usados en las unidades de craqueo.

Figura 6.

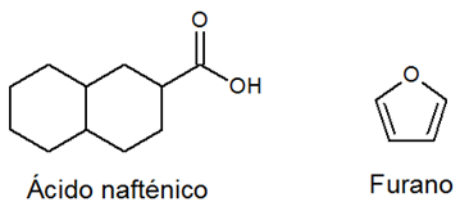
Ejemplos de compuestos nitrogenados



- Compuestos oxigenados: El oxígeno se puede encontrar en varias estructuras en el petróleo (alcohol, éter, ácido carboxílico, carbonilo, furano). El oxígeno total puede llegar hasta concentraciones de 2%, cuando el contenido de oxígeno es considerablemente alto se suele atribuir a una exposición prolongada del petróleo a la atmósfera. Una clasificación muy conocida de los compuestos oxigenados son los ácidos nafténicos, éstos son sistemas que contienen estructuras nafténicas unidas a grupos carboxilo. Los ácidos nafténicos requieren la atención de la industria debido a que producen fenómenos de corrosión en las instalaciones metálicas de las refinerías.

Figura 7.

Ejemplos de compuestos oxigenados

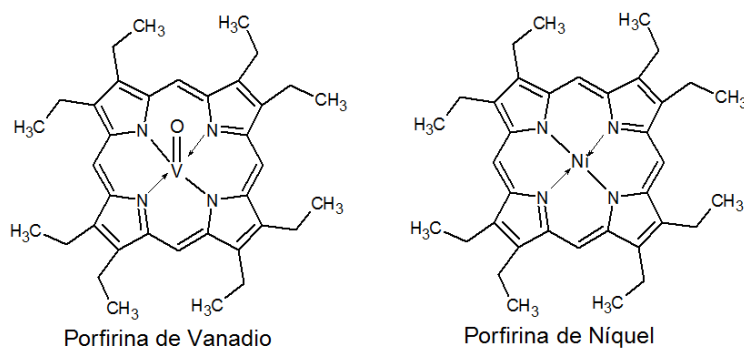


- Compuestos metálicos: Los metales mayoritariamente encontrados en el petróleo son vanadio (V) y níquel (Ni), estos metales pueden afectar considerablemente muchos procesos de refinación, específicamente tienden a causar envenenamiento de los catalizadores usados para la

remoción de azufre y nitrógeno, así como también los catalizadores del proceso de craqueo catalítico. Estos metales suelen presentarse en el petróleo como complejos porfirínicos (llamados petroprofirinas), donde el metal se encuentra en el centro de la estructura, quelado por cuatro anillos pirrólicos.

Figura 8.

Ejemplos de compuestos organometálicos



2.1.2 Composición fraccionada del petróleo

Una propiedad importante del petróleo es su composición fraccionada y cada fracción se puede separar por sus intervalos de ebullición específicos, usadas en la refinación del petróleo para generar una amplia variedad de productos. La obtención de cada fracción se realiza por destilación del petróleo, en la industria la destilación a presión atmosférica permite obtener las fracciones hasta un punto de ebullición de 350°C, llamadas fracciones livianas (Simanshenkov & Idem, 2003):

- Inicio ebullición – 140°C: Nafta ligera
- 140°C – 180°C: Nafta pesada

- 180°C – 240°C: Queroseno
- 240°C – 350°C: Diesel

El fondo de la destilación atmosférica, llamado también fondo atmosférico, es la fracción con punto de ebullición mayor a 350°C, la cual es sometida a destilación al vacío para obtener:

- 350°C – 425°C: Gasóleo de vacío liviano
- 425°C – 550°C: Gasóleo de vacío pesado
- > 550°C: Fondo de vacío

2.1.3 Fondo de vacío

Es un material no volátil constituido por especies de alto peso molecular y con estructuras aromáticas policíclicas, además se caracteriza por poseer altas concentraciones de heteroátomos. Este producto fue considerado alguna vez como inutilizable y de poco valor agregado, sin embargo, esta visión ha cambiado en los últimos años con el desarrollo de procesos de conversión a los cuales pueden ser sometidos estos fondos para la obtención de productos líquidos de mayor valor agregado.(Speight, 2014)

La caracterización convencional de un fondo de vacío es realizada mediante ensayos estándar de laboratorio de sus propiedades fisicoquímicas, dentro de las que encontramos la gravedad API, viscosidad, contenido de azufre, nitrógeno total, nitrógeno básico, fondo de carbono, metales, número ácido, contenido de carbono e hidrógeno, contenido de asfaltenos.(Rand, 2003)

Debido a la compleja composición que posee un fondo de vacío, su caracterización requiere adicionalmente de técnicas de separación que permitan obtener fracciones de menor complejidad y con altos rendimientos.

2.1.4 Fracción SARA

Métodos basados en clasificaciones por grupos de sustancias con propiedades fisicoquímicas similares han sido extensamente empleados para la separación del petróleo, el más ampliamente usado y validado internacionalmente (por la American Society for Testing and Materials, ASTM) es el análisis SARA, basado en un fraccionamiento cromatográfico (separación por adsorción y solubilidad) el cual toma su nombre por las fracciones producidas, llamadas, saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A), sin embargo no se obtienen rendimientos altos. (Chang Samuel Hsu, 2003)

- Saturados: La fracción saturada consiste en un líquido viscoso de apariencia blanquecina, principalmente compuesto por parafinas y naftenos; de las cuatro fracciones obtenidas del SARA, esta fracción es la más fácilmente distinguible y de separar por la ausencia de enlaces pi en su estructura hidrocarbonada. (Muller & Saleem, 2020)
- Aromáticos: Se caracteriza por ser un líquido viscoso rojizo que presenta hidrocarburos con estructuras de anillos aromáticos con bajos grados de condensación, sustituyentes tipo alquilo y algunos heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales). (Keshmirizadeh et al., 2013)
- Resinas: La fracción de resina es un líquido viscoso espeso a semisólido de color marrón oscuro, sus componentes presentan un mayor grado de condensación y

- contenido de heteroátomos que la fracción aromática, se considera que desempeñan un papel importante en la estabilización de los asfaltenos evitando su floculación.(Keshmirizadeh et al., 2013)
- Asfaltenos: Se definen como la fracción insoluble en parafinas (como pentano y heptano), soluble en aromáticos (como tolueno) y no volátil del petróleo. Presentan solubilidad en solventes aromáticos como tolueno, se consideran las moléculas con las estructuras de mayor complejidad del petróleo, siendo una combinación de estructuras poliaromáticas de altos grados de condensación con presencia de anillos aromáticos heterocíclicos (con presencia de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales como vanadio y níquel) y variedad de ramificaciones laterales.(Bai & Bai, 2019)

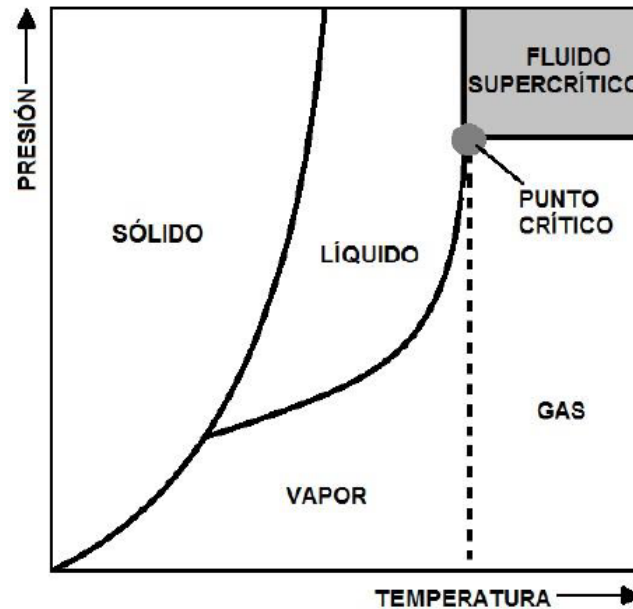
2.1.5 Fraccionamiento con fluido supercrítico (SFEF)

Un método empleado en los últimos años para la separación de fondos de vacío es el fraccionamiento y extracción con fluido supercrítico (SFEF por sus siglas en inglés), el cual llega a proveer altos rendimientos de extracción y cantidades suficientes de muestra para estudios de conversión y reactividad. (Shi et al., 1997)

Un fluido supercrítico es una forma de la materia en la que los estados líquido y gaseoso son indistinguibles entre sí, puede definirse como un gas denso con poder disolvente controlable. Una sustancia presenta propiedades de fluido supercrítico cuando se encuentra a unas condiciones de temperatura y presión por encima de su punto crítico (Figura 9).

Figura 9.

Diagrama de fases P-T de un fluido supercrítico



Fuente: (Agudelo Ramírez, 2017)

El poder disolvente del fluido puede variar si se modifican las condiciones de presión y temperatura, lo que se aprovecha para su aplicación en la extracción de sustancias en matrices complejas. (Valcárcel Cases et al., 1993)

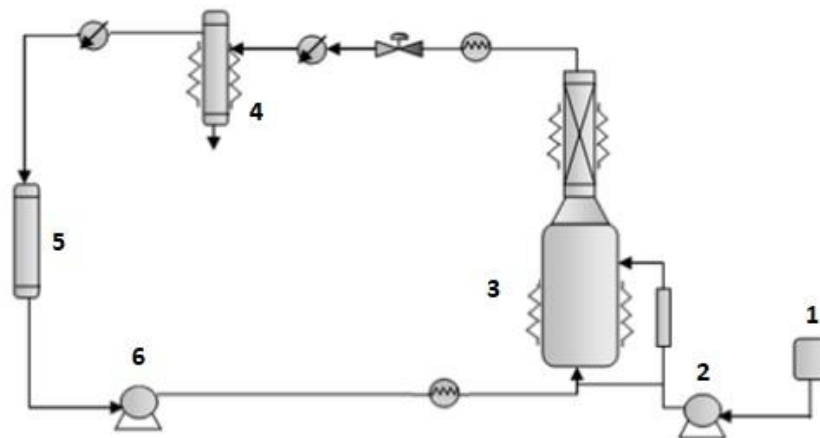
Los primeros reportes del uso de SFEF en el fraccionamiento de un fondo de vacío y su análisis de densidad, peso molecular promedio, viscosidad, análisis elemental, análisis SARA, 1H-RMN) fueron obtenidos por Shi et al. 1997 (Shi et al., 1997) y 1999 (Shi et al., 1999).

En el 2010, el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP-ECOPETROL) reportó la implementación de una metodología de SFEF en el fraccionamiento de fondos de vacío colombianos y su caracterización convencional (densidad, viscosidad, contenido de azufre y

metales, carbón residual, análisis SARA). En la Figura 10 se muestra un esquema de la planta piloto de SFEF mencionada en la publicación. (Parra et al., 2010).

Figura 10.

Esquema del proceso SFEF



Fuente: (Parra et al., 2010)

El procedimiento que fue realizado en el ICP-ECOPETROL para la obtención de las muestras SFEF del presente proyecto se describe a continuación según el diagrama de la Figura 10: En el tambor de carga (1) se dispone el fondo de vacío, donde es acondicionado a una temperatura cercana a los 200 °C y luego es transportado a la torre de fraccionamiento (3) con ayuda de la bomba de carga (2), el solvente (n-hexano) almacenado en el tanque de solvente (5) de manera simultánea es llevado a la torre de fraccionamiento con la bomba (6), luego de alcanzar las condiciones de presión y temperatura iniciales deseadas (4.5 MPa y 265 °C) en la torre de fraccionamiento, se inicia la extracción de la primera fracción llevando la mezcla solvente-muestra al contenedor (4) durante 90 minutos, en el cual se somete a descompresión para que el n-hexano

quede en su fase gaseosa y se dé la precipitación y drenaje de la fracción extraída. El solvente es recuperado por condensación y almacenado en el tanque de solvente (5) para ser recirculado. Finalizada la primera extracción, se procede a la siguiente, manteniendo la temperatura constante a 265°C y aumentando la presión a 5.5 MPa, se repite el mismo proceso de extracción hasta obtener cuatro fracciones extraíbles del fondo de vacío a 4.5, 5.5, 6.5 y 7.5 MPa. El residuo de la extracción es recolectado del fondo de la torre de fraccionamiento (3) una vez terminada la prueba. Las fracciones extraíbles y el residuo son purificadas para la eliminación del n-hexano por rotoevaporación.

2.1.6 Espectrometría de Masas de Resonancia Ciclotrónica de Iones con Transformada de Fourier (FT-ICR MS) en la caracterización de fondos de vacío

Las propiedades físicas y el comportamiento de una muestra de petróleo se encuentran determinados por su composición química, esta relación entre composición y propiedades es lo que se conoce como Petroleómica, definida como la predicción de las propiedades y comportamiento del petróleo a partir de su composición. Sin embargo, la caracterización de una muestra de petróleo no es sencilla ya que puede llegar a contener varios miles de compuestos químicos diferentes llegando a superar en varios casos los 50.000 compuestos. (Rodgers et al., 2005)

La espectrometría de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) aparece en 1974 como una herramienta útil para la caracterización de muestras complejas debido a su alto poder de resolución. (Comisarow & Marshall, 1974) Los primeros reportes de caracterización de mezclas complejas de hidrocarburos usando FT-ICR MS aparecen a finales del siglo XX para el análisis de fracciones livianas del petróleo. En 1994 Hsu, C. y colaboradores,

reportan la aplicación de FT-ICR en el análisis de una fracción de diaromáticos obtenida de un gasóleo de vacío, para la cual se llegaron a identificar compuestos con una diferencia de masas de 3.4 mDa correspondientes a la diferencia entre C_3 y SH_4 . (C. Hsu et al., 1994)

Posteriormente para inicios del presente siglo, Miyabayashi, K. y colaboradores emplean análisis FT-ICR en la identificación de los compuestos presentes en un fondo de vacío de medio oriente. (Miyabayashi et al., 2000) Sin embargo, las asignaciones de las fórmulas moleculares reportadas presentan incertidumbres considerables, ya que las diferencias de masas llegan a estar por encima de 10 mDa. Miyabayashi, K. y colaboradores reportando ahora diferencias de masas en la asignación de alrededor de 1 mDa, analizaron varios fondos de vacío procedentes de diferentes fuentes geológicas de medio oriente, para los cuales lograron identificar diferencias a partir de las distribuciones del contenido de anillos aromáticos de las especies nitrogenadas, mientras que para las distribuciones de número de carbonos no se obtuvo variaciones significativas entre las muestras. (Miyabayashi et al., 2004)

En 2014, Zhang, Y. y colaboradores realizan la caracterización molecular FT-ICR de un fondo de vacío Venezolano y sus fracciones obtenidas por extracción con pentano como solvente a condiciones supercríticas, cada fracción con propiedades fisicoquímica diferentes, lográndose identificar un amplio rango de compuestos clasificados en 19 clases de familias que llegan a componer el fondo de vacío, sin embargo, debido a dificultades en la adquisición espectral del residuo de extracción para el cual las señales fueron de baja intensidad, no fue posible su análisis en profundidad en este caso (Y. Zhang et al., 2014). En 2019, Zheng y colaboradores realizaron un análisis de especies polares de un fondo de vacío de arenas bituminosas Canadienses y sus fracciones SFEEF, encontrando similitudes composicionales con las especies polares detectadas para el fondo de vacío Venezolano (Zheng et al., 2019). Estos reportes evidencian el potencial del

fraccionamiento por extracción con fluido supercrítico en conjunto con el análisis FT-ICR, como metodología en la caracterización detallada de los fondos de vacío en el camino por comprender las propiedades que estos poseen.

La naturaleza de los compuestos identificados por FT-ICR MS dependerá, además de la muestra, del tipo de fuente de ionización empleada, a continuación, se realizará una descripción de ESI (electronebulización) y APPI (fotoionización a presión atmosférica) como fuentes de ionización en la caracterización de muestras de petróleo.

2.1.6.1 Fuentes de Ionización

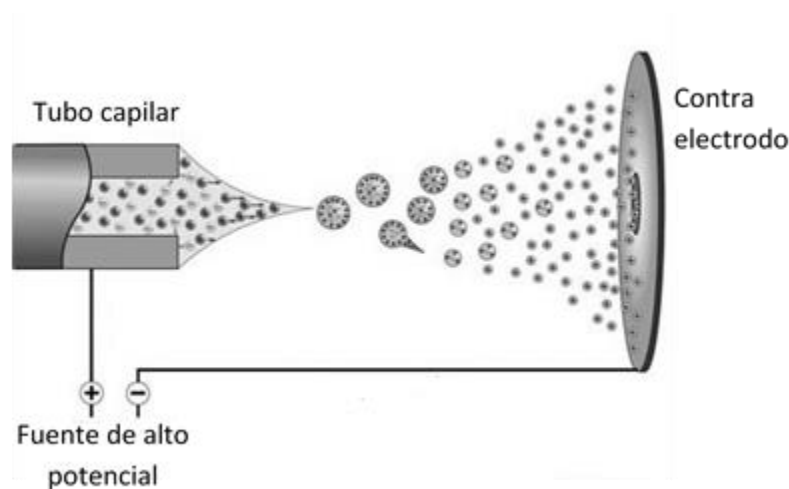
- **Electronebulización:** La ionización por electronebulización, ESI por sus siglas en inglés, Electrospray Ionization, es una técnica a presión atmosférica que permite la conversión directa del analito en solución a iones del analito en fase gaseosa. Una de las propiedades más atractivas de ESI es la posibilidad de ionizar moléculas de altos pesos moleculares térmicamente inestables. (Herbert & Johnstone, 2003)

El proceso en general consiste en hacer pasar la solución del analito a través de un tubo capilar de acero inoxidable, sobre el cual es aplicado un alto potencial eléctrico que puede ser positivo o negativo, cuando la solución llega al final del tubo, el potencial eléctrico causa la nebulización de la solución en un spray de varias pequeñas gotas cargadas, la eficiencia de nebulización se optimiza con ayuda de un flujo de gas inerte. Luego de la formación de las gotas, con ayuda de un gas de secado, el solvente se evapora haciendo que las gotas se hagan cada vez más pequeñas y por ende su densidad de carga superficial aumente, hasta que por la repulsión electrostática natural ocurre la liberación de gotas más pequeñas (explosión de Coulomb). La evaporación del solvente continúa, quedando libre los iones del analito, los cuales son atraídos por

un contra electrodo (de carga contraria al tubo) para ingresar al espectrómetro de masas (Figura 11). (Herbert & Johnstone, 2003)

Figura 11.

Esquema de una fuente de ionización electrospray

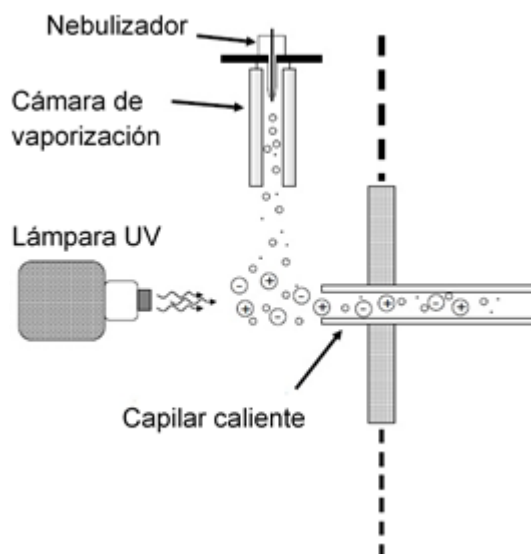


Fuente: (Alymatiri et al., 2015)

ESI conocida como una técnica “suave” por producir muy poca o ninguna fragmentación del analito, permite obtener sus iones cuasi-moleculares ($(M+H)^+$ y $(M-H)^-$) y de esta manera conocer el peso molecular de los diferentes constituyentes. Fenn y Zhan fueron los primeros en probar el uso de ESI acoplada a espectrometría de masas en la caracterización de los compuestos polares presentes en muestras de hidrocarburos. ESI en modo negativo (ESI-) ioniza selectivamente compuestos ácidos que se encuentran en el petróleo como ácidos carboxílicos (dentro de los que se encuentran los llamados ácidos nafténicos), fenoles y compuestos nitrogenados neutros (derivados pirrólicos); para el caso de ESI en modo positivo (ESI+) la ionización es efectiva para compuestos nitrogenados básicos (derivados de piridinas), algunas

aminas y sulfóxidos presentes en el petróleo. Compuestos multi-heteroatómicos como N_xS_x , N_xO_x y S_xO_x también pueden ser ionizados por cualquiera de los dos modos dependiendo del tipo de heteroátomo presente. Debido a la selectividad de ESI para compuestos polares, especies de abundancia considerable en el petróleo como los hidrocarburos sin heteroátomos o compuestos azufrados no polares (sulfuros y tiofenos), no son accesibles por ESI. (Donald Francis Smith, 2007)

- Fotoionización a presión atmosférica: Esta técnica de ionización conocida como APPI por sus siglas en inglés, Atmospheric Pressure Photoionization, es una fuente de ionización en fase gaseosa en la cual las moléculas son vaporizadas y posteriormente ionizadas, lo cual la hace adecuada para moléculas térmicamente estables. La Figura 12 muestra un esquema de la fuente APPI, en este caso la solución de analito es nebulizada con ayuda de un flujo de gas inerte, generalmente nitrógeno; las gotas son vaporizadas al pasar por el sitio de vaporización que se encuentra a alta temperatura 200-400 °C, las moléculas en fase gaseosa son ionizadas al interactuar con la radiación de una lámpara UV de vacío de kriptón que emite fotones con una energía de 10 eV. (Purcell, 2007)

Figura 12. Esquema de una fuente de ionización APPI

Fuente: (Purcell, 2007)

La ionización se puede dar por medio de dos formas, directa e indirecta, en la primera el analito es ionizado por interacción directa con la radiación de la lámpara, generándose el catión radical (M^+), en cambio en la ionización indirecta, otra sustancia fotoionizable (llamada dopante) que se encuentra en mayor proporción al analito se ioniza primero en su catión radical (D^+), luego si la energía de ionización del analito es menor a la del dopante, se lleva a cabo la ionización del analito por intercambio de carga ($M D^+ \rightarrow M^+ + D$). Además de la generación de cationes radicales, otro tipo de cationes formados son de moléculas protonadas $[M+H]^+$ por reacciones de transferencia protónica del dopante y/o el solvente con el analito. También es posible la formación de especies aniónicas de tipo radical M^- y desprotonadas $[M-H]^-$, donde el tipo de especies detectadas, cationes o protones, dependerá del modo de trabajo ya sea en positivo (APPI+) o negativo (APPI-), respectivamente. (De Hoffmann & Stroobant, 2007)

La importante contribución de APPI en la caracterización de muestras de petróleo, es la ionización de compuestos que no son eficientemente ionizados por ESI, es decir, aquellos compuestos aromáticos no polares o de muy baja polaridad. Adicionalmente, la ionización de compuestos aromáticos de contenido heteroatómico (polares) también es posible por APPI. (Purcell et al., 2007) Esto ha mostrado ser válido para los análisis por APPI+, siendo superior a si se emplea APPI-, ya que esta última no permite la ionización de hidrocarburos no polares y se limita a ser selectiva para compuestos polares generalmente ácidos, que bien podrían ser identificados por ESI-. (Pereira, Vanini, Oliveira, et al., 2014)(Rogel & Witt, 2016)

Otras técnicas como APCI (Ionización Química a Presión Atmosférica) y LDI (Desorción/Ionización por Láser) se han encontrado útiles en la ionización de compuestos tanto no polares como polares del petróleo, donde en estudios comparativos con APPI para la caracterización de fracciones pesadas, se obtienen similitudes entre los compuestos ionizados por dichas técnicas, siendo APPI la que permite detectar una mayor variedad composicional de las muestras. (Gaspar et al., 2012)(Pereira, Vanini, Tose, et al., 2014)

2.1.6.2 Principio de la espectrometría de masas FT-ICR

La detección de los iones en los experimentos FT-ICR MS se basa en una secuencia de cuatro pasos generales que incluyen: primero, atrapamiento de los iones por un potencial electrostático en un compartimiento (llamado celda ICR) con un campo magnético aplicado; segundo, excitación de los iones por un pulso de radiofrecuencia; tercero, detección de la corriente imagen inducida por los iones; y cuarto, aplicación de la transformada de Fourier a la señal en dominio del tiempo para su conversión a dominio de la frecuencia. (Marshall & Schweikhard, 1992)

Un ion de velocidad (V) al ser perturbado por un campo magnético (B) perpendicular a su dirección, adquiere un movimiento ciclotrónico por acción de la fuerza de Lorentz, el radio (r) de este movimiento está dado por la siguiente ecuación: (Gross, 2017)

$$r = \frac{m V}{z B}$$

En donde (m) es la masa del ión y (z) su carga.

La frecuencia del movimiento ciclotrónico (ν) estará dada por: (Gross, 2017)

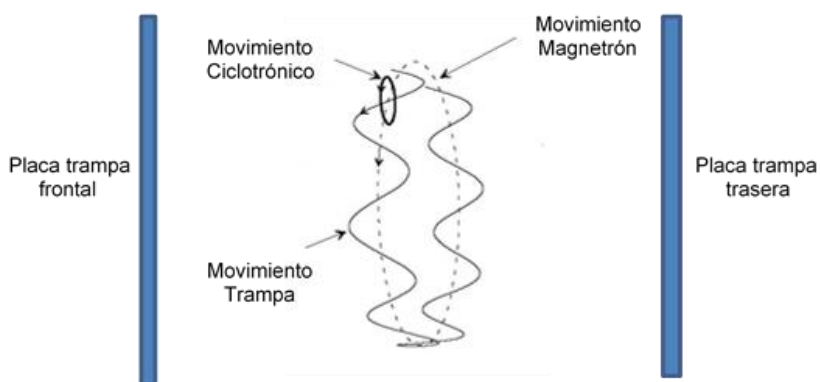
$$\nu = \frac{B z}{2\pi m}$$

Observándose que la frecuencia ciclotrónica depende de la fuerza del campo magnético y de la relación masa-carga del ion.

El movimiento de los iones en la celda es complejo, ya que existen dos movimientos adicionales a el movimiento ciclotrónico, uno de ellos es llamado movimiento trampa, producido por el voltaje de atrapamiento que hace que los iones oscilen hacia adelante y hacia atrás paralelo a la dirección del campo magnético; el otro movimiento es generado por la componente radial del voltaje trampa donde los iones giran alrededor del eje del campo magnético, llamado movimiento magnetrón (Figura 13). Las frecuencias de estos dos movimientos son generalmente bajas comparadas con la frecuencia ciclotrónica, por lo que no son detectadas. (Amorim Madeira et al., 2012)

Figura 13.

Movimientos de los iones en la celda ICR B



Fuente: (Amorim Madeira et al., 2012)

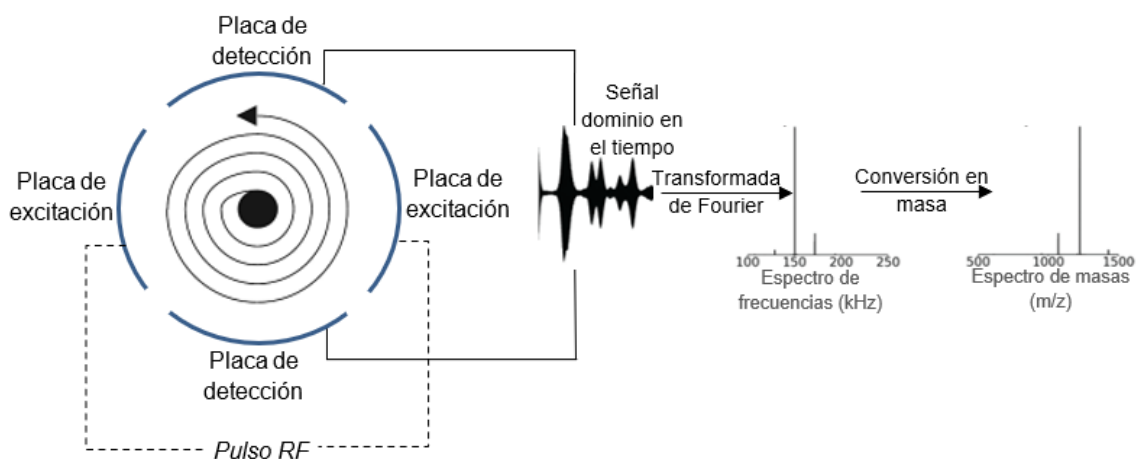
El objetivo de los experimentos FT-ICR MS es la medición de la frecuencia ciclotrónica de los iones, esto se hace mediante la detección de una corriente imagen generada por los iones al pasar cerca a unas placas de detección (Figura 14). Para lograr esto, por medio de un par de placas de excitación se aplica un campo eléctrico oscilante (radiofrecuencia, RF) en un rango de frecuencias que coinciden con las frecuencias ciclotrónicas de los iones atrapados, generando la resonancia ciclotrónica, lo que incrementa la energía cinética y por ende el radio ciclotrónico de los iones. Con esta excitación, los iones viajan como un paquete de iones en un movimiento coherente a un radio cercano al par de placas detectoras. (Marshall et al., 1998)

Finalizada la excitación, se realiza la detección de la corriente imagen inducida por el movimiento de los iones cerca de las placas detectoras, generando una señal en el dominio de tiempo (llamada FID: decadencia de inducción libre), la cual es convertida en un espectro de frecuencias por medio de la transformada de Fourier. La relación existente entre la masa-carga de

los iones con su frecuencia ciclotrónica permite obtener finalmente el espectro de masas a partir del espectro de frecuencias. (Marshall et al., 1998)

Figura 14.

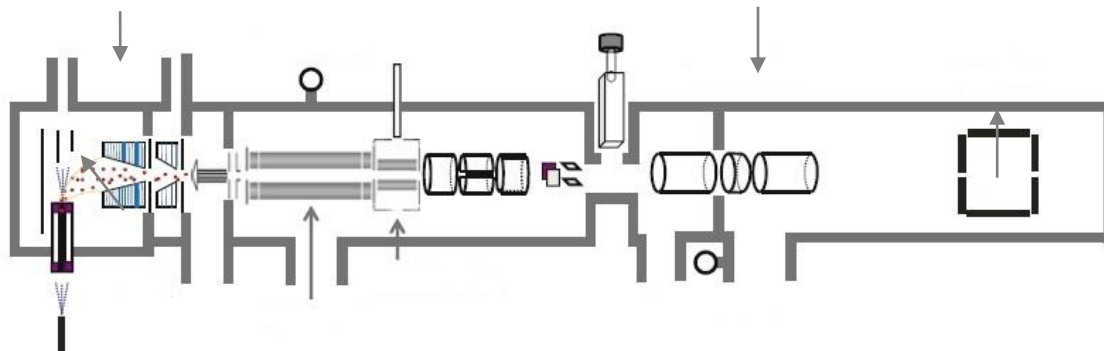
Excitación y detección en la celda ICR



Fuente: (Marshall et al., 1998)

2.1.6.3 Espectrómetro FT-ICR MS

En la Figura 15 se muestra un esquema de los componentes de un espectrómetro de masas FT-ICR. El camino que recorren los iones desde su formación hasta ser analizados se puede dividir en cuatro secciones principales: la fuente de ionización donde son generados los iones, la interfaz cuadrupolar, la óptica de transferencia y la celda ICR.

Figura 15.*Esquema de un espectrómetro FT-ICR MS**Fuente: (Park et al., 2013)*

Los iones generados en la fuente de ionización atraviesan un capilar de vidrio para llegar a un funnel que se encuentra al vacío a una presión de 3 mbar donde son enfocados con voltajes de DC y RF como un haz de iones, consecutivamente llegan a un segundo funnel que se encuentra a 0.1 mbar donde experimentan un desaceleramiento, para llegar al filtro de masas cuadrupolar, que permite la selección de un rango de masas deseado entre 1 - 6000 Da. Posteriormente los iones llegan a una celda de colisión en la cual los iones son acumulados y si se desea, puede inducirse su fragmentación por colisiones con gas Argón, dicha celda se encuentra a una presión de 1×10^{-3} mbar. Luego los iones son expulsados de la celda de colisiones y enfocados por unos lentes con voltajes DC para llegar a la zona de ultra alto vacío y entrar a la celda ICR (analizador) que se encuentra a una presión $< 10^{-8}$ mbar.

La celda ICR es una trampa de iones cilíndrica, donde los iones están confinados axialmente por dos electrodos en los extremos de la celda, y radialmente por un campo magnético que dependerá del magneto que posea el equipo, para el caso del equipo ubicado en el Instituto

Colombiano del Petróleo es de 15 T. La detección de los iones en la celda ICR se da como se describió en la sección anterior 2.1.6.2.

Para llegar a obtener picos definidos en un espectro de masas es importante tener en cuenta el poder de resolución que un espectrómetro de masas puede ofrecer, el cual está definido como la habilidad que posee el equipo para distinguir entre dos picos adyacentes según la ecuación:

$$R = \frac{m/z}{\Delta m/z_{FWHM}}$$

Donde $\Delta m/z_{FWHM}$ es el ancho a la altura medio de un pico m/z .

La ecuación anterior se puede reescribir en términos de frecuencia ciclotrónica (ν) de la siguiente manera:(Aizikov, 2010)

$$R = \frac{\nu}{\Delta\nu} = 1.2727 \times 10^7 \times \frac{zBT}{m}$$

Donde T es la duración de la FID y B el campo magnético. Así, el poder de resolución depende directamente del campo magnético aplicado y la duración de la FID, y es inversamente proporcional al valor m/z , esto significa que en un espectro de masas el poder de resolución disminuye a valores altos de m/z .

El alto poder de resolución que ofrece un equipo FT-ICR MS permite asignar una fórmula molecular única a cada valor de m/z , un parámetro importante para esta asignación es la exactitud de masa, definida como la diferencia entre la masa teórica ($masa_{teo}$) y la masa experimental

($masa_{exp}$) obtenida por el equipo, la cual se puede expresar en partes por millón (ppm) según la ecuación:(Brenton & Godfrey, 2010)

$$Exactitud\ de\ masa = \frac{masa_{exp} - masa_{teo}}{masa_{teo}} \times 10^6$$

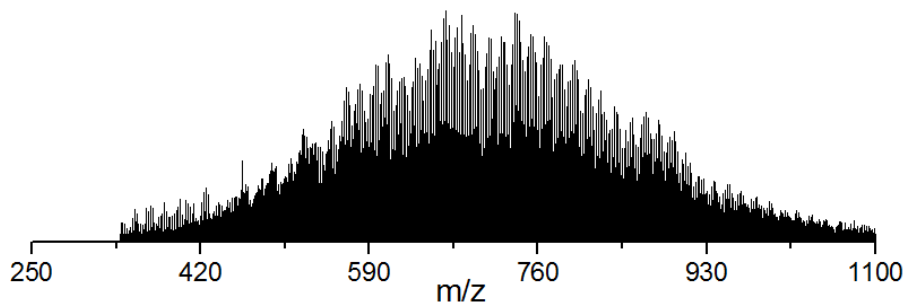
Los equipos FT-ICR MS ofrecen exactitudes de masas de sub-ppm incluso de ppb, es decir, errores de masa por debajo de los mDa (< 0.001 Da). Un factor importante para lograr alcanzar dichas exactitudes de masa es la calibración del equipo mediante el uso de estándares externos o internos, los cuales deben ser analizados a las mismas condiciones de operación a la muestra de interés.(Adamson & Hakansson, 2007)

2.1.6.4 Interpretación de un espectro de masas FT-ICR para muestras de petróleo

Una vez se ha obtenido el espectro de masas de una muestra de petróleo (Figura 16), la asignación de una fórmula molecular única a los miles de picos que componen el espectro no es tan sencillo, incluso con la ultra alta resolución que proporciona FT-ICR; pero esta labor se llega a simplificar por la naturaleza misma que exhiben las muestras de petróleo y sus derivados, esto es, gracias a la presencia de series homólogas en su composición.

Figura 16.

Ejemplo de un espectro FT-ICR MS de un fondo de vacío colombiano



Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que se caracterizan por pertenecer a una misma clase de heteroátomos $N_nO_oS_s$, por ejemplo, un grupo de fórmulas moleculares que pueden contener un solo átomo de nitrógeno (clase N_1), un átomo de azufre y nitrógeno (clase N_1S_1), no presentar heteroátomos (clase HC), y según la presencia de heteroátomos en la estructura es posible obtener una variada cantidad de clases de familia (O_1 , S_1 , $N_1O_1S_1$, N_2 , ...etc.).

Los compuestos de una serie homóloga también se caracterizan por tener el mismo valor equivalente de dobles enlaces, abreviado como DBE, el cual hace referencia a la suma de anillos y dobles enlaces presentes en la estructura y se calcula a partir de la fórmula molecular según la siguiente ecuación:(Koch & Dittmar, 2006)

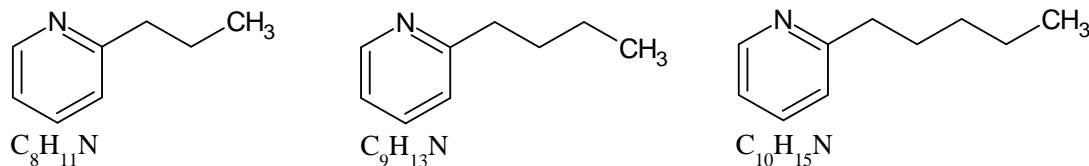
$$DBE (C_cH_hN_nO_oS_s) = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1$$

El valor de DBE está directamente relacionado con el grado de insaturación y aromaticidad de los compuestos, donde a un mayor valor de DBE mayor deficiencia de hidrógenos. Así, para un compuesto completamente saturado sin la presencia de estructuras cíclicas, su valor de DBE será cero.

La diferencia entre compuestos que hacen parte de una misma serie homóloga, es decir que están en la misma clase de familia y mismo DBE, es la variación en su composición en múltiplos de $-CH_2$, que corresponden a múltiplos de masa de 14.01565 Da. Este procedimiento ha sido clave para descifrar la complejidad en la asignación de masas en compuestos de petróleo.(Hughey et al., 2001) En la Figura 17 se muestra un ejemplo de tres compuestos que pertenecen a una serie homóloga de clase N_1 y DBE 4.

Figura 17.

Ejemplo de compuestos de una serie homóloga de clase N_1 y DBE 4

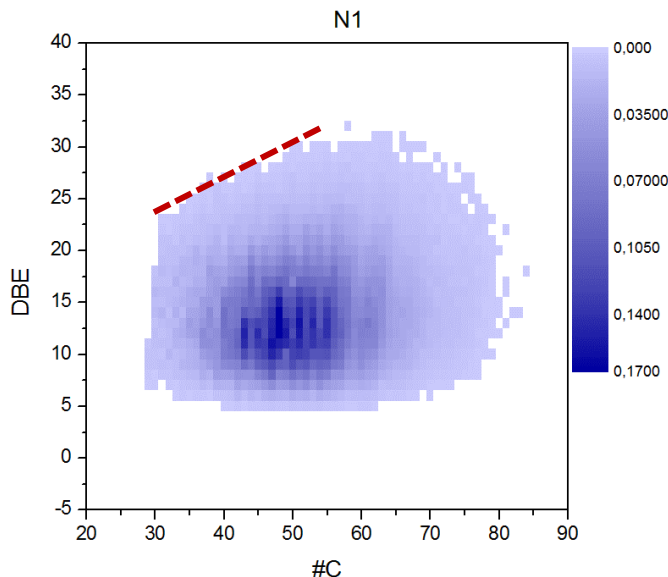


La composición elemental obtenida a partir de la asignación del espectro de masas permite conocer tres propiedades independientes para cada compuesto: la clase de familia (contenido de heteroátomos), el número de DBE (grado de insaturación) y número de carbonos (grado de alquilación). Dado que se tendrían miles de datos en tablas de cálculo, la mejor forma de interpretación de los resultados FT-ICR MS es mediante métodos gráficos.

La gráfica más ampliamente usada es la de DBE versus número de carbono para una clase de familia determinada (Figura 18), donde es posible apreciar en que rangos de DBE y número de carbonos se encuentran los compuestos identificados, cuales son las especies más abundantes y el cálculo del límite planar que es una línea de tendencia obtenida a partir de los máximos valores de DBE para los números de carbonos, donde la pendiente de esta línea está directamente relacionada con el grado de condensación de los compuestos analizados, así a mayor pendiente, mayor grado de condensación aromática.(Y. Cho et al., 2011)

Figura 18.

Gráfica DBE vs Número de carbono para una clase N_1 de un fondo de vacío colombiano.



Es importante reconocer que el análisis que proporciona FT-ICR MS es limitado estructuralmente, ya que una misma fórmula molecular puede contener múltiples isómeros, cómo isómeros estructurales (un butano frente a un isobutano) o un compuesto de clase O_1 y DBE 1 puede hacer referencia tanto a un alcohol cíclico como también a una cetona. Por ejemplo, para una fórmula molecular $C_{14}H_{10}$ es posible encontrar una cantidad de 5.3×10^6 isómeros, por lo que se necesita de información adicional por otras técnicas espectroscópicas para tener una mayor aproximación a la estructura de los compuestos. (Marshall & Rodgers, 2008)

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Muestras

Las muestras empleadas en este estudio fueron proporcionadas por el ICP-ECOPETROL que corresponden a dos fondos de vacío, de los campos Palagua (FV Pal) y Rubiales (FV Rub), en cada caso se obtuvieron cinco fracciones de extracción usando n-hexano como fluido supercrítico a una temperatura constante de 265°C con condiciones propias del proceso para cada fondo. Para el caso del fondo de vacío Palagua se emplearon presiones de 4.5 MPa (Pal 1), 5.5 MPa (Pal 2), 6.5 MPa (Pal 3), 7.5 MPa (Pal 4) y finalizado el proceso se recuperó el residuo (Pal 5). Para el caso de Rubiales la extracción fue a una temperatura de 265°C y una presión constante de 4.5 MPa con aumento del tiempo de extracción a 1.5 h (Rub 1), 3 h (Rub 2), 4.5 h (Rub 3), 6 h (Rub 4) y finalizado el proceso se obtuvo un residuo (Rub 5). En la Tabla 1 se registran todas las muestras con los rendimientos del fraccionamiento, el análisis SARA según la norma ASTM D-2007 y la densidad analítica según la norma ASTM D-4052.

Tabla 1.

Muestras de fondos de vacío y sus fracciones SFEF

<i>Muestra</i>	<i>Rendimiento</i> %	<i>Densidad</i> g/ml	<i>Saturados</i> %	<i>Aromáticos</i> %	<i>Resinas</i> %	<i>Asfaltenos</i> %
FV Pal	100	1.0251	11.63	46.34	37.12	4.91
Pal 1	12.57	0.9766	35.40	50.74	13.14	0.72
Pal 2	22.38	0.9838	23.01	59.23	17.04	0.73

Pal 3	23.74	0.9897	14.15	57.70	27.91	0.24
Pal 4	14.49	1.0026	8.90	58.99	31.55	0.56
Pal 5	26.82	1.1296	8.75	24.77	17.07	49.41
FV Rub	100	1.0577	12.85	40.77	20.02	26.36
Rub 1	23.54	0.9637	39.76	47.21	12.03	0.99
Rub 2	18.13	0.9720	36.16	48.72	13.87	1.25
Rub 3	5.19	0.9913	33.02	50.97	14.19	1.83
Rub 4	3.36	1.0292	11.63	61.15	23.47	3.75
Rub 5	49.79	1.1243	8.51	22.69	18.25	50.55

2.2.2 Metodología

Los análisis FT-ICR MS se realizaron con un equipo solarix FT-ICR con un magneto de 15 T de Bruker Daltonics. Para los análisis APPI(+) el equipo fue acoplado con una fuente comercial APPI del mismo fabricante y se realizó la calibración del equipo con una mezcla estándar (APPI tuning mix de Agilent). Las muestras fueron diluidas en tolueno a una concentración de 0.05 mg/mL para las fracciones Pal 1, Rub 1, Pal 2, Rub 2, Pal 3 y Rub 3, y una concentración de 0.1 mg/mL para las muestras Pal 4, Rub 4, Pal 5, Rub 5, FV Pal y FV Rub. Para las soluciones a 0.05 mg/mL el flujo de inyección fue de 200 $\mu\text{L}/\text{h}$, temperatura de vaporización de 250 °C, temperatura de gas de secado de 210 °C, tiempo de acumulación de 0.04 s. Para las soluciones de 0.1 mg/mL se estableció un flujo de 300 $\mu\text{L}/\text{h}$, temperatura de vaporización de 300 °C, temperatura de gas de secado de 250 °C, tiempo de acumulación de 0.04 s.

Para los análisis por electrospray ESI(+/-) se acopló una fuente comercial electrospray de Bruker Daltonics y la calibración se realizó con una mezcla estándar (ESI tuning mix de Agilent). Las muestras se diluyeron en una mezcla de tolueno-metanol (40:60) a una concentración de 0.05 mg/mL para las fracciones Pal 1, Rub 1, Pal 2, Rub 2, Pal 3 y Rub 3, y una concentración de 0.1 mg/mL para las muestras Pal 4, Rub 4, Pal 5, Rub 5, FV Pal y FV Rub, a las soluciones se les agregó 1% v/v de ácido fórmico para los análisis en modo positivo y 1% v/v de amoníaco al 25% para modo negativo. Para las soluciones a 0.05 mg/mL el flujo de inyección fue de 200 μ L/h, temperatura de gas de secado de 180 °C, tiempo de acumulación de 0.06 s. Para las soluciones de 0.1 mg/mL se estableció un flujo de 300 μ L/h, temperatura de gas de secado de 200 °C, tiempo de acumulación de 0.06 s.

En todos los casos se usó nitrógeno como gas nebulizador y de secado, los espectros se adquirieron con una acumulación de 100 adquisiciones y un tamaño de datos en el dominio del tiempo de 4 megas. Los solventes usados fueron grado HPLC.

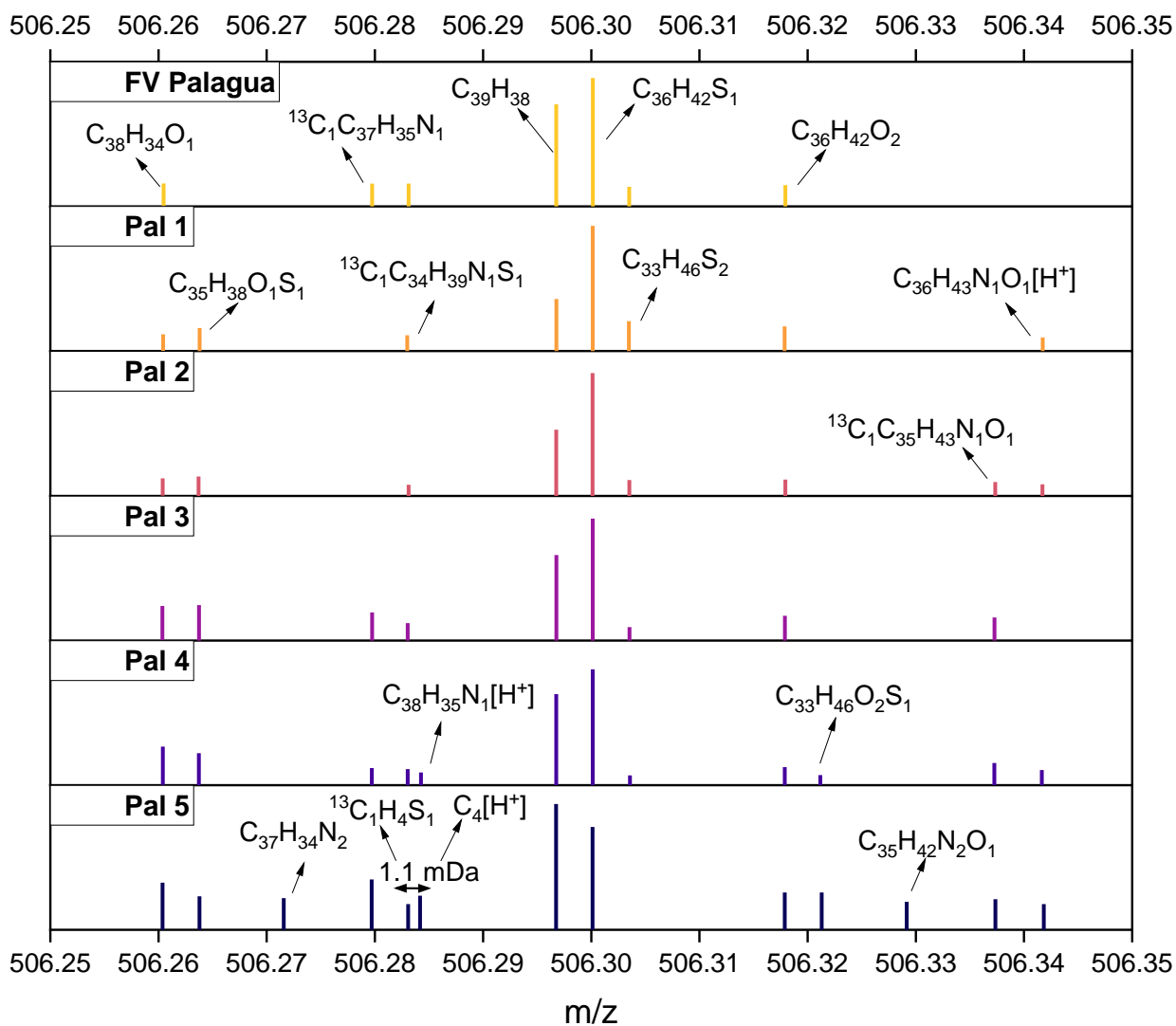
Los espectros fueron recalibrados internamente con series homologas de la clase S1 DBE 11 para los análisis por APPI(+) y para ESI(+/-) con series homologas de la clase N1 DBE 14 usando el software DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonic GmbH). El procesamiento de los datos se realizó usando el software PetroOrg (The Florida State University) y la asignación de las fórmulas moleculares se efectuó con una tolerancia de 0.5 ppm para picos con S/N mayor a 4 y restricciones elementales: $0 < H < 1000$, $0 < C < 100$, $0 < N < 4$, $0 < S < 4$, $0 < O < 4$.

2.3 Resultados y análisis

Los espectros FT-ICR MS obtenidos para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF son mostrados en el Anexo A, B y C. Como ejemplo en la Figura 19 se muestra una ventana de 0.1 Da (506.25 – 506.35 m/z) del análisis de los espectros APPI(+) FT-ICR MS para el fondo de vacío Palagua y sus cinco fracciones SFEF donde se señalan los picos asignados en dicha región. Es posible apreciar la identificación de un mayor número de compuestos en las fracciones SFEF a los obtenidos en el fondo de vacío sin fraccionar, llegándose a identificar hasta 13 compuestos en tan solo una región de 0.1 Da como se observa para el residuo Pal 5. Cabe resaltar la posibilidad de diferenciar entre dos compuestos ($^{13}\text{C}_1\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_1\text{S}_1$ y $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{N}_1[\text{H}^+]$) con una diferencia de masa de 1.1 mDa que corresponden a la diferencia entre un $^{13}\text{C}_1\text{H}_4\text{S}_1$ y un $\text{C}_4[\text{H}^+]$. Esto evidencia la alta complejidad de este tipo de muestras y la necesidad de agrupar los miles de datos obtenidos en resultados más fáciles de interpretar como se mostrará en las secciones siguientes.

Figura 19.

Fórmulas moleculares asignadas para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones SFEF en la región 506.25 – 506.35 m/z por APPI(+) FT-ICR MS.



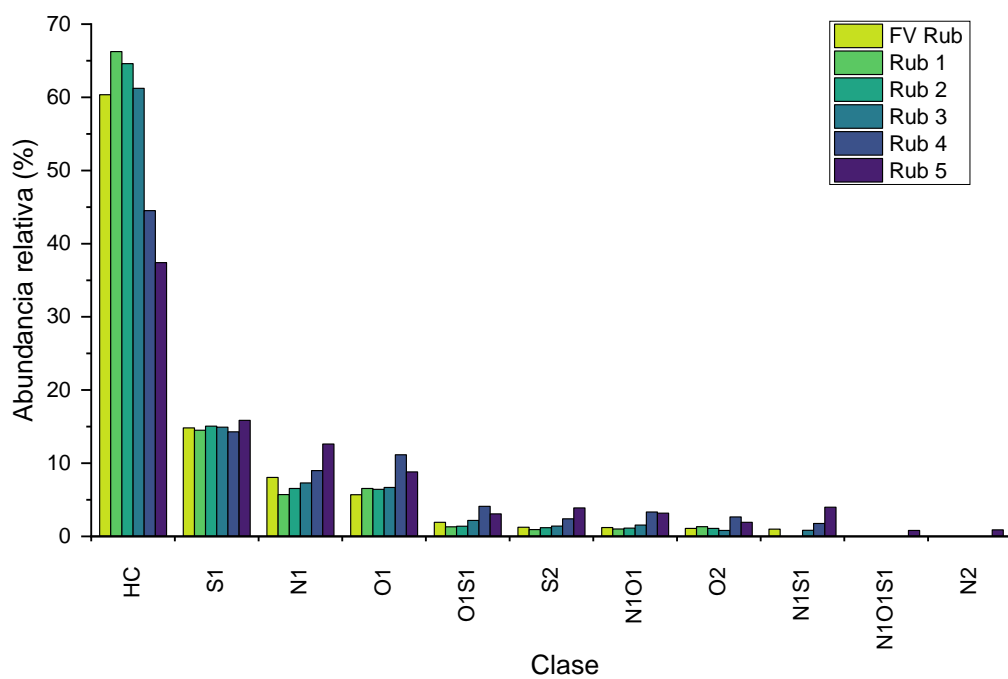
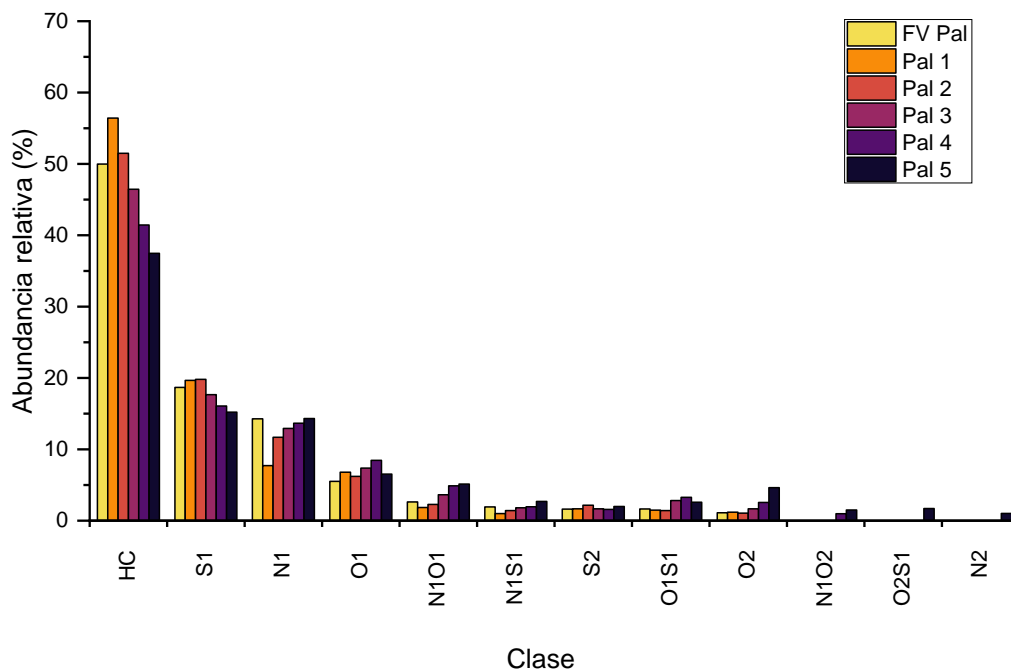
2.3.1 Distribución de clases

Las compuestos identificados en los análisis APPI(+) FT-ICR MS clasificados por clases de heteroátomos se muestran en la Figura 20. Los análisis usando APPI (+), los cuales permiten la ionización de compuestos tanto no polares como polares, muestran una predominante abundancia relativa obtenida para los compuestos de hidrocarburos sin contenido heteroatómico (HC) en los dos fondos de vacío.

Para el caso de compuestos monoheteroatómicos, la clase S_1 , que puede estar relacionada con estructuras tipo tiofeno, sulfuro y/o mercaptano, resultó la más abundante en ambos fondos. En fracciones pesadas del petróleo especies con $DBE \geq 3$ se asocian mayoritariamente a derivados aromáticos de tipo tiofeno.(Muller et al., 2020)(Guillemant et al., 2020) Compuestos del tipo piridina y/o pirrol estarían presentes debido a la detección de la clase N_1 . La identificación de compuestos con un átomo de oxígeno estaría asociada con estructuras tipo furano y fenol. Es importante notar que debido al enriquecimiento de determinados compuestos en cada una de las fracciones que se obtienen en el proceso SFEF, fue posible detectar clases nuevas no detectadas en los fondos de vacío sin fraccionar, como $N_1O_1S_1$ y N_2 en Rubiales, y N_1O_2 , O_2S_1 y N_2 en Palagua. La mayor variedad de compuestos multiheteroatómicos se observa para los residuos, esto se relaciona con el alto contenido de asfaltenos que se concentra en esta fracción comparada con las demás (Tabla 1).

Figura 20.

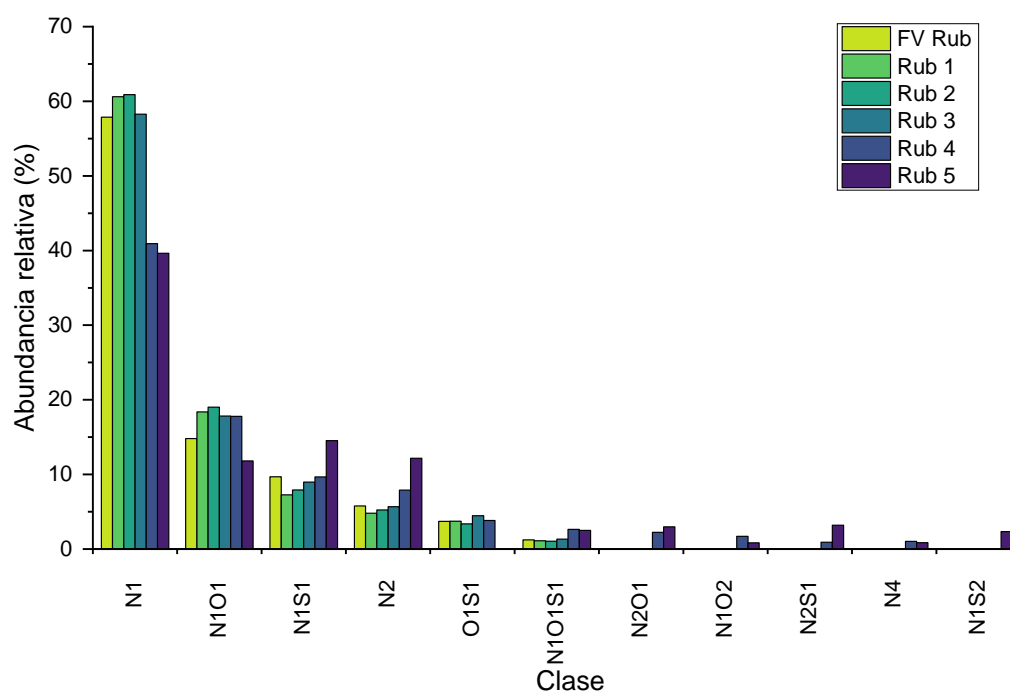
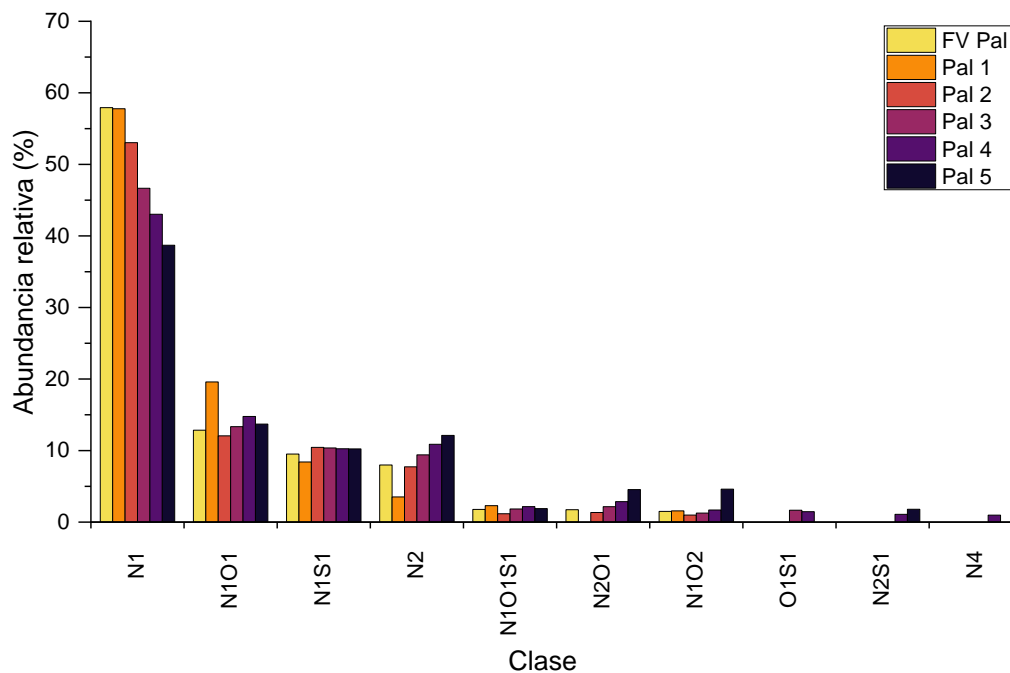
Distribución de clases por APPI(+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).



La identificación de compuestos polares de carácter básico realizado por ESI(+) FT-ICR MS se muestra en su distribución por clases en la Figura 21 detectándose para ambos fondos de vacío una alta abundancia de los compuestos nitrogenados N_1 característicos para estructuras tipo piridina, estas estructuras también estarían presentes como parte de los compuestos di- y triheteroatómicos de las clases N_1O_1 , N_1S_1 , N_1O_2 en Palagua y N_1O_1 , N_1S_1 , $N_1O_1S_1$ en Rubiales. Para la clase N_2 , es posible la presencia de al menos uno de los dos nitrógenos en su forma de piridina, así también, la estructura podría contener dos anillos piridínicos. Para el caso de la clase O_1S_1 , aunque el azufre como tiofeno no es fácilmente ionizable por ESI(+), el oxígeno como furano si llega a ser protonado y detectado por ESI(+), lo que permite la identificación de esta clase de compuestos no nitrogenados. El fraccionamiento permitió detectar clases nuevas no detectadas en los fondos de vacío, como es el caso de las clases O_1S_1 , N_2S_1 y N_4 para Palagua, mientras un mayor número de clases se encontraron para Rubiales (N_2O_1 , N_1O_2 , N_2S_1 , N_4 y N_1S_2).

Figura 21.

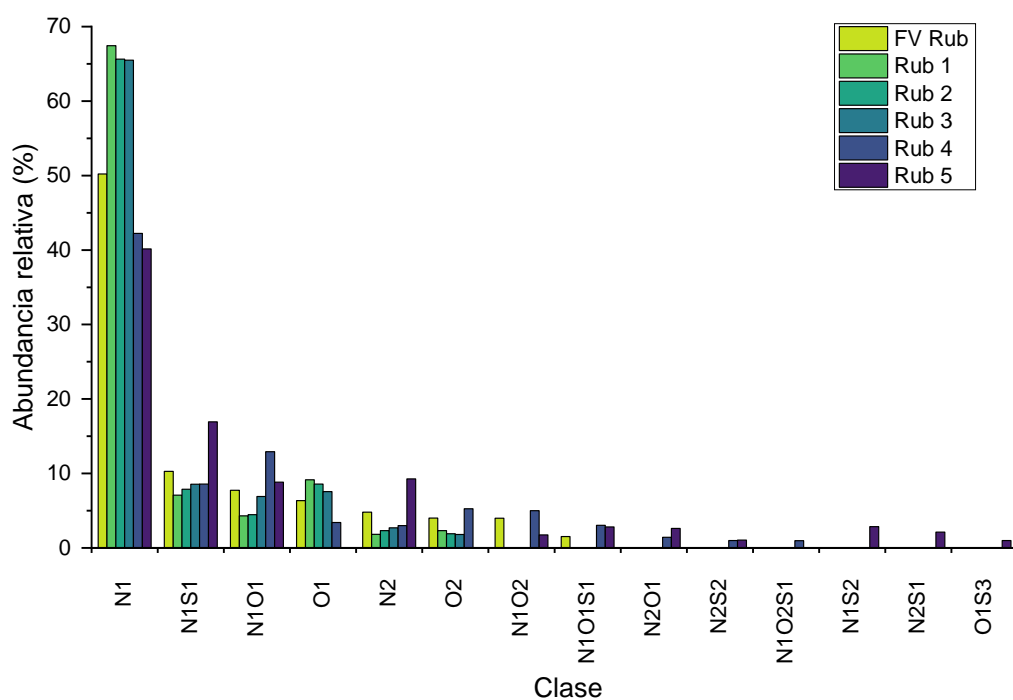
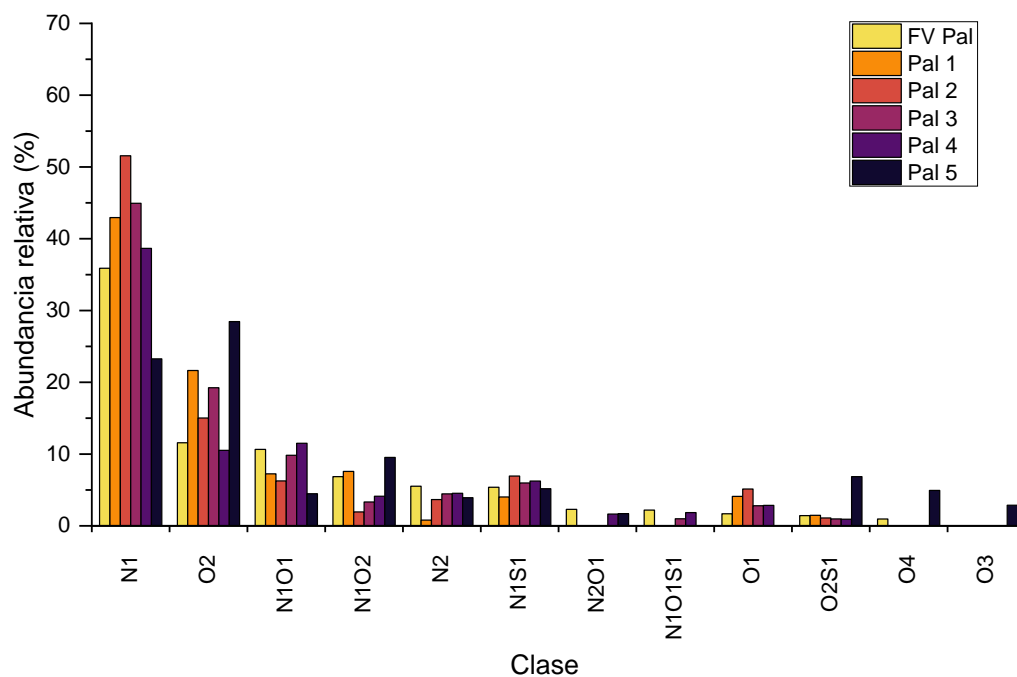
Distribución de clases por ESI(+) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).



La distribución de clases para los análisis por ESI(-) FT-ICR MS se muestran en la Figura 22. La selectividad ofrecida por ESI(-) en la identificación de especies ácidas a neutras permitió el análisis de dichos compuestos en los fondos de vacío y sus fracciones. Aunque se observa que la clase de mayor abundancia es la N₁ similar a lo obtenido para los análisis por ESI(+), en este caso dichos compuestos corresponderían a estructuras nitrogenadas de tipo pirrol, que también estarían presentes en las demás clases con contenido de nitrógeno. Una alta abundancia de la clase oxigenada O₂ se detectó en el fondo de vacío Palagua en comparación con Rubiales, siendo los compuestos oxigenados los de mayor abundancia en el residuo de Palagua (Pal 5), dicha clase se puede relacionar con el contenido de ácidos carboxílicos, llamados ácidos nafténicos, donde además para el residuo de Palagua fue posible detectar la clase O₄ la cual indicaría la presencia de ácidos di-carboxílicos. La identificación de compuestos fenólicos que se asocia con la clase oxigenada O₁ está presente en ambos fondos, pero en este caso es superior en Rubiales, sin embargo, también es posible que las clases O₂, O₃ y O₄ identificadas en Palagua correspondan a compuestos polifenólicos.

Figura 22.

Distribución de clases por ESI(-) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (arriba) y Rubiales (abajo).



2.3.2 Distribuciones de DBE

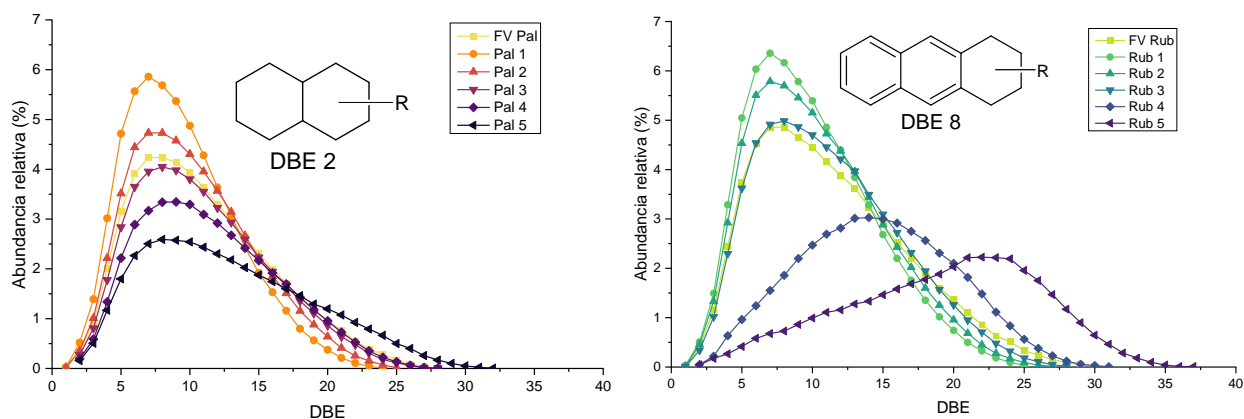
Las distribuciones de clases mostradas en la sección anterior dan un panorama general del tipo de compuestos que han sido identificados. Un análisis más detallado nos proporciona el conocer el equivalente de dobles enlaces (DBE), ofreciendo información acerca de los anillos aromáticos y/o nafténicos unidos a las cadenas alquílicas que pueden contener dichos compuestos. En el Apéndice D se muestran las gráficas de DBE vs #C de las clases más abundantes para las cuales se presentará su distribución de DBE en esta sección. En la Figura 23 y Figura 24 se muestran las distribuciones de DBE obtenidas por APPI(+) FT-ICR MS para los dos fondos de vacío y sus fracciones SFEF, correspondientes a las clases HC y S₁ respectivamente. Las estructuras químicas que acompañan estas y las demás figuras en esta sección, corresponden a posibles especies presentes en los fondos de vacío sin descartar otros tipos de isómeros estructurales, fueron insertadas con el propósito de ilustrar diferencias en la complejidad de las distribuciones de DBE.

Se observa que para la clase HC, las distribuciones de DBE se van extendiendo a valores mayores a medida que se avanza desde Pal 1 hasta el residuo para Palagua. En el caso de Rubiales la fracción de Rub 4 y el residuo presentan un perfil diferente a las demás fracciones, donde la distribución se desplaza con abundancias mayores a valores más altos de DBE, indicando que el proceso SFEF llevado a cabo posiblemente separó las estructuras con el mayor contenido de anillos aromáticos en estas fracciones. Según esto el fondo de vacío Palagua llegaría a presentar hidrocarburos de hasta 30 DBE mientras que en Rubiales alcanzarían los 35 DBE. Es importante resaltar además la identificación de especies con DBE 2 y 3 de abundancia considerable para las

tres primeras fracciones, indicando la presencia de 2 a 3 anillos nafténicos en las estructuras de algunos compuestos de los fondos de vacío.

Figura 23.

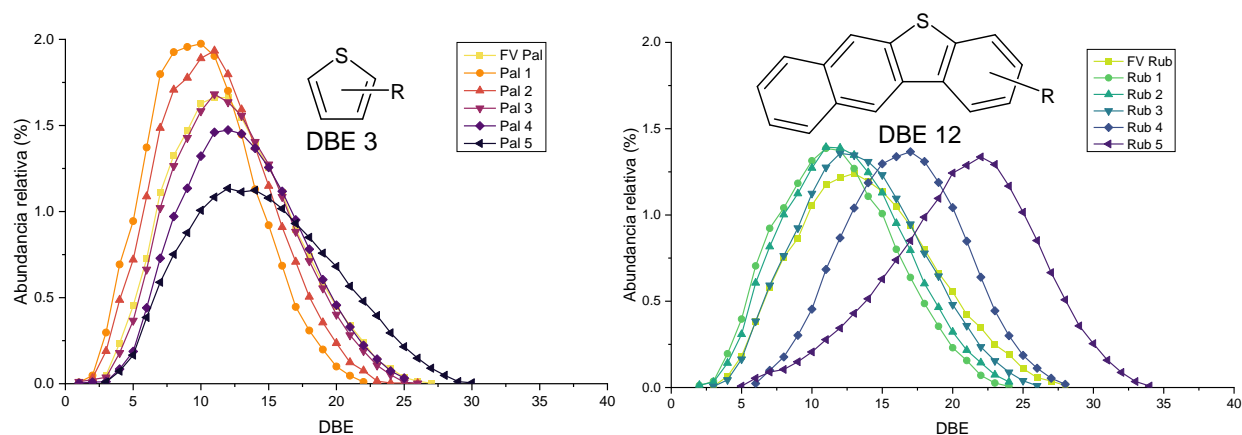
Distribución de DBE de la clase HC obtenida por APPI(+) FT-ICR MS para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).



Un comportamiento similar al observado para las distribuciones de la clase HC se presenta para la clase S₁, para la cual se identifican desde compuestos que poseerían exclusivamente especies nafténicas (DBE 1 y 2) de tipo sulfuro y/o mercaptano, hasta compuestos aromáticos que podrían contener azufre en su forma de tiofeno (DBE 3) en conjunto de otros anillos aromáticos, como por ejemplo benzonaftotiofenos (DBE 12). Los compuestos poliaromáticos azufrados con los más altos DBE fueron encontrados principalmente en los residuos de ambos fondos. Comparando los dos fondos a través de sus fracciones, Rubiales contendría derivados poliaromáticos azufrados con mayor número de anillos que Palagua, siendo este último el que presenta mayor abundancia de compuestos azufrados no aromáticos (DBE menores a 3).

Figura 24.

Distribución de DBE de la clase S_1 obtenida por APPI(+) FT-ICR MS para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha)



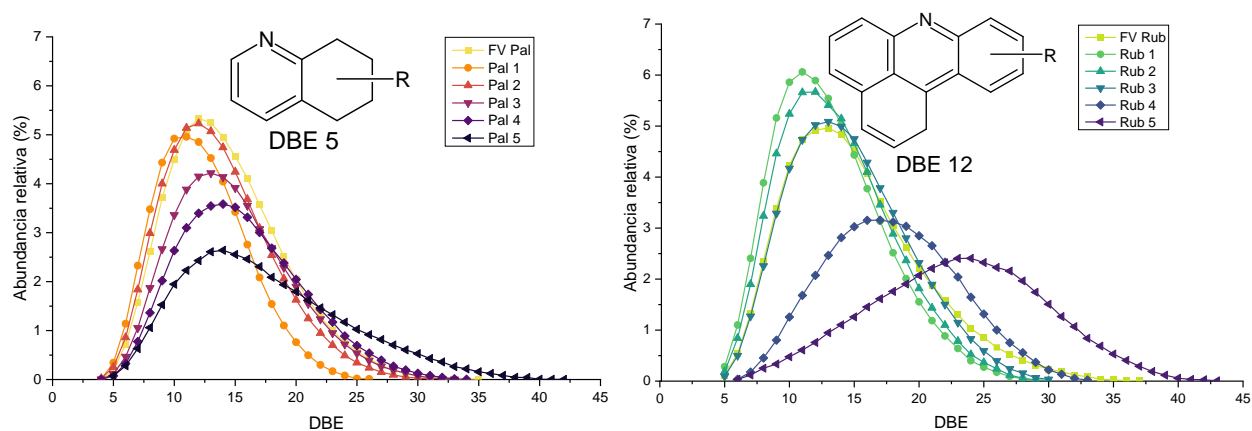
Debido a la selectividad de ESI en la ionización de especies polares como ya se mencionó en la sección 2.1.6.1, las distribuciones de DBE para los compuestos nitrogenados y oxigenados detectados en los fondos de vacío se analizaron a partir de los resultados obtenidos por ESI FT ICR MS, que, aunque por APPI también se detectaron clases nitrogenadas y oxigenadas, dicho tipo de ionización no permite discriminar entre especies básicas y ácidas. Las distribuciones de DBE obtenidas para la clase N_1 por ESI(+) FT-ICR MS y ESI(-) FT-ICR MS para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF se muestran en la Figura 25 y Figura 26, respectivamente.

Los compuestos nitrogenados N_1 ionizados por ESI (+) asociados a estructuras tipo piridina en el fondo de vacío Rubiales, presentan un mayor contenido de estructuras aromáticas complejas, concentradas especialmente en la fracción del residuo llegando a superar los 40 DBE en

comparación con lo obtenido para Palagua. Para ambos casos, las especies más simples detectadas serían de tipo tetrahydroquinolinas (DBE = 5).

Figura 25.

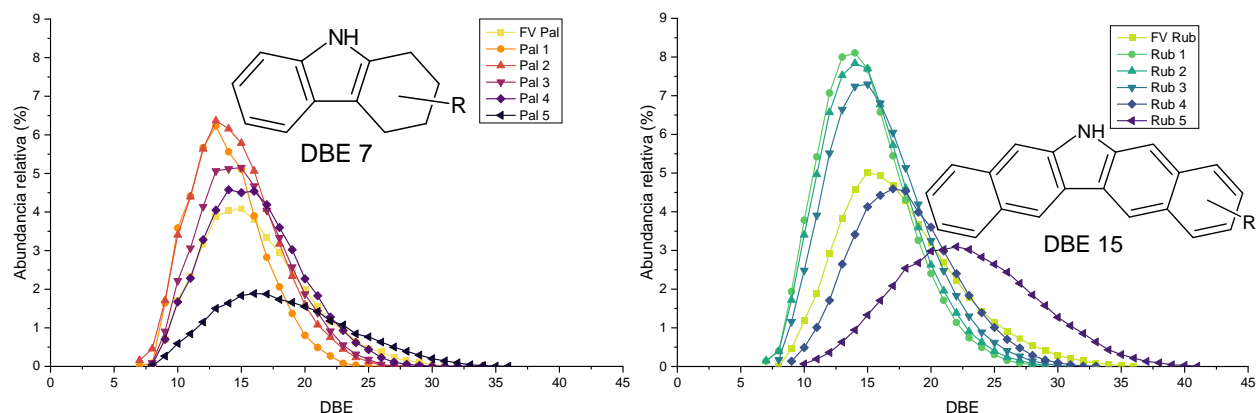
Distribución de DBE de la clase N₁ obtenida por ESI(+) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha)



Ahora bien, al comparar con la clase N₁ obtenida por ESI(-), los compuestos tipo pirrol muestran distribuciones menos ensanchadas, principalmente para el fondo de vacío Palagua, con números de DBE por debajo de 40. Las especies de DBE mayores a 25 se encuentran concentradas en los residuos, siendo el residuo de Rubiales el que presenta una mayor abundancia de especies de altos DBE comparado con el de Palagua. Los compuestos con los valores DBE más bajo se identificaron a partir del DBE 7, asociados a posibles estructuras tipo tetrahydrocarbazol.

Figura 26.

Distribución de DBE de la clase N_1 obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha)



Conocer el tipo de compuestos nitrogenados presentes en el petróleo es de importancia debido a la participación de estas especies en la desactivación de los catalizadores usados en los procesos de hidrotratamiento para la remoción de heteroátomos. (Furimsky & Massoth, 1999) Se ha establecido que la ruta de eliminación del nitrógeno involucra la saturación de los anillos aromáticos nitrogenados previamente al rompimiento del enlace carbono-nitrógeno. (Klein, Rodgers, et al., 2006) Esto indicaría una mayor resistencia a la desnitrogenación en el fondo de vacío Rubiales por la presencia de estructuras de alto contenido de anillos aromáticos, siendo esto menor para Palagua.

Las distribuciones de DBE por ESI para otras clases con contenido de nitrógeno presentan tendencias similares a las exhibidas por las clases N_1 . Donde los compuestos con nitrógeno tipo piridínico se encuentran en un rango de DBE más amplio que los obtenidos para los pirrólicos y dichos compuestos pirrólicos que llegan a componer el fondo de vacío Palagua presentan un menor número de anillos aromáticos con respecto a Rubiales. En la Tabla 2 se registran los rangos de

distribución para las clases N1O1, N1S1 y N2 por ESI(+/-) FT-ICR MS obtenidos para los fondos de vacío teniendo en cuenta el aporte de sus fracciones SFEF.

Tabla 2.

Rangos de DBE para las clases N1O1, N1S1 y N2 por ESI(+/-) FT-ICR MS.

	Fondo de vacío Palagua		Fondo de vacío Rubiales	
	ESI(+)	ESI(-)	ESI(+)	ESI(-)
N1O1	4 - 38	8 - 30	4 - 39	7 - 38
N1S1	6 - 38	9 - 33	6 - 40	11 - 40
N2	8 - 40	10 - 32	8 - 41	12 - 39

Dentro de los compuestos oxigenados, la clase O₁ detectada por APPI(+) sugiere la presencia de especies tipo furano y/o fenol, sin embargo, al ser los fenoles ionizados selectivamente por ESI(-), la clase O₁ detectada por este tipo de ionización permite conocer las distribuciones de DBE que corresponderían exclusivamente a las especies fenólicas. Para el caso de los furanos por ser débilmente básicos, su ionización por ESI(+) es poco probable (Chen et al., 2020), razón por la cual no fueron detectados como se mostró en la sección anterior (Figura 21), y su detección se da por APPI (+).

La distribución de DBE para la clase O₁ encontrada por APPI(+) mostrada en la Figura 27, al ser comparada con la obtenida para la clase O₁ por ESI(-) (Figura 28), permite deducir que los valores de altos DBE alcanzados por APPI(+) de hasta DBE 26 para Palagua y DBE 35 para Rubiales, corresponderían a especies tipo furano, ya que aquellas tipo fenol por ESI(-) muestran un rango más reducido de DBE, llegando hasta DBE 24 y 27 para Palagua y Rubiales, respectivamente. Además, el DBE más bajo detectado por APPI(+) de valor 3 se relaciona con la

estructura aromática más sencilla de un furano, mientras que para ESI(-) el DBE 4 concerniría a un fenol.

Figura 27.

Distribución de DBE de la clase O_1 obtenida por APPI(+) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).

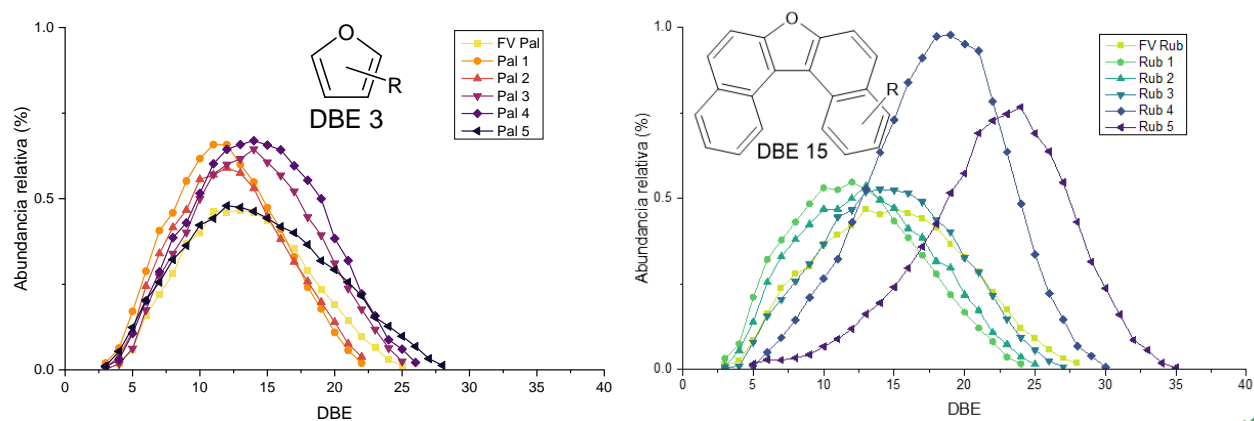
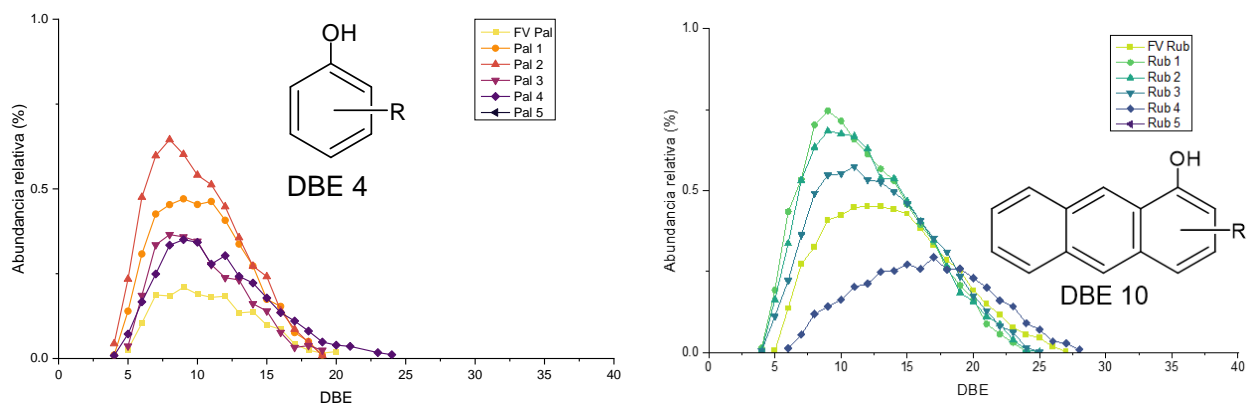


Figura 28.

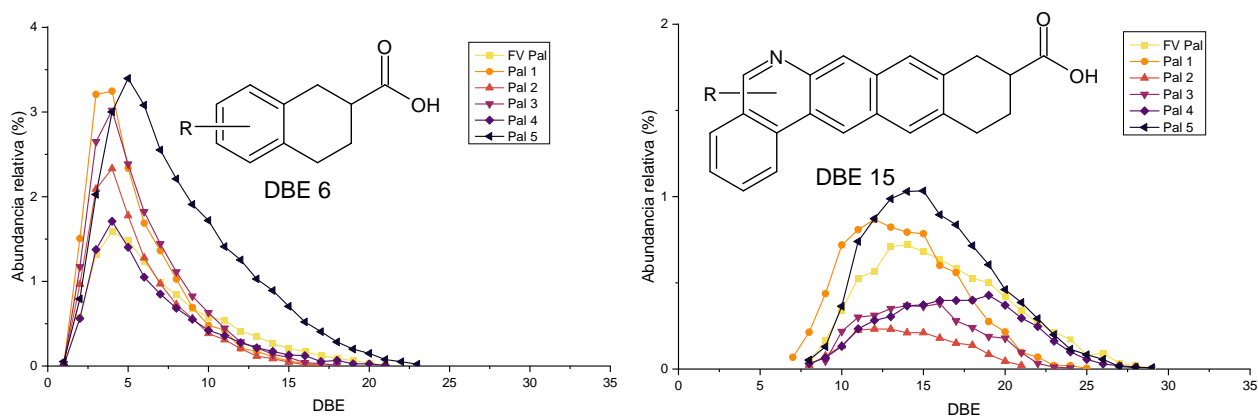
Distribución de DBE de la clase O_1 obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío y sus fracciones SFEF Palagua (izq) y Rubiales (dcha).



Dentro de los compuestos de interés en la caracterización de los fondos de vacío se encuentran los ácidos nafténicos, los cuales se relacionan con la corrosión en las unidades de refinación, aumentando los costos en el procesamiento del petróleo ácido. (Barrow et al., 2004) Estos tipo de compuestos pueden ser ionizados selectivamente por ESI(-) siendo agrupados en las clases heteroatómicas que contengan O_2 . En el fondo de vacío Palagua las clases como O_2 y N_1O_2 se obtuvieron con una abundancia considerable en los análisis de ESI(-) FT-ICR además de la presencia de especies O_3 y O_4 detectados en el residuo, esto también podría indicar una mayor biodegradabilidad del fondo de vacío Palagua comparado con Rubiales, dada la relación ya conocida entre la presencia de ácidos carboxílicos con el grado de biodegradabilidad de los crudos. (Meredith et al., 2000) La distribución de DBE obtenida para las clases O_2 y N_1O_2 se muestra en la Figura 29.

Figura 29.

Distribución de DBE de la clase O_2 (izq) y N_1O_2 (dcha) obtenida por ESI(-) FT-ICR para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones SFEF.



Asociando la clase O_2 con ácidos carboxílicos, los compuestos detectados a $DBE \leq 4$ podrían corresponder exclusivamente a ácidos nafténicos policíclicos derivados de ácidos ciclohexanoico y/o ciclopentanoico, ya que a partir de un DBE 5 es posible la presencia de ácidos carboxílicos aromáticos, involucrando estructuras tanto poliaromáticas como naftenos policíclicos de hasta DBE 23. (Colati et al., 2013)(Ms et al., 2021) Para el caso de la clase N_1O_2 aunque no se aprecia la presencia de compuestos constituidos solamente por ácidos cicloalifáticos, estos estarían asociados a estructuras aromáticas como ácidos nafteno-aromáticos dentro del rango de DBE 7 – 29, cabe resaltar que en esta clase el nitrógeno se puede encontrar ya sea en forma de piridina o pirrol, por ejemplo, un DBE 7 puede estar relacionado con un ácido indol carboxílico.

2.3.3 Grado de condensación

En la literatura dentro de la búsqueda de relacionar los datos obtenidos por FT-ICR con la información estructural de los diversos componentes del petróleo, ha surgido el concepto de límite planar, el cual se basa en la línea de tendencia límite formada a partir de la gráfica de DBE versus número de carbono, donde la correspondiente pendiente se relaciona con el grado de condensación de las especies. Se ha reportado como varía dicha pendiente entre una fracción de saturados y asfaltenos de petróleo, donde se reporta un valor de pendiente de ≈ 0.3 para saturados comparada con ≈ 0.9 para asfaltenos. (Y. Cho et al., 2011)

Las pendientes calculadas para las clases más abundantes identificadas en los fondos de vacío y sus fracciones SFEEF se muestran en la Tabla 3. Ejemplos de la línea planar sobre las gráficas de DBE vs #C se muestran para la clase S_1 para las fracciones 1 y 5 de los fondos en la Figura 30.

Figura 30. DBE vs #C con el límite planar de la clase S_1 para las fracciones SFEF 1 y 5 del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).

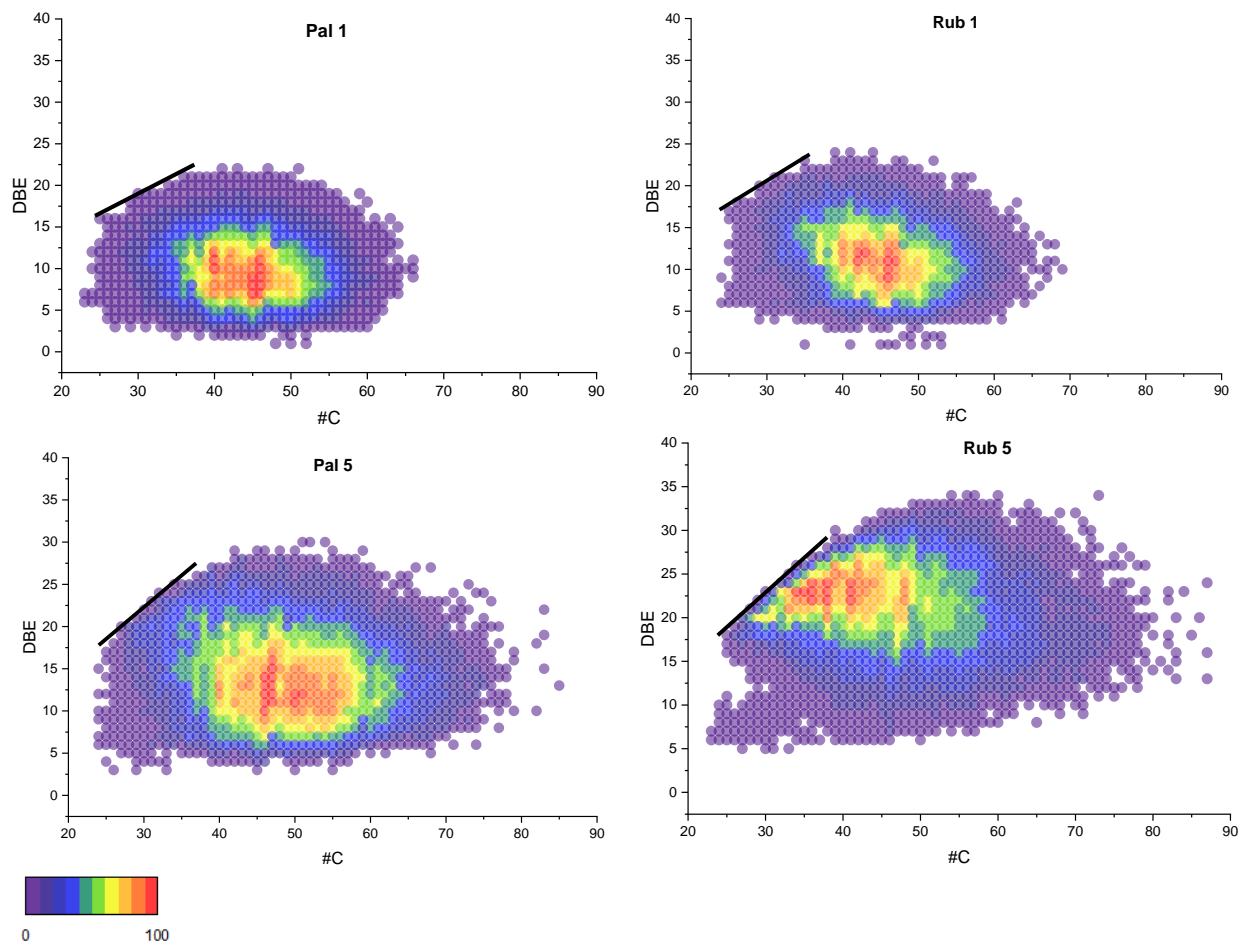


Tabla 3.*Pendientes del límite planar para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF.*

	HC APPI (+)	S ₁ APPI (+)	N ₁ ESI (+)	N ₁ ESI (-)
<i>FV Pal</i>	0.551	0.549	0.542	0.653
<i>Pal 1</i>	0.461	0.438	0.450	0.500
<i>Pal 2</i>	0.576	0.441	0.529	0.511
<i>Pal 3</i>	0.582	0.582	0.553	0.529
<i>Pal 4</i>	0.600	0.597	0.604	0.662
<i>Pal 5</i>	0.690	0.763	0.680	0.675
<i>FV Rub</i>	0.643	0.592	0.659	0.630
<i>Rub 1</i>	0.546	0.550	0.474	0.549
<i>Rub 2</i>	0.560	0.576	0.529	0.551
<i>Rub 3</i>	0.650	0.583	0.534	0.588
<i>Rub 4</i>	0.656	0.656	0.450	0.632
<i>Rub 5</i>	0.697	0.754	0.662	0.686

Es posible observar la tendencia del aumento de la pendiente a medida que la fracción se hace más pesada, siendo los residuos (Pal 5 y Rub 5) de ambos fondos de vacío los que concentran la mayor cantidad de especies aromáticas policondensadas, donde las especies S₁ muestran un mayor grado de condensación comparado con las especies nitrogenadas N₁ y sin heteroátomos HC. En la Figura 30 se puede apreciar como la distribución se desplaza hacia DBE y número de

carbonos mayores para los residuos comparados con sus respectivas fracciones 1, donde se destaca en Rub 5 una abundancia mayor en los compuestos cercanos al límite planar que corresponden a aquellos con la mayor cantidad de estructuras aromáticas condensadas y menor cantidad de cadenas alquílicas.

Otros parámetros de utilidad en el análisis de las distribuciones de DBE vs número de carbono, es el cálculo del DBE medio y número de carbonos medio, que se calculan con las siguientes fórmulas:

$$DBE_{medio} = \frac{\sum_i DBE_i * I_i}{\sum_i I_i}$$

$$\#C_{medio} = \frac{\sum_i \#C_i * I_i}{\sum_i I_i}$$

Donde I corresponde a la intensidad de la abundancia de cada valor i de DBE y #C. En la Tabla 4 se muestra el valor calculado de DBE_{medio} y $\#C_{medio}$ para las clases HC (APPI +), S_1 (APPI +), N_1 (ESI +), N_1 (ESI -). Para el caso de Palagua es posible apreciar que la clase nitrogenada de especies pirrómicas (ESI -) presenta los mayores valores de DBE_{medio} y los menores $\#C_{medio}$, lo cual indica una mayor presencia de estructuras aromáticas y menor cantidad de carbonos en cadenas alquílicas, mientras que la clase de nitrógenos piridínicos (ESI +) muestra un predominio de especies con mayor número de carbonos alifáticos que las especies pirrómicas.

En el caso de Rubiales, tanto las especies piridínicas como pirrómicas muestran posibles similitudes estructurales dado sus valores de DBE_{medio} y $\#C_{medio}$ cercanos, y es en la clase S_1 donde se observa un menor $\#C_{medio}$ en las fracciones SFEF comparado con lo observado en las demás clases, evidenciando un carácter más aromático para estos compuestos azufrados. En el cálculo de límite planar para la clase S_1 de los residuos Pal 5 y Rub 5, aunque se obtuvo una pendiente muy cercana (Tabla 3) indicando la presencia de estructuras con un grado de condensación similar, el

valor de DBE_{medio} y $\#C_{\text{medio}}$ evidencia una mayor abundancia de las especies condensadas con bajo número de carbonos alquílicos en Rubiales comparado con Palagua.

Tabla 4.

DBE_{medio} y $\#C_{\text{medio}}$ para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF.

	<i>HC</i> <i>APPI (+)</i>		<i>S₁</i> <i>APPI (+)</i>		<i>N₁</i> <i>ESI (+)</i>		<i>N₁</i> <i>ESI (-)</i>	
	DBE_{medio}	$\#C_{\text{medio}}$	DBE_{medio}	$\#C_{\text{medio}}$	DBE_{medio}	$\#C_{\text{medio}}$	DBE_{medio}	$\#C_{\text{medio}}$
<i>FV Pal</i>	11	53	12	50	14	52	16	50
<i>Pal 1</i>	9	47	10	44	12	47	14	41
<i>Pal 2</i>	10	49	11	46	14	50	14	45
<i>Pal 3</i>	11	52	12	49	15	51	15	47
<i>Pal 4</i>	11	52	13	48	16	52	16	47
<i>Pal 5</i>	13	52	14	49	17	52	18	46
<i>FV Rub</i>	11	52	14	48	15	49	18	48
<i>Rub 1</i>	10	48	12	45	13	48	15	45
<i>Rub 2</i>	10	50	12	46	14	49	15	47
<i>Rub 3</i>	11	52	13	48	15	50	16	49
<i>Rub 4</i>	14	52	16	46	18	51	18	52
<i>Rub 5</i>	18	52	21	48	23	53	23	53

La clase de hidrocarburos sin contenido de heteroátomos (HC) en ambos fondos muestra un comportamiento similar a medida que la fracción SFEF se hace más pesada, donde para las tres últimas fracciones no hay un aumento significativo del $\#C_{\text{medio}}$, pero si lo hay en el $\text{DBE}_{\text{medio}}$, siendo el residuo de Rubiales el que concentra especies de mayor aromaticidad comparado con el residuo de Palagua.

2.4 Conclusiones

El análisis FT-ICR MS de las fracciones SFEF permitió encontrar diferencias composicionales entre los fondos de vacío, donde la concentración de determinadas especies en las diferentes fracciones hizo posible identificar compuestos no detectados en el análisis de los fondos de vacío sin fraccionar.

En el fondo de vacío Rubiales, las especies de baja polaridad clasificadas en las clases HC y S₁, se identificaron con una alta abundancia de especies poliaromáticas comparado con el fondo de vacío Palagua, adicionalmente ambas clases en Rubiales mostraron un mayor grado de condensación que en Palagua.

El análisis de las especies polares en los fondos de vacío permitió identificar las especies nitrogenadas N₁ de carácter básico y ácido como las más abundantes. Las especies básicas tipo piridina mostraron en ambos fondos una mayor variedad de compuestos aromáticos comparado con las especies tipo pirrol, sin embargo, tanto las especies piridínicas como las pirrónicas mostraron grados de condensación similares en ambos fondos de vacío.

Dentro de los compuestos oxigenados más abundantes identificados tanto por APPI(+) como ESI(-) está la clase O₁ correspondiente a especies tipo furanos y fenoles, siendo los primeros

aquellos que presentaron compuestos con un mayor rango de aromaticidad en ambos fondos, a diferencia de las especies fenólicas que mostraron una menor complejidad de estructuras aromáticas.

El fondo de vacío Palagua se caracterizó por la presencia en alta abundancia de especies ácidas de la clase O₂, O₃ y O₄, relacionándose esto con una posible mayor biodegradabilidad de Palagua en comparación con Rubiales.

La información química mostrada en este capítulo a partir de los análisis FT-ICR MS de los fondos de vacío y sus fracciones SFEEF, será comparada en el capítulo siguiente con la información obtenida de la analítica convencional y técnicas espectroscópicas como IR y RMN.

3. Analítica convencional y complementaria en la caracterización de fondos de vacío y su comparación con FT-ICR MS

3.1 Introducción

El estudio de la estructura molecular de los componentes en muestras de petróleo pesado se ha convertido de gran interés en la industria dada la relación existentes entre la naturaleza de los constituyentes con las propiedades fisicoquímicas que exhiben dichas muestras.(J.-P. Wauquier, 2004).

Un objetivo fundamental de la petroleómica es comprender y predecir las propiedades del petróleo y sus derivados, para llegar a esto, debe determinarse si existe una correlación entre la información espectral obtenida usando FT-ICR MS y las propiedades fisicoquímicas de las muestras analizadas.

La densidad es una propiedad utilizada como referencia en la clasificación del petróleo, permitiendo comparar si una muestra es más o menos pesada que otra por su mayor o menor densidad. Esta propiedad se ha relacionado con la proporción del contenido elemental hidrógeno-carbono (H/C) en muestras de petróleo, mostrando la importancia de la deficiencia de hidrógeno en las fuerzas de interacción molecular. (Rogel et al., 2015)

Las fórmulas moleculares obtenidas por FT-ICR MS con sus correspondientes abundancias relativas, permiten calcular la relación H/C asociada a cada muestra como resultado global del aporte de cada fórmula asignada. Dado que la ionización por APPI(+) permite identificar tanto hidrocarburos no polares como también aquellos con heteroátomos, este método de ionización muestra ser adecuado para obtener una relación H/C representativa.

La posibilidad de ionización de compuestos azufrados por APPI(+) hace posible buscar correlaciones entre dichos resultados con el contenido de azufre en los fondos de vacío. Gómez-Escudero, A. y colaboradores encontraron una relación positiva entre la abundancia de clase S_1 y el contenido de azufre para gasóleos de vacío Colombianos. (Gómez-Escudero et al., 2015) Para el caso de fondos de vacío, además de la clase S_1 , otras clases heteroatómicas (que contienen azufre) también son detectadas en una abundancia considerable a tener en cuenta, Zhang, Y. y colaboradores han reportado el contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, carbono e hidrógeno calculado a partir de FT-ICR por diferentes métodos de ionización (APPI(+), ESI(+)) y ESI(-)) de un fondo de vacío Venezolano, encontrando tendencias cercanas de los resultados obtenidos por APPI (+) para el azufre con la analítica convencional (norma ASTM). (Y. Zhang et al., 2014).

Dentro de las numerosas investigaciones que se han realizado con la finalidad de conocer parámetros moleculares que permitan ser relacionados con propiedades de interés del petróleo y sus derivados, la resonancia magnética nuclear (RMN) se ha posicionado como una técnica fiable en la elucidación de estructuras promedio de los compuestos presentes en muestras del petróleo.

Desde finales del siglo pasado se ha llegado a determinar parámetros estructurales promedio a partir de los análisis ^1H RMN y ^{13}C RMN en muestras de alta complejidad como el petróleo pesado y fracciones de este. Los parámetros más comunes que se han establecido desde entonces son el factor de aromaticidad, número de carbonos promedio en cadenas alquílicas, anillos aromáticos sustituidos, número de anillos aromáticos. (Calemma et al., 1995) (Seki & Kumata, 2000) (Ancheyta et al., 2002) En 2012, Poveda y Molina presentan un conjunto de parámetros estructurales promedio aplicados a fondos de vacío, que incluyen modificaciones a parámetros ya conocidos como los nombrados anteriormente y proponen otros nuevos, como el

grado de condensación aromática y número de centros de condensación. En la Tabla 5 se hace referencia a las asignaciones de las regiones espectrales RMN en el análisis de muestras de petróleo y en la Tabla 6 se enlistan las ecuaciones usadas para obtener algunos parámetros estructurales. (Poveda & Molina, 2012)

Tabla 5.

Asignaciones para ^1H RMN y ^{13}C RMN en fondos de vacío..

δ ppm	^1H RMN
0.1 – 1.0	H parafínico en grupo CH_3
1.0 – 1.5	H parafínico β a sistemas aromáticos
1.5 – 2.0	H nafténicos en grupos CH_2 β a sistemas aromáticos.
2.0 – 4.5	H nafténicos y parafínicos en grupos CH , CH_2 y CH_3 de sistemas aromáticos.
4.5 – 6.0	H olefínicos
6.0 – 7.2	H aromáticos en anillos mono-aromáticos.
7.2 – 9.0	H aromáticos en sistemas poli-aromáticos.
9.0 – 12.0	H carboxílicos
δ ppm	^{13}C RMN
3.0-18.5	CH_3 en cadenas alquílicas
18.5 – 21.5	CH_3 alfa anillos aromáticos
21.5 – 50.0	CH_2 y CH alquílicos y nafténicos
50.0 – 60.0	CH y C parafínicos
60.0 – 78.0	C alquílicos alfa a hidroxilo
85.0 – 129.2	C benzo-nafténicos y/o puente entre tres anillos aromáticos.
129.2 – 137.0	C puente entre dos anillos aromáticos y C aromático unido a metilo
129.7 - 131.7	C puente entre dos anillos aromáticos
137.0 – 160.0	C aromático no protonado
160.0 – 178.0	C carboxílicos
178.0 – 190.0	C quinolínicos

Tabla 6.*Parámetros estructurales obtenidos a partir de RMN.*

Parámetro	Ecuación
Factor de aromaticidad	$fa = \frac{C_{85.0-160.0}}{C_{total}}$
Relación hidrógeno/carbono	$\frac{H}{C} = \frac{H_{total}}{C_{total}}$
Carbonos alquílicos	$C_{al} = C_{3.0-78.0}$
Carbonos aromáticos	$C_{ar} = C_{85.0-160.0}$
Anillos aromáticos	$R_A = \frac{C_{85.0-131.7} - H_{4.5-9.0} + 2}{2}$
Índice de condensación	$\phi = \frac{C_{85.0-131.7} - H_{4.5-6.0} - H_{6.0-9.0}}{C_{85.0-160.0}}$
Longitud de sistemas alquílicos	$n = \frac{C_{3.0-60.0} - C_{39.0-46.0}}{C_{140.5-154.0}}$

La posibilidad del uso de RMN en la caracterización de fondos de vacío puede llegar a proporcionar una aproximación muy cercana del tipo de compuestos presentes en dichas muestras, sin embargo, sólo llega a suministrar una estructura promedio de los miles y variados compuestos que pueden a llegar a estar presentes en los fondos de vacío, conllevando una carencia de información que podría ser útil para una adecuada correlación de los parámetros estructurales con las propiedades fisicoquímicas, además que el cálculo de dichos parámetros requiere de conocer el contenido de heteroátomos, carbono e hidrógeno, así como el peso molecular promedio, es decir, requiere de información previa proporcionada por otras técnicas de análisis.

Así como se ha logrado relacionar la espectroscopia RMN con parámetros estructurales, el uso de señales infrarrojo (IR) también se ha estudiado para determinar características estructurales promedio de muestras de petróleo y sus derivados, lo cual se inició a investigar con la finalidad de observar cambios composicionales en muestras sometidas a fraccionamientos y/o craqueos. (Li & Jiang, 1994)

En los últimos años se han implementado metodologías para la determinación de parámetros moleculares a partir de señales IR que puedan ser relacionados con propiedades fisicoquímicas de las muestras. En 2006 Coelho y colaboradores, encontraron para fondos de vacío brasileños relaciones entre las intensidades de las señales en 2927 y 2957 cm^{-1} , con los grupos metileno y metilo presentes en las cadenas alifáticas terminales de anillos aromáticos. (Coelho et al., 2006) Posteriormente en el 2011, Orrego-Ruiz y colaboradores, relacionaron grupos funcionales específicos identificados en tres regiones del espectro infrarrojo 3000-2800, 1600-1250 y 870-715 cm^{-1} , con la estructura química de asfaltenos en fondos de vacío colombianos. (Orrego-Ruiz et al., 2011) Parámetros estructurales como la longitud de cadenas alquílicas y la relación de anillos mono- más di- sobre poliaromáticos, fueron propuestos por Orrego-Ruiz y colaboradores en 2012, en el análisis de productos de hidroprocesamiento de un destilado de bitumen pesado canadiense. (Orrego-Ruiz et al., 2012) Otros parámetros como condensación aromática, cadenas alifáticas largas asociadas a anillos aromáticos y alifaticidad han sido propuestos en la caracterización de fondos de vacío colombianos. (Orrego-Ruiz, 2014) En la Tabla 7 se registran las asignaciones de bandas encontradas en fondos de vacío y en la Tabla 8 se muestran las ecuaciones usadas en el cálculo de parámetros estructurales usando las señales IR.

Tabla 7.*Asignaciones de las principales bandas IR en fondos de vacío.*

Rango de la banda (cm⁻¹)	Grupo funcional
3625-3100	Interacciones de puentes de hidrógeno
3090-3030	(C-H) _{ar} tensión
2954-2943	R-CH ₃ tensión asimétrica
2924-2916	R ₂ CH ₂ -tensión asimétrica
2900-2881	R ₃ (C-H) _{al} tensión
2877-2858	R-CH ₃ tensión simétrica
2858-2846	R ₂ CH ₂ -tensión simétrica
1632-1700	(C=O) tensión
1578-1628	(C=C) _{ar} tensión
1473-1500	R ₂ CH ₂ - flexión simétrica
1423-1469	RCH ₃ flexión simétrica
1395-1370	RCH ₃ flexión asimétrica
1150-1070	(C-O-C) _{al} tensión
1275-1200	(C-O-C) _{ar} tensión
1060-970	(S-O) tensión
844-898	C _{ar} -H (1H) flexión fuera del plano
783-841	C _{ar} -H (2 - 3 H) flexión fuera del plano de 2 a 3 H adyacentes
740-780	C _{ar} -H (4 H) flexión fuera del plano de 4 H adyacentes
720-736	R(CH ₂) _n -R; balanceo cuando n>3

Tabla 8.*Parámetros estructurales obtenidos a partir de las señales IR*

Parámetro	Ecuación
Condensación aromática	$AC = \frac{A_{825-906 \text{ cm}^{-1}}}{A_{736-783 \text{ cm}^{-1}}}$
Cadenas alifáticas largas asociadas a anillos aromáticos	$LACAR = \frac{A_{713-732 \text{ cm}^{-1}}}{A_{736-902 \text{ cm}^{-1}}}$
Longitud de cadenas alifáticas	$ACL = \frac{A_{2843-2854 \text{ cm}^{-1}} + A_{2908-2924 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2862-2874 \text{ cm}^{-1}} + A_{2943-2959 \text{ cm}^{-1}}}$
Factor de aromaticidad	$fa = \frac{A_{713-906 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2835-2993 \text{ cm}^{-1}}}$

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Muestras

Las muestras empleadas en este capítulo corresponden a los mismos fondos de vacío y sus fracciones SFEF ya descritos en el capítulo anterior en la sección 2.2.1. En la Tabla 9 se registran las propiedades fisicoquímicas obtenidas de la analítica convencional proporcionadas por ECOPETROL-ICP según la norma ASTM D-4052 para la densidad, ASTM D-4294 para azufre, ASTM D-4530 para el residuo de carbón micro, ASTM-D5291 para carbono e hidrógeno, y nitrógeno por Kjeldahl.

Tabla 9.*Propiedades fisicoquímicas de los fondos de vacío y sus fracciones SFEEF.*

<i>Muestra</i>	<i>Rendimiento</i> %	<i>Densidad</i> g/ml	<i>S</i> %peso	<i>Residuo carbón</i> micro % peso	<i>C</i> % peso	<i>H</i> % peso	<i>N</i> % peso
FV Pal	100	1.0251	1.85	19.50	85.85	9.77	0.905
Pal 1	12.57	0.9766	1.45	6.01	85.29	11.14	-
Pal 2	22.38	0.9838	1.52	8.60	85.90	9.62	-
Pal 3	23.74	0.9897	1.64	11.77	84.63	9.50	-
Pal 4	14.49	1.0026	1.68	15.16	85.17	9.49	-
Pal 5	26.82	1.1296	2.52	55.20	85.88	8.11	-
FV Rub	100	1.0577	2.12	34.60	87.20	9.04	0.709
Rub 1	23.54	0.9637	1.18	6.31	-	-	-
Rub 2	18.13	0.9720	1.19	7.26	-	-	-
Rub 3	5.19	0.9913	1.31	11.89	-	-	-
Rub 4	3.36	1.0292	1.46	23.53	-	-	-
Rub 5	49.79	1.1243	2.37	55.45	-	-	-

3.2.2 Metodología

Los análisis FT-ICR MS de las muestras de fondos y sus fracciones corresponden a los realizados según se mencionó en el capítulo anterior en la sección 2.2.2.

La composición elemental obtenida a partir de los análisis FT-ICR MS se calculó usando la siguiente ecuación mostrada como ejemplo para el caso del contenido de carbono (C_w , % peso):

$$C_w = \frac{\sum \frac{C c I}{C c + H h + N n + O o + S s}}{\sum I}$$

Donde C, H, N, O y S es la masa atómica de cada elemento; c, h, n, o y s es el número de átomos por cada elemento en la fórmula e I es la intensidad del pico asignado a la correspondiente fórmula molecular. De igual manera se realizó el cálculo para el contenido de hidrógeno (H_w), nitrógeno (N_w) y azufre (S_w), cambiando el numerador de la sumatoria por $H*h*I$, $N*n*I$ y $S*s*I$, respectivamente.

Los análisis ^{13}C y ^1H RMN para los fondos de vacío fueron realizados en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UIS con un equipo Bruker Avance III de 9.4 T. Para los análisis de ^{13}C a 100.62 MHz todas las muestras se diluyeron usando como solvente cloroformo deuterado al 99.8 %D con relajante de cromo(III) acetil acetato al 0.05 molar, siguiendo una secuencia de pulsos zgig30, tiempos de relajación de 20 segundos y acumulación de 1024 barridos, para ^1H las muestras se diluyeron en cloroformo deuterado y tetrametilsilano a una concentración de 4% en peso, con una frecuencia de 400.16 MHz usando una secuencia zg30 y un tiempo de relajación de 10 segundos. No fue posible adquirir los espectros RMN de las fracciones SFEF debido a que no se tenía la cantidad de muestra suficiente. Los espectros ^{13}C y ^1H RMN fueron integrados usando el software Mestre 3.0 para obtener las áreas de los rangos espectrales para el cálculo de los parámetros moleculares promedio (Tabla 5 y Tabla 6) usando el peso molecular promedio obtenido por APPI(+) FT-ICR MS y el análisis elemental para el contenido de carbono e hidrógeno.

Los espectros infrarrojos se adquirieron en el Laboratorio de Espectroscopia de la UIS con el espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Fisher Scientific con una celda de ATR (reflectancia total atenuada) equipada con un cristal de diamante de reflexión simple con un ángulo de incidencia fijo de 45° . Se realizó la detección en un rango espectral de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, con un tamaño de paso de 0.5 cm^{-1} y 32 adquisiciones. El tratamiento de los espectros para el cálculo de las áreas de las bandas se realizó con el software Origin 9 para luego calcular los parámetros moleculares promedio (Tabla 8).

3.3 Resultados y análisis

3.3.1 Relación entre FT-ICR MS y propiedades fisicoquímicas

Dado el vínculo que se conoce entre la densidad con la relación H/C en muestras de petróleo, donde bajas relaciones H/C hacen referencia a fracciones de petróleo más pesadas. en la Tabla 10 se muestra la relación H/C molar obtenida por APPI(+) FT-ICR MS y de manera comparativa se muestra el obtenido por la analítica convencional (norma ASTM).

Es posible observar que en todos los casos los valores de H/C calculados por FT-ICR MS fueron mayores a los obtenidos por la analítica convencional, lo cual se puede explicar en las posibles bajas eficiencias de ionización que pueden presentar las moléculas altamente condensadas y de baja relación H/C, por lo que su aporte no contribuye en gran manera en el cálculo global de H/C, haciendo que este sea más alto al valor real. En la Figura 31 se muestra la correlación positiva

encontrada entre los resultados obtenidos por FT-ICR MS y los dados por la analítica convencional, la cual solo fue posible de realizar con siete muestras.

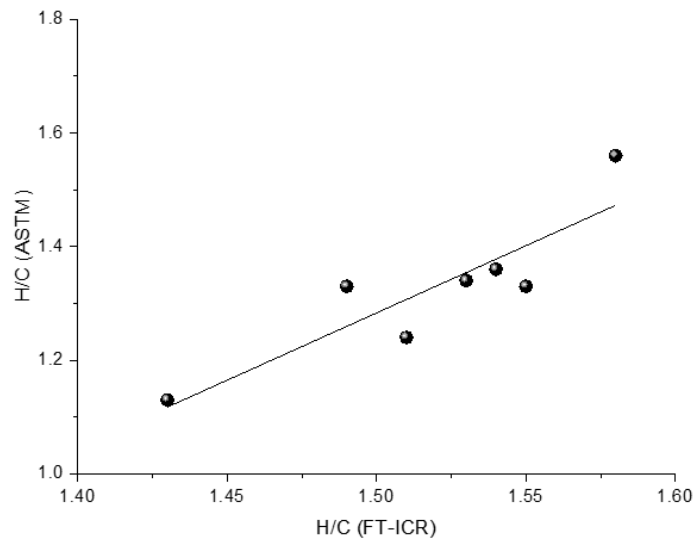
Tabla 10.

H/C obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.

<i>Muestra</i>	<i>H/C (FT-ICR MS)</i>	<i>H/C (convencional)</i>
FV Pal	1.54	1.36
Pal 1	1.58	1.56
Pal 2	1.55	1.33
Pal 3	1.53	1.34
Pal 4	1.49	1.33
Pal 5	1.43	1.13
FV Rub	1.51	1.24
Rub 1	1.57	-
Rub 2	1.55	-
Rub 3	1.52	-
Rub 4	1.35	-
Rub 5	1.18	-

Figura 31.

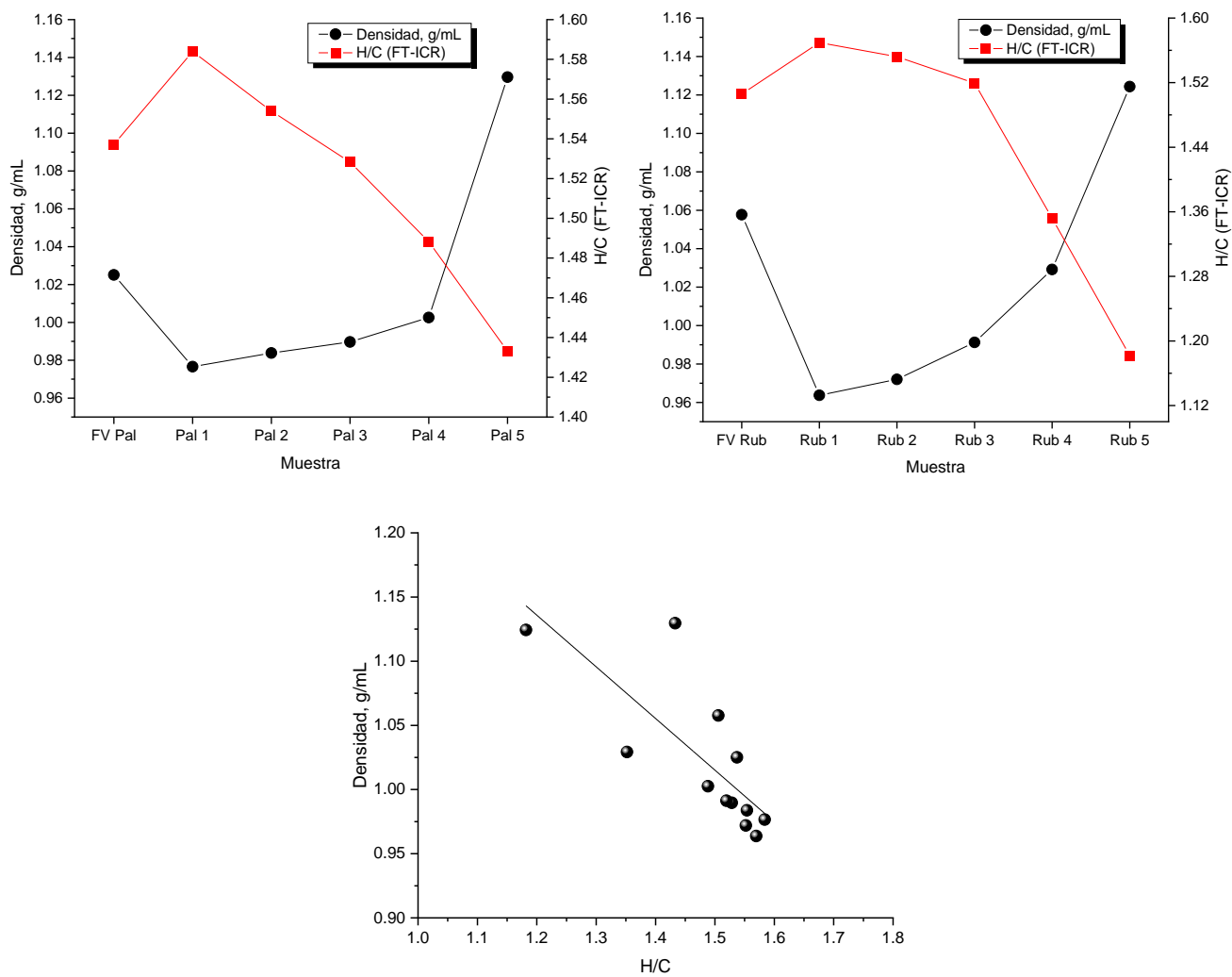
Correlación de H/C por FT-ICR MS y la analítica convencional.



En la Figura 32 se muestra una gráfica de correlación de los valores obtenidos H/C por FT-ICR y la densidad analítica, donde se puede apreciar una tendencia negativa, evidenciando la relación inversa existente entre H/C y la densidad, donde un incremento en la densidad en las diferentes fracciones representa la presencia de compuestos con un mayor carácter aromático que posibilita el apilamiento de los anillos por interacción pi-pi. Sin embargo, las interacciones entre estructuras aromáticas no son las únicas que contribuyen a la densidad, como se puede observar para los dos residuos (Pal 5 y Rub 5), que, aunque tienen densidades similares (Tabla 9) presentan diferentes valores (H/C) Tabla 10, esto debido a que otras interacciones también afectan la densidad, como por ejemplo la formación de puentes de hidrógeno dada la presencia de heteroátomos como nitrógeno y oxígeno.

Figura 32.

Correlación de la densidad analítica con el valor H/C (FT-ICR MS).

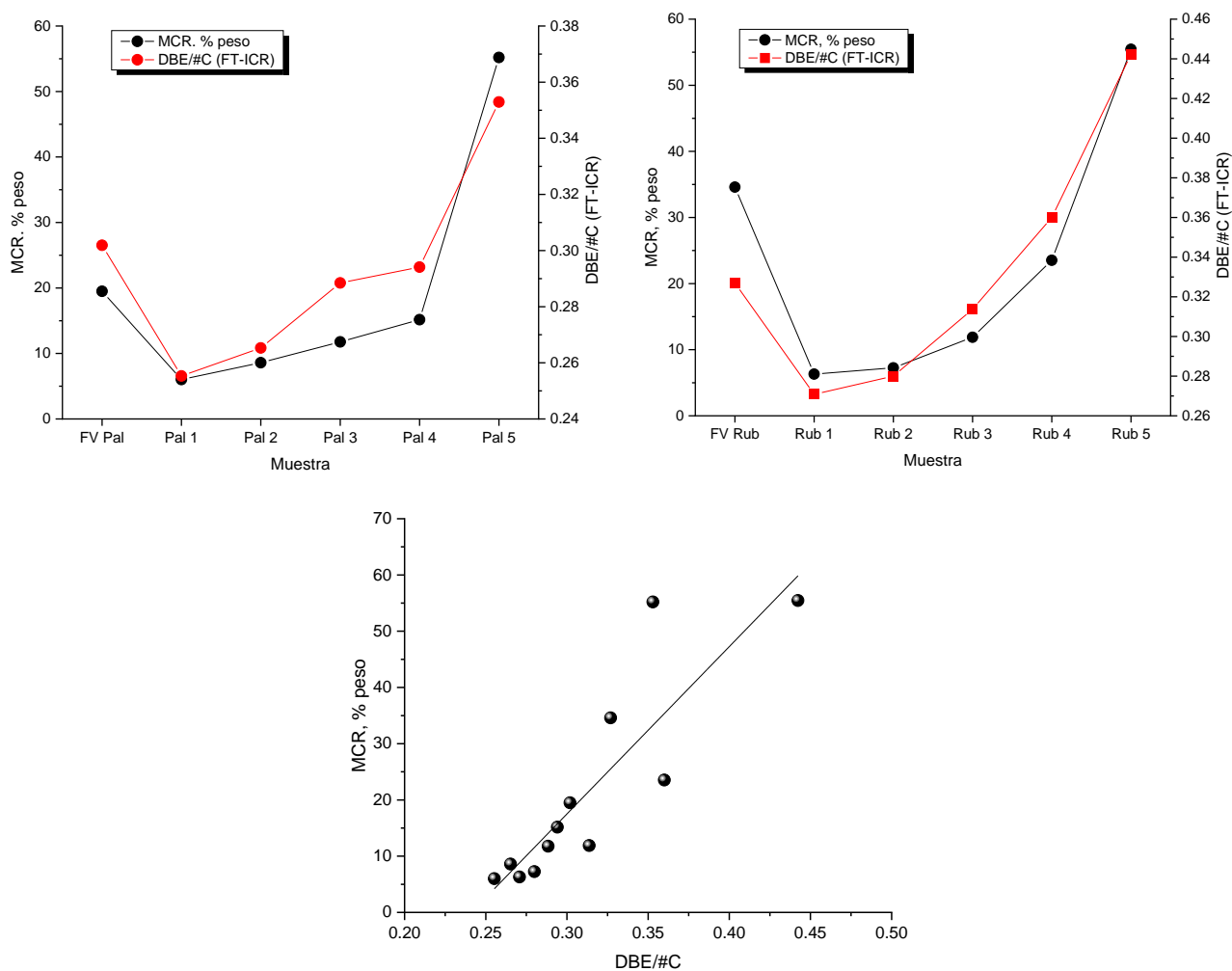


El análisis de residuo de carbón micro es una propiedad de interés debido que indica la tendencia a la formación de coque cuando la muestra es sometida a calentamiento a alta temperatura, siendo el coque un subproducto en los procesos de refinación del petróleo. La formación de coque está ligada directamente a la presencia de especies aromáticas condensadas, dichas especies son posibles de identificar a partir del cálculo de DBE/#C medio en los análisis

FT-ICR, donde altos valores de esta relación indican la presencia de un mayor número de átomos de carbono en estructuras aromáticas, para lo cual se esperaría una tendencia positiva como la representada en la Figura 33 donde se correlaciona el MCR de la analítica con los valores de DBE/#C medio de los espectros FT-ICR MS teniendo en cuenta todos los compuestos identificados sin discriminación por clase.

Figura 33.

Correlación de % MCR con el DBE/#C medio por FT-ICR MS.



Como ya se mencionó anteriormente, la ionización de compuestos azufrados por APPI(+) podría ser de utilidad en el cálculo de la cantidad de azufre para fracciones livianas del petróleo donde la mayor presencia de este elemento se encuentra en compuestos de clase S_1 , pero en fondos de vacío la presencia del azufre se da también en especies multi-heteroatómicas de abundancia considerable, por lo que su aporte a partir de otras técnicas de ionización como ESI(+/-) debe ser tomada en cuenta. Por lo anterior, el cálculo de azufre a partir de FT-ICR se obtuvo como una contribución basada en las abundancias relativas de las fórmulas moleculares por APPI(+) de las clases S_1 , S_2 y O_1S_1 , incluyendo las asignaciones de las clases heteroatómicas ionizadas por ESI como N_1S_1 , $N_1O_1S_1$, N_1S_2 , O_2S_1 , tanto de los compuestos básicos ESI(+) como de los no básicos ESI(-).

En la Tabla 11 se registran el contenido de azufre calculado a partir de FT-ICR MS en comparación con lo obtenido por la analítica convencional, donde en general es posible observar valores mayores de contenido de azufre por FT-ICR MS. Teniendo en cuenta que cada técnica de ionización exhibe una discriminación para ciertos tipos de compuestos, en este caso se puede atribuir a una mejor eficiencia de ionización de dichos compuestos azufrados frente a otros tipos de compuestos presentes en los fondos, lo que genera que sean detectados en una mayor abundancia relativa. Este comportamiento en el contenido de azufre también se ha observado en el análisis de fracciones pesadas de petróleo.(L. Zhang et al., 2014)

Aunque no es posible establecer una correlación estrictamente lineal, si es posible apreciar una tendencia donde el azufre calculado por FT-ICR MS sigue un comportamiento similar al presentado por el análisis convencional como se muestra en la Figura 34, tendencia que no se observa al relacionar con sólo la clase azufrada más abundante, S_1 (Figura 35), para la cual si se han obtenido correlaciones lineales en estudios de gasóleos de vacío (Gómez-Escudero et al.,

2015), evidenciando la importancia de tener en cuenta otras clases de compuestos para muestras de mayor complejidad y variedad composicional como lo son los fondos de vacío.

Tabla 11.

% Azufre obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.

<i>Muestra</i>	<i>% Azufre (FT-ICR MS)</i>	<i>% Azufre (Convencional)</i>
FV Pal	2.30	1.85
Pal 1	2.05	1.45
Pal 2	2.26	1.52
Pal 3	2.28	1.64
Pal 4	2.34	1.68
Pal 5	2.49	2.52
FV Rub	2.39	2.12
Rub 1	1.93	1.18
Rub 2	2.01	1.19
Rub 3	2.21	1.31
Rub 4	2.60	1.46
Rub 5	3.62	2.37

Figura 34.

Comportamiento del contenido de azufre obtenido por FT-ICR MS y la analítica convencional para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).

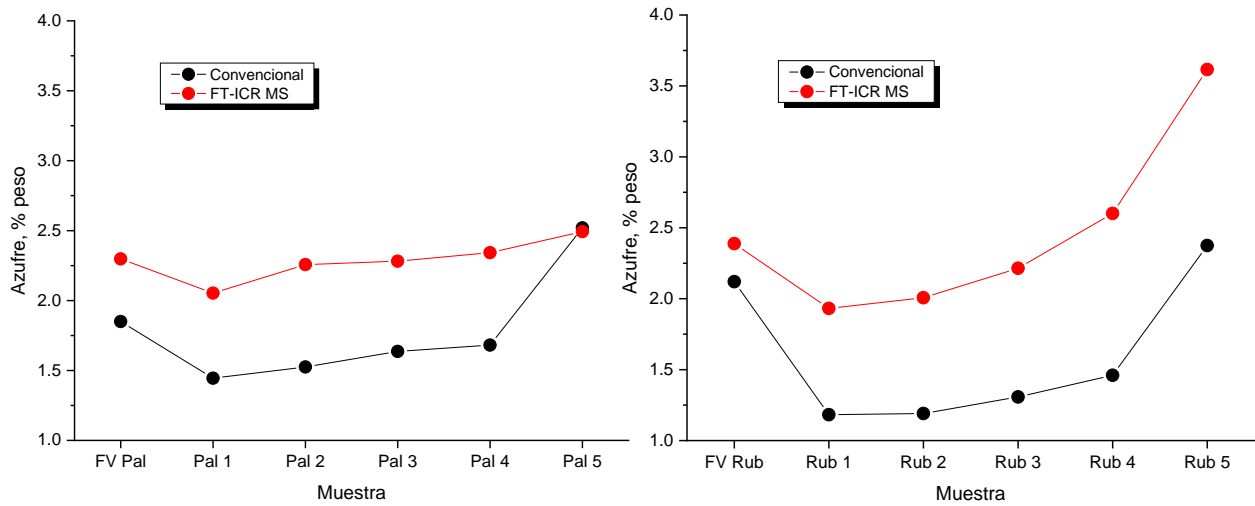
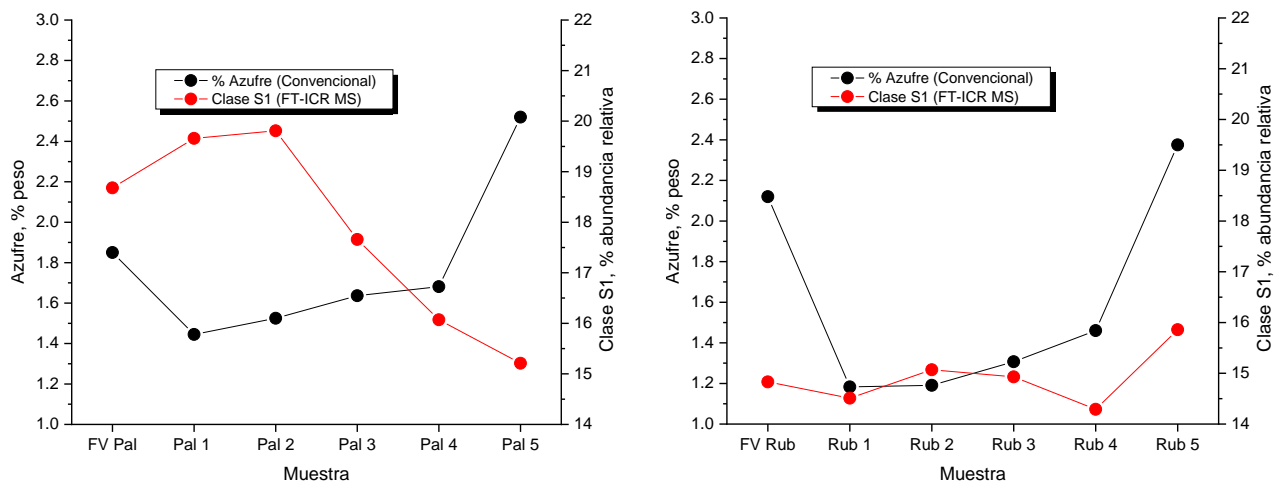


Figura 35.

Comportamiento de la clase S₁ por FT-ICR MS y el % azufre por la analítica convencional para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).



El nitrógeno total por FT-ICR se estimó a partir de las fórmulas moleculares con contenido de nitrógeno obtenidas por APPI(+), debido a la detección de dichos compuestos nitrogenados sin discriminación por su polaridad. Dado a que se tienen como referencia los valores de nitrógeno por norma ASTM sólo para dos fondos de vacío (Tabla 9), se calculó adicionalmente el nitrógeno por FT-ICR correspondiente a cada fondo de vacío según la contribución de nitrógeno total de cada fracción basada en su rendimiento. De esta manera se obtuvo un valor de % de nitrógeno basado en las abundancias FT-ICR directamente de los fondos y otro valor obtenido a partir de sus fracciones SFEF, como se muestra en la Tabla 12. Un valor relativo a partir del cálculo de $N_{\text{pal}}/N_{\text{Rub}}$ se realizó para comparar tendencias entre lo obtenido por FT-ICR y la analítica convencional.

Tabla 12.

% Nitrógeno obtenido mediante FT-ICR MS y la analítica convencional.

	% N (ASTM) $N_{\text{Pal}}/N_{\text{Rub}}$		% N (FT-ICR) $N_{\text{Pal}}/N_{\text{Rub}}$		% N (FT-ICR SFEF) $N_{\text{Pal}}/N_{\text{Rub}}$	
FV Pal	0.905		0.409		0.469	
FV Rub	0.709	1.28	0.242	1.69	0.372	1.26

Se puede apreciar que los valores obtenidos por FT-ICR son menores a los obtenidos por la analítica convencional, evidenciando una baja eficiencia de ionización de los compuestos nitrogenados en relación con los demás compuestos presentes en los fondos. Un comportamiento similar también fue observado en el %N de fracciones pesadas del petróleo comparando APPI FT-

ICR MS con el análisis elemental convencional.(Y. Zhang et al., 2014). Sin embargo, se conserva la tendencia de un mayor contenido de nitrógeno en el fondo de vacío Palagua comparado con Rubiales. Esta tendencia se puede evidenciar mejor en los valores obtenidos para la relación N_{Pal}/N_{Rub} . Para el caso del contenido de nitrógeno calculado a partir de las fracciones SFEF se observa un mayor valor de dicho contenido comparado con lo obtenido para el fondo de vacío sin fraccionar, donde el análisis de fracciones de menor complejidad permite llegar a detectar especies que en el fondo de vacío completo no son posibles, notándose además una relación N_{Pal}/N_{Rub} muy cercana a la proporcionada por la analítica convencional.

De los análisis anteriores se puede establecer que, aunque no existe una relación estrictamente lineal entre lo obtenido por FT-ICR MS y la analítica convencional, si existen tendencias que correlacionan de manera positiva los resultados obtenidos. Es conocido que los análisis de espectrometría de masas sin el empleo de patrones no la permite ser una técnica cuantitativa, y para el caso de muestras complejas como el petróleo que contienen miles de compuestos desconocidos llega a ser improbable el uso de patrones que puedan representar dichas muestras.

Si bien en la literatura se han reportado correlaciones lineales entre los datos FT-ICR y la analítica convencional en gasóleos de vacío (Gómez-Escudero et al., 2015), estas son fracciones caracterizadas por la presencia de compuestos de baja complejidad, en su mayoría, monoheteroatómicos y de baja condensación; en el caso de los fondos de vacío del presente estudio, corresponden a las fracciones que concentran los compuestos más complejos de una

muestra de petróleo, por lo que aún una técnica de ultra alta resolución como FT-ICR MS presenta limitaciones en la caracterización de este tipo de muestras.

A pesar de esto y como se demostró anteriormente, los resultados obtenidos por FT-ICR para fondos de vacío si exhiben una tendencia correlacionada positivamente con lo obtenido por la analítica convencional, lo cual muestra que si existe un potencial de esta técnica para su empleo en análisis semicuantitativos, los cuales se podrían llegar a establecer en estudios futuros a partir de un mayor número muestras de fondos de vacío y el desarrollo de modelos de predicción usando quimiometría, la cual ha demostrado en conjunto con otras técnicas no convencionales como la espectroscopía infrarroja, su empleo en la predicción de propiedades fisicoquímicas de fondos de vacío. (Jorge A Orrego-Ruiz et al., 2014)(León et al., 2016). Palacio Lozano y colaboradores estudiaron el empleo de algoritmos genéticos con datos FT-ICR en la construcción de modelos de predicción de la gravedad API y el residuo de carbón Conradson (CCR) con muestras de crudos y sus fondos de vacío. (Palacio Lozano et al., 2017)

3.3.2 Parámetros moleculares promedio

En la Tabla 13 se muestra los parámetros moleculares obtenidos a partir de los análisis RMN de los fondos de vacío y en la Tabla 14 los parámetros obtenidos a partir de los análisis IR de los fondos de vacío y sus fracciones SFEEF.

Tabla 13.*Parámetros moleculares promedio obtenidos a partir de RMN.*

	H/C	C_{al}	C_{ar}	R_a	fa	φ	n
FV Pal	1.37	34.19	16.77	4.03	0.32	0.43	9.68
FV Rub	1.25	30.34	20.97	6.35	0.40	0.51	10.01

Nota: H/C: relación carbono/hidrógeno, C_{al}: carbonos alquílicos, C_{ar}: carbonos aromáticos, R_a: número de anillos aromáticos, fa: factor de aromaticidad, φ: índice de condensación, n: longitud de cadenas alquílicas.

Tabla 14.*Parámetros moleculares promedio obtenidos a partir de IR.*

	fa	AC	LACAR	ACL
FV Pal	0.22	1.28	0.13	1.53
Pal 1	0.15	1.16	0.13	1.45
Pal 2	0.18	1.23	0.14	1.54
Pal 3	0.18	1.23	0.14	1.58
Pal 4	0.20	1.23	0.13	1.59
Pal 5	0.37	1.35	0.10	1.54
FV Rub	0.28	1.29	0.12	1.61
Rub 1	0.15	1.17	0.15	1.55
Rub 2	0.15	1.17	0.14	1.56
Rub 3	0.18	1.19	0.13	1.59

Rub 4	0.23	1.16	0.12	1.62
Rub 5	0.53	1.36	0.12	1.62

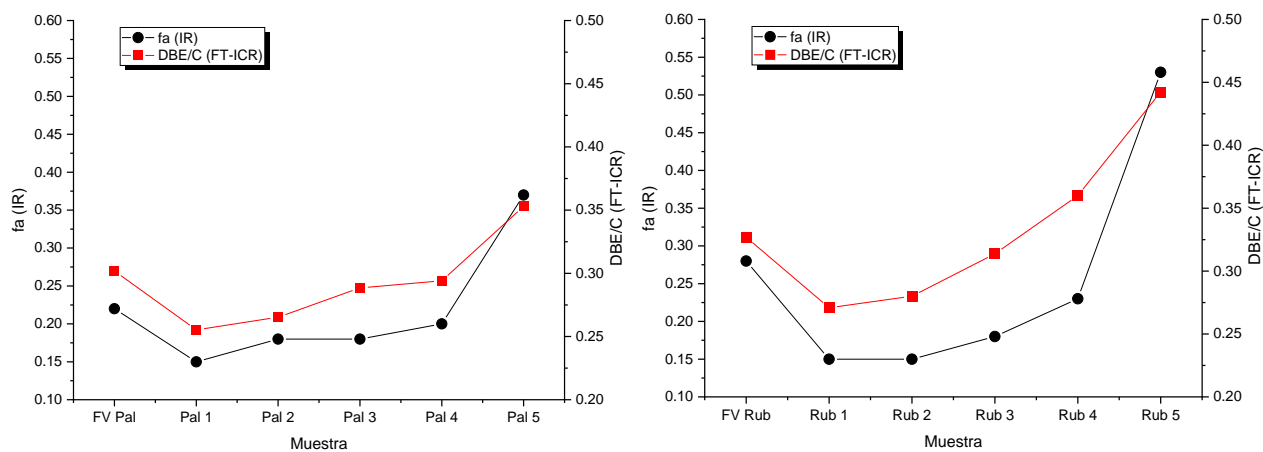
Nota: fa: factor de aromaticidad, AC: condensación aromática, LACAR: cadenas alifáticas largas asociadas a anillos aromáticos, ACL: longitud de cadenas alifáticas.

Es posible apreciar que el factor de aromaticidad (fa) y número de anillos aromáticos (R_a) obtenido por RMN, indican una mayor aromaticidad en el fondo de vacío Rubiales comparado con Palagua, además, se presenta un mayor índice de condensación (ϕ) de dichas estructuras aromáticas en Rubiales, por otro lado, los sistemas alifáticos (n) presentes son similares en ambos fondos.

Un compartimiento similar fue posible de obtener a partir de los parámetros calculados por IR, donde además de presentarse un mayor factor de aromaticidad para el fondo de vacío Rubiales, la posibilidad del análisis de las fracciones SFEF, permite observar una marcada diferencia de aromaticidad del residuo de ambos fondos con las demás fracciones, siendo Rub 5 el que presenta una mayor aromaticidad (fa) y condensación (AC) comparado con Pal 5. En la Figura 36 se muestra que existe una correlación entre el factor de aromaticidad obtenido por infrarrojo con el valor de DBE/#C medio para los fondos de vacío y sus fracciones SFEF. Para el caso del parámetro de cadenas alquílicas unidas a anillos aromáticos (LACAR), no presentan una diferencia notoria entre las diferentes fracciones, solo para el caso de los residuos se presenta una disminución de dicho parámetro. En el caso de la longitud de cadena alquílica promedio (ACL) el fondo de vacío Rubiales y sus fracciones SFEF presentan un mayor valor de este parámetro comparado con Palagua.

Figura 36.

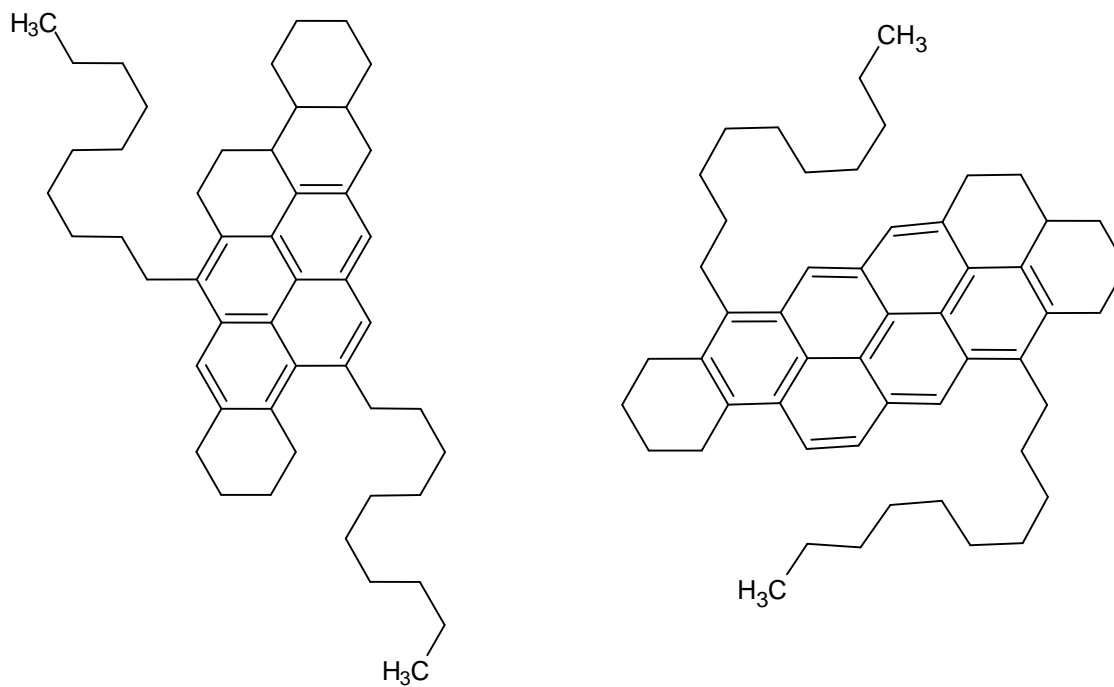
Comportamiento de DBE/#C medio obtenido por FT-ICR MS y el factor de aromaticidad por infrarrojo para los fondos de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).



Teniendo en cuenta los parámetros moleculares promedio mencionados anteriormente, es posible proponer una molécula representativa para cada fondo de vacío, las cuales son mostradas en la Figura 37. En el caso de Palagua se parte de un número de anillos aromáticos de 4, los cuales se arreglan de manera que el número C_{ar} sea cercano a 16; para cumplir con los 34 carbonos alifáticos, dos cadenas de 10 carbonos fueron adicionadas y estructuras cíclicas con los 14 carbonos alquílicos restantes con el fin de tener un valor H/C cercano a 1.37. Ahora bien, en el caso de Rubiales se busca una molécula con 8 anillos aromáticos arreglados para obtener un número de C_{ar} cercano a 21 y un sistema alquílico de 30 carbonos con una relación H/C cercana a 1.25, siendo esta menor a Palagua. Para estas moléculas el valor de f_a se calculó como el cociente de los carbonos aromáticos entre los carbonos totales y ϕ como el cociente de la suma de carbonos aromáticos cata-condensados y peri-condensados entre los carbonos aromáticos totales. En la Tabla 15 se muestran los parámetros moleculares para las moléculas propuestas.

Tabla 15.*Parámetros moleculares de las moléculas propuestas.*

	Fórmula	DBE	H/C	C_{al}	C_{ar}	R_a	fa	φ	n
FV Pal	C ₅₀ H ₇₀	16	1.40	34	16	4	0.32	0.38	10
FV Rub	C ₅₂ H ₆₆	20	1.27	30	22	6	0.42	0.45	10

Figura 37.*Representación molecular promedio del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).*

Si se comparan los parámetros de la Tabla 15 con los parámetros obtenidos por RMN (Tabla 13) se puede apreciar que a partir del número de anillos aromáticos, carbonos aromáticos y carbonos en sistemas alquílicos, fue posible obtener moléculas con parámetros moleculares cercanos a los reportados por RMN, cabe resaltar que dichos parámetros es un promedio de los miles de compuestos presentes, por lo que las moléculas aquí propuestas son solo una aproximación que cumplen con las características encontradas para los fondos, donde la molécula para el fondo de vacío Rubiales presenta un factor de aromaticidad e índice de condensación mayor al fondo de vacío Palagua.

Aunque las moléculas propuestas se realizaron para hidrocarburos sin heteroátomos, moléculas similares podrían ser propuestas con la presencia de nitrógeno, azufre y/o oxígeno, dado que dichos parámetros promedio no discriminan entre clases de compuestos. Por su lado, FT-ICR MS permite determinar características que diferencian las distintas clases de compuestos presentes en los fondos como se evidenció en el capítulo anterior. En la Tabla 16 se registran parámetros moleculares obtenidos por FT-ICR mencionados en el capítulo anterior para los fondos de vacío a partir de sus fracciones SFEF de la clase sin heteroátomos (HC) y la clase con azufre (S_1), la cual se escoge dado que el azufre es el heteroátomo de mayor contenido en las muestras según el análisis elemental (mayor al 1% en peso), y de las clases heteroatómicas con azufre, S_1 , es la de mayor abundancia en los análisis FT-ICR MS.

Tabla 16.*Parámetros moleculares promedio por FT-ICR MS.*

	HC			S ₁		
	DBE _{medio}	#C _{medio}	H/C _{medio}	DBE _{medio}	#C _{medio}	H/C _{medio}
FV Pal	11	51	1.61	12	48	1.53
FV Rub	14	51	1.49	17	47	1.36

A partir de estos datos es posible proponer las estructuras mostradas en la Figura 38 para los compuestos HC y en la Figura 39 para los compuestos S₁.

Figura 38.

Representación molecular promedio de la clase HC del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).

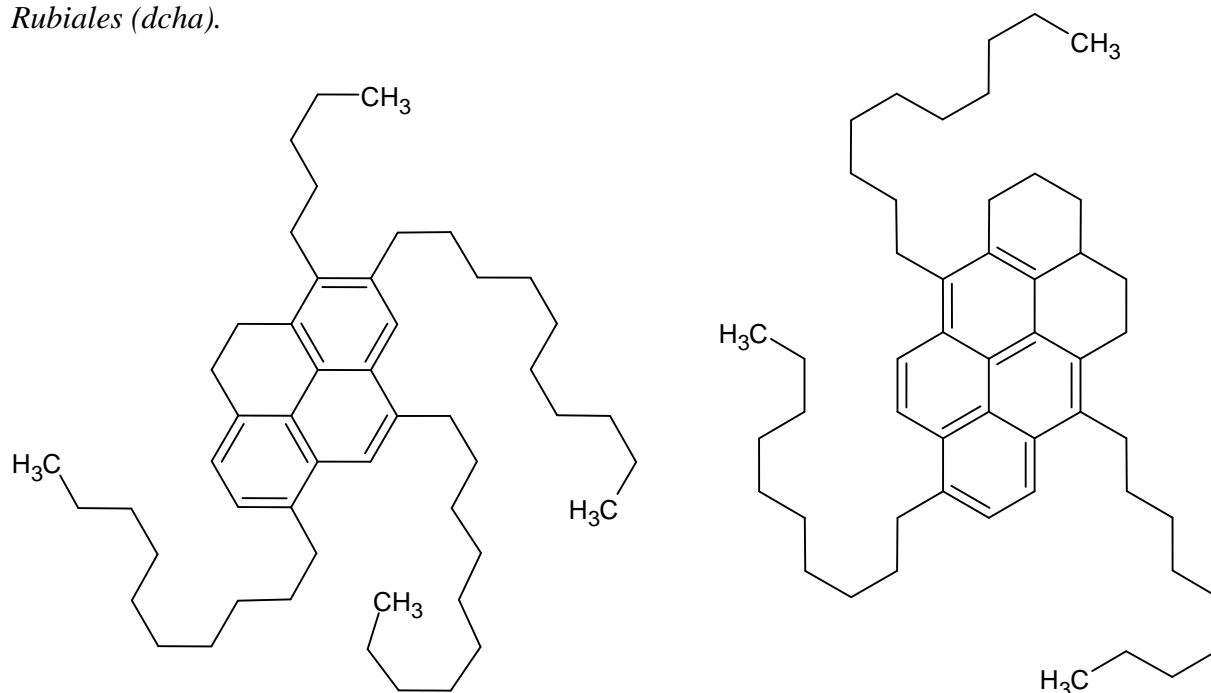
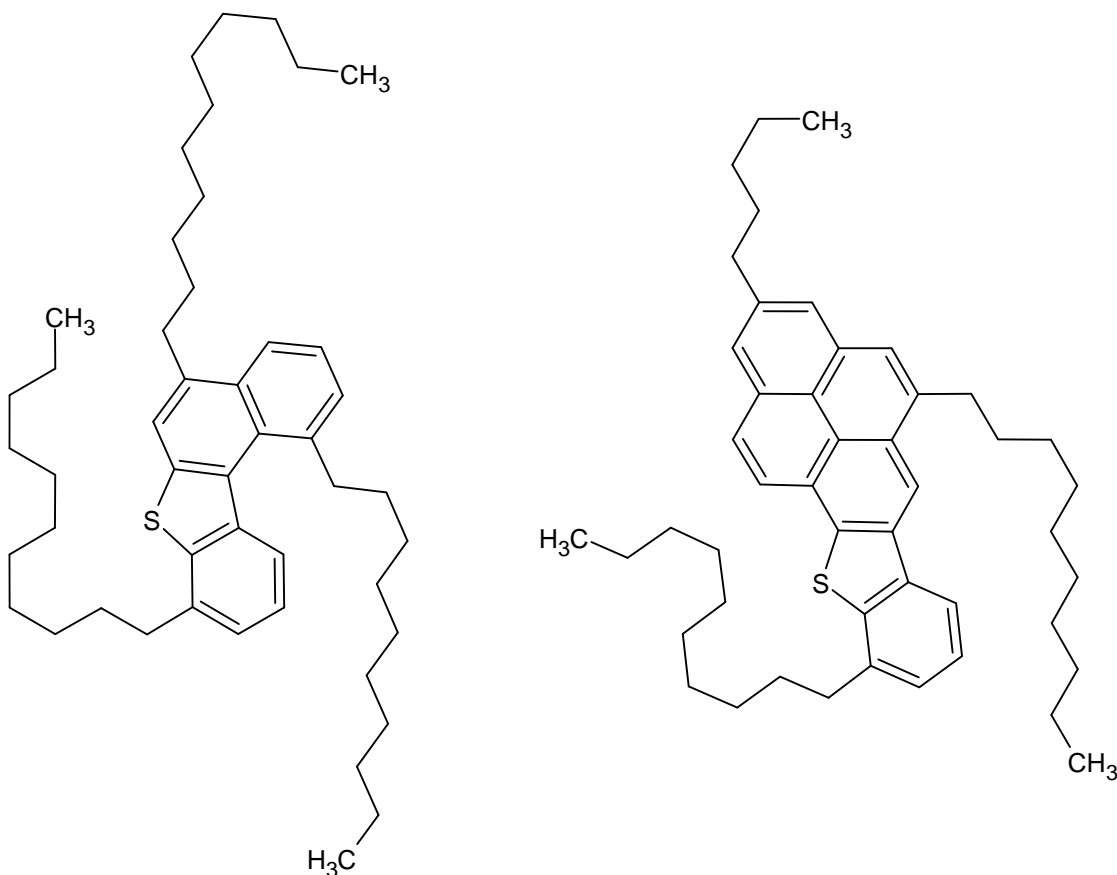


Figura 39.

Representación molecular promedio de la clase S₁ del fondo de vacío Palagua (izq) y Rubiales (dcha).



Si se comparan las moléculas propuestas por FT-ICR MS con las obtenidas con la analítica complementaria en la Figura 37, es posible observar que el grado de aromaticidad de estas últimas es similar al obtenido para los compuestos de la clase S₁ por FT-ICR MS mientras los hidrocarburos sin heteroátomos (HC) presentan un menor grado de aromaticidad que no se representa muy adecuadamente por la analítica complementaria. Esto evidencia que cada una de las clases de compuestos presentes en los fondos de vacío poseen características diferentes en su

grado de aromaticidad y condensación, siendo esto un nivel de detalle que se desaprovecha en el cálculo de parámetros estructurales promedio en muestras de alta complejidad.

La combinación de la información espectroscópica obtenida por FT-ICR MS y RMN ha mostrado ser útil en la obtención de moléculas modelo que puedan ser usadas en la predicción de propiedades fisicoquímicas de muestras de petróleo y su comportamiento en tratamientos de refinación.(L. Zhang et al., 2014) (Hou et al., 2016) Ramirez y colaboradores mostraron una representación con 150 moléculas modelo para fondos de vacío colombianos a partir de información FT-ICR MS, RMN y analítica convencional mediante métodos estadísticos de simulación en reconstrucción molecular.(Ramírez et al., 2017)

3.4 Conclusiones

La información composicional obtenida por FT-ICR MS para los fondos de vacío presentan correlaciones positivas con las tendencias de las propiedades fisicoquímicas de la analítica convencional, tales como la relación H/C, residuo de carbono y contenido de azufre.

Los parámetros moleculares promedio calculados por espectroscopia infrarrojo y RMN mostraron un mayor grado de aromaticidad y condensación en las estructuras presentes en el fondo de vacío Rubiales comparado con Palagua.

Los parámetros moleculares obtenidos por FT-ICR MS se complementan con los obtenidos por infrarrojo y RMN con lo cual fue posible proponer estructuras representativas de los fondos de vacío estudiados.

La espectrometría de masas FT-ICR hace posible conocer características estructurales que diferencian las variadas clases heteroatómicas presentes en los fondos de vacío, las cuales los parámetros moleculares promedio que se obtienen por RMN no permiten discriminar.

Los análisis FT-ICR MS y técnicas analíticas complementarias como RMN muestran el potencial de ser usados como información estructural base en la reconstrucción molecular de muestras de alta complejidad como las fracciones pesadas del petróleo.

4. Segmentación de espectros FT-ICR MS en el análisis de mezclas complejas

4.1 Introducción

La espectrometría de masas FT-ICR se ha convertido en la técnica de elección para lograr avances significativos en el análisis de muestras de alta complejidad permitiendo la identificación detallada de sus composiciones moleculares. La caracterización de muestras de petróleo requiere de mediciones de ultra alta resolución y exactitud de masa para lograr una adecuada asignación de las señales obtenidas. (Chang Samuel Hsu, 2012) La habilidad de FT-ICR MS para resolver los miles de compuestos presentes en fracciones pesadas del petróleo con poco o ningún tratamiento especial previo a la muestra y una exactitud de masa de sub-ppm en la asignación molecular, ya ha sido demostrado ampliamente.(Chang S. Hsu et al., 2011) Los instrumentos FT-ICR actualmente usados fácilmente alcanzan resoluciones por encima de 400000 para un m/z 400 en la adquisición de espectros de masas en muestras de petróleo, lo que permite resolver dos picos separados en 3.4 mDa y corresponden a la diferencia de masa entre C_3 y SH_4 . (E. Cho et al., 2017)

Aunque FT-ICR MS es una técnica apropiada para el análisis de muestras complejas de petróleo, existen varios desafíos experimentales que influyen en el poder de resolución, exactitud de masa, rango dinámico y el número máximo de picos que puedan ser detectados. Como ya se mencionó en la sección 2.1.6.3, el poder de resolución de un equipo FT-ICR MS es inversamente proporcional al incremento de m/z , lo que directamente afectará la exactitud de masa con la cual se realiza la asignación de las señales. Otro factor importante es la cantidad de iones que son

atrapados en la celda ICR con el fin de minimizar las repulsiones Coulombicas entre los iones, también llamadas efectos de espacio-carga, que pueden afectar considerablemente la calidad del espectro, generando coalescencia de picos, disminución de la resolución, distorsión en la forma de los picos, corrimientos de las frecuencias y hasta la ausencia de señal espectral. (Aizikov et al., 2009)(Nikolaev et al., 2013)

Los parámetros experimentales comúnmente empleados para evitar los efectos de espacio-carga, son la disminución de la concentración de la muestra, así como también el flujo de inyección, y la disminución del tiempo de acumulación de los iones antes de ingresar a la celda ICR.

Logrando la obtención de la señal sin efectos de espacio-carga considerables, es posible aumentar la resolución con el tiempo de adquisición de la señal, los cuales son directamente proporcionales, este tiempo se puede variar con cambios en el tamaño de los datos obtenidos y el rango de frecuencias analizado. (Qi & O'Connor, 2014) Un tratamiento de los datos que ha demostrado aumentar la resolución espectral, es el cambio de fase a modo de absorción, en lugar del tradicional modo magnitud, con el cual se han podido alcanzar resoluciones mayores a 1.000.000 incluso a valores de m/z cercanos a 2000. (Shaw et al., 2016)(Donald F. Smith et al., 2018)

Un espectrómetro de masas FT-ICR requiere en promedio de 100 iones por valor de m/z para obtener una señal estable, sin embargo dicha necesidad llega a ser un problema por el límite de iones que puede almacenar una celda ICR, la cual puede atrapar alrededor de 10^6 a 10^7 iones para evitar los efectos de espacio carga, llegando a coartar el rango dinámico de los análisis, esto es, que aquellas especies de baja abundancia no llegan ser detectadas por el límite del total de iones que pueden ingresar a la celda.(Adamson & Hakansson, 2007)

Para dar solución a este inconveniente se ha reportado un método de análisis llamado en inglés *stitching*, el cual consiste en obtener un espectro completo a partir de la unión de varios espectros de ventana reducida, lo cual se logra instrumentalmente con el cuadrupolo como filtro de masas que poseen los equipos FT-ICR MS para seleccionar un rango de masas deseado, este método fue propuesto inicialmente para elucidar una mezcla de metabolitos y se usó más tarde en metabolómica y lipidómica. (Southam et al., 2007)(Southam et al., 2017) Gaspar y Schrader aplicaron este método para muestras de petróleo y demostraron que es posible obtener una mayor cantidad de picos comparado con la adquisición de un solo espectro que cubra todo el rango de masas (llamado en inglés *broadband*), sin embargo, el espectro obtenido de la unión de los espectros individuales no conservaba coherencia en términos de abundancia con el espectro *broadband*. (Gaspar & Schrader, 2012) Posteriormente Krajewski y colaboradores usaron el método *stitching* para la identificación de los componentes de un muestra de asfalto volcánica con la identificación de 126.264 fórmulas moleculares distintas llegando a una resolución de 1.800.000 en 400 m/z, sin embargo para 1100 m/z la resolución disminuyó a 200.000 por lo que la asignación en altos m/z no fue confiable.(Krajewski et al., 2017)

Según lo descrito anteriormente, han sido varios los estudios que se han realizado con el objetivo de optimizar el rendimiento de la espectrometría de masas FT-ICR en el análisis de muestras complejas y desafiantes aún para una técnica de ultra alta resolución. Además, se ha demostrado que es posible obtener una caracterización más completa del petróleo pesado con una separación o fraccionamiento previo de las muestras.(Klein, Angström, et al., 2006) Pero debido a la baja volatilidad de los componentes de las fracciones pesadas de petróleo, no son aptos para su separación por técnicas de cromatografía de gases (GC) o líquida (LC), ya que sus componentes

de alto peso molecular y polares llegan a adsorberse irreversiblemente en las columnas de GC y LC, conllevando a una elución incompleta de los analitos.(Herod et al., 2012)(Bissada et al., 2016)

Para este tipo de muestras los métodos de fraccionamiento como la extracción con fluido supercrítico (por solubilidad) y la destilación molecular (por punto de ebullición) son una alternativa de mayor utilidad analítica.(Rudzinski & Aminabhavi, 2000)(Rocha et al., 2013) Sin embargo, las muestras residuo de dichos fraccionamientos suelen contener una amplia variabilidad de compuestos altamente complejos que no resultan ser fácilmente analizados por FT-ICR.(L. Zhang et al., 2012)

En este capítulo se emplea una metodología modificada de análisis basada en los avances mencionados anteriormente, alcanzando una resolución aproximada de 3.000.000 constante en un amplio rango de masas logrando una asignación con bajos errores en la exactitud de masa. Este método de *stitching* modificado consiste en un aumento de la FID a medida que se incrementa la ventana del rango de masas, cambio de fase de los espectros a modo absorción y el empleo de un algoritmo que facilita la unión de los espectros corrigiendo las diferencias de intensidades en los bordes de los segmentos para una adecuada superposición. Para el desarrollo de la metodología se empleó una fracción liviana del fondo de vacío Palagua, que fue posteriormente probada en una muestra de residuo de destilación del fondo de vacío Palagua. Este método no sólo es aplicable para este tipo de muestras, sino también para muestras complejas de otra naturaleza que requieran alta resoluciones a altos valores de m/z en un amplio rango de masas evitando la inherente disminución de la resolución que se da a valores altos de m/z .

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Muestras

Para el desarrollo de la metodología de análisis se usó la fracción SFEF obtenida a 265°C y 4.5 MPa del fondo de vacío Palagua, dicha fracción posee un 90% de constituyentes destilables por debajo de 720 °C AET (temperatura atmosférica equivalente), la cual llamaremos en este capítulo como fracción destilable (D-F).

Para probar la metodología desarrollada se usó un residuo de destilación del fondo de vacío Palagua, obtenido en una unidad de destilación de recorrido corto a 687 °C AET, dicho residuo sólo posee un 18% de constituyentes destilables por debajo de 720 °C AET, al cual llamaremos fracción no destilable (ND-F). Dada su alta complejidad ya que dicha fracción no había sido posible de analizar de manera exitosa por FT-ICR MS de manera convencional, se realizó la extracción de la fracción soluble en n-heptano (maltenos), que corresponde al 85% de la muestra, la cual fue realizada por extracción Soxhlet con n-heptano por 12 horas.

En la Tabla 17 se muestra la densidad (ASTM D4052), gravedad API y la composición SARA (ASTM D2007) para el fondo de vacío palagua (FV Pal) y las fracciones empleadas en este capítulo (D-F y ND-F). En la Figura 40 se muestra la curva de destilación obtenida para ambas fracciones por la metodología ASTM 7169. Estos datos fueron proporcionados por el Instituto Colombiano del Petróleo en conjunto con las muestras.

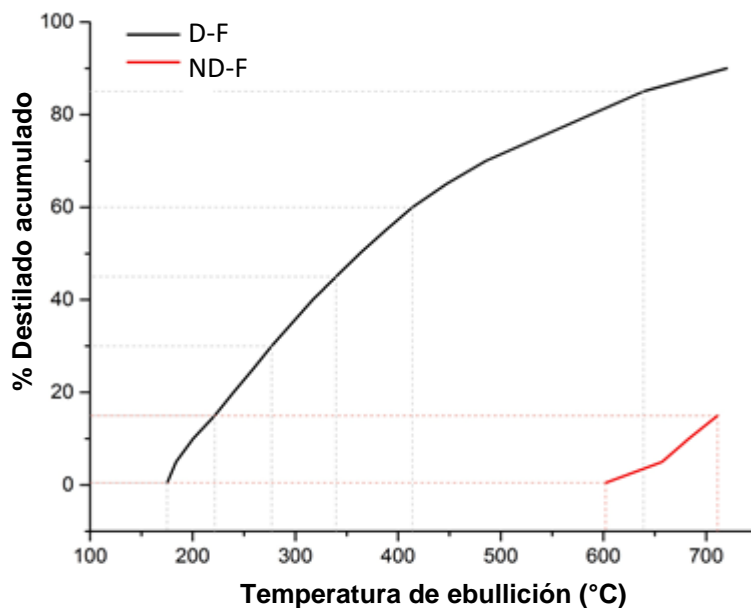
Tabla 17.

Densidad, Gravedad API y composición SARA para el fondo de vacío Palagua (FV Pal) y sus fracciones (D-F y ND-F).

	FV Pal	D-F	ND-F
Densidad	1.02	0.98	1.04
API°	6.5	12.9	4.5
Saturados	12	35	1
Aromáticos	46	51	33
Resinas	37	13	51
Asfaltenos	5	1	15

Figura 40.

Curva de destilación para las fracciones D-F y ND-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

4.2.2 Análisis FT-ICR MS

Las muestras D-F y ND-F fueron diluidas en tolueno grado HPLC a una concentración de 0.05 y 0.04 mg/mL respectivamente. Para la ionización de las muestras se usó una fuente de ionización APPI (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) acoplada a un espectrómetro de masas 12 T FT-ICR solariX (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Las muestras diluidas en tolueno fueron inyectadas directamente a la fuente APPI a un flujo de 500 μ l/h, con una temperatura del vaporizador de 350°C, temperatura de gas de secado (nitrógeno) a 250°C y voltaje del capilar 1200 V. Para la muestra D-F se adquirió un espectro *broadband* con un rango de detección de 250 – 3000 m/z y un tamaño de datos de 4M con una acumulación de 100 adquisiciones.

La adquisición de los espectros por el método *stitching* se realizó cambiando el rango de detección a medida que se aumentaba el rango m/z de cada ventana, manteniendo constantes los parámetros de excitación, esto con el fin de mantener una resolución aproximadamente constante y sin cambios en la intensidad de los picos. La muestra D-F se analizó con 41 ventanas de un ancho de 24 Da, un tamaño de datos 4M y una acumulación de 50 adquisiciones. Para la muestra ND-F fue necesario la adquisición de 65 ventanas del mismo ancho con un tamaño de datos de 8M y una acumulación de 100 adquisiciones. Los parámetros para las diferentes ventanas y la representación gráfica del tiempo de adquisición en función de m/z son mostrados en el Apéndice E.

Los espectros obtenidos fueron procesados usando el software FTMS Processing 2.1.0 con una función de apodización asimétrica para la generación de los espectros en modo absorción. Posteriormente los espectros fueron recalibrados internamente, para el caso del espectro *broadband* se realizó con la serie homóloga de la clase S₁ y DBE 9, para recalibrar las ventanas de

24 Da se usó una lista de compuestos de la clase HC con una diferencia de masa de 2.01565 Da, correspondiente a una diferencia de H₂.

Para obtener el espectro *stitching* de D-F y ND-F se hace necesario unir sus correspondientes ventanas de 24 Da, dichos segmentos presentan superposición en los extremos superiores e inferiores con una atenuación instrumental de la señal en estos bordes, lo cual requiere de una corrección previa a la unión espectral. Obtener el espectro *stitching* manualmente resultaría tedioso por el número de ventanas obtenidas, por lo cual se usó un algoritmo interno desarrollado en la Universidad de Warwick para este fin, llamado *Raphso*, dicho software elimina los picos bordes que resultan atenuados y superpone las ventanas encontrando correspondencia entre los picos al final de una ventana y el inicio de la siguiente, para así obtener el espectro *stitching*.

La asignación de las fórmulas moleculares se realizó usando el software Composer versión 1.5.6 (Sierra Analytics Inc., Modesto, CA, USA). Los parámetros establecidos para la composición elemental fueron C₂₀₀, H₁₀₀₀, N₄, S₃, O₅, V₁, un número máximo de DBE 60, el error máximo de masa para el espectro *broadband* fue de 1 ppm y para los espectros *stitching* de 0.5 ppm.

4.3 Resultados y análisis

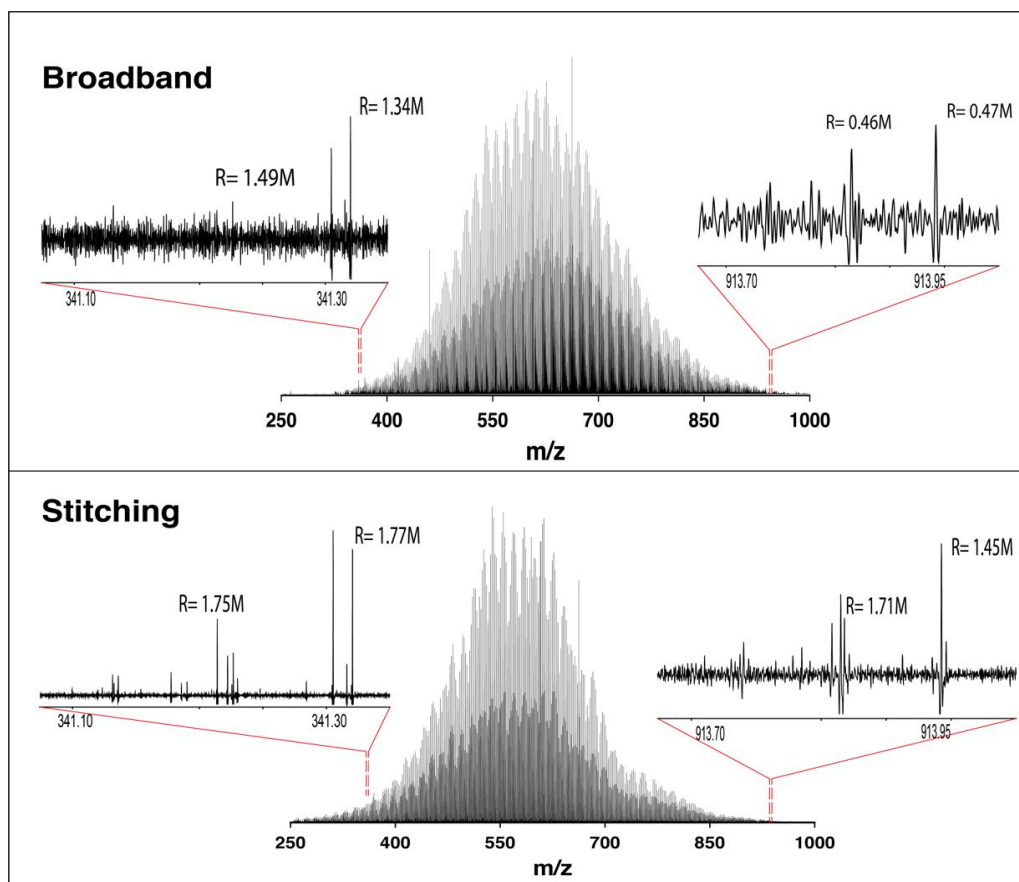
4.3.1 Análisis de la muestra D-F

El desarrollo del método *stitching* usado en el presente estudio fue probado con la fracción D-F, la cual permitió realizar una comparación con su espectro *broadband* para así demostrar las ventajas del espectro *stitching* sobre el análisis convencional. En la Figura 41 se muestra la

distribución de picos obtenida para el espectro *broadband* y *stitching*, evidenciando que la adquisición de todos los espectros de 24 Da a las mismas condiciones, permite obtener un espectro representativo de la muestra analizada, dada su similitud con el espectro *broadband*.

Figura 41.

Espectro APPI(+) FT-ICR MS de la muestra D-F en modo *Broadband* (arriba) y *Stitching* (abajo).

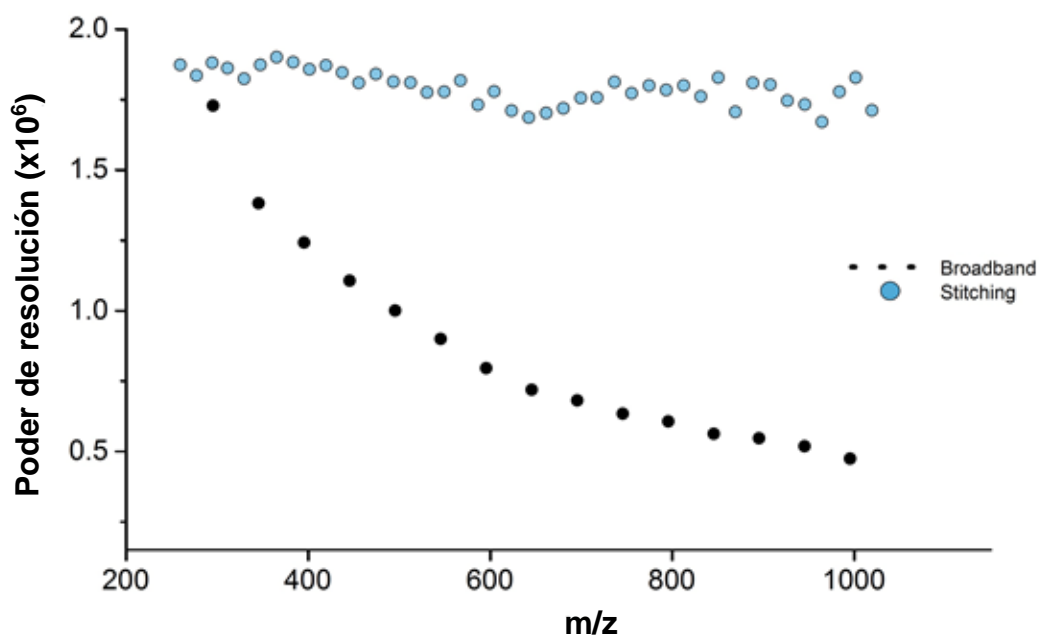


Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Se puede apreciar que para el caso del espectro *broadband*, la distribución muestra una mayor abundancia hacia valores de m/z mayores, lo cual se atribuye a los efectos de espacio-carga que ocurren por la presencia de un mayor número de especies acumuladas, contrario con los espectros segmentados. (Belov et al., 2003) La diferencias a destacar con el método *stitching* es el aumento de la señal/ruido y conservación de la resolución en todo el rango espectral, como se evidencia es los segmentos ampliados a bajos y altos m/z . La resolución promedio calculada para el espectro *stitching* fue de 1.7 M mientras para el espectro *broadband* la resolución disminuyó de 1.4 M a 0.4 M a valores altos de m/z , resultando en un aumento de la resolución de 5.6 veces para el espectro *stitching* como se muestra en la Figura 42. Esta disminución en la resolución que conlleva el aumento de m/z en *broadband*, fue evitado con el aumento de la duración de la FID a medida que se aumentaba el rango m/z de las ventanas aisladas para el espectro *stitching*, por ejemplo, de 2.3 s para un m/z 260 se aumentó hasta 9.6 s para m/z 1002.

Figura 42.

Comparación del poder de resolución promedio obtenido para diferentes segmentos del espectro *Broadband* y *Stitching*.



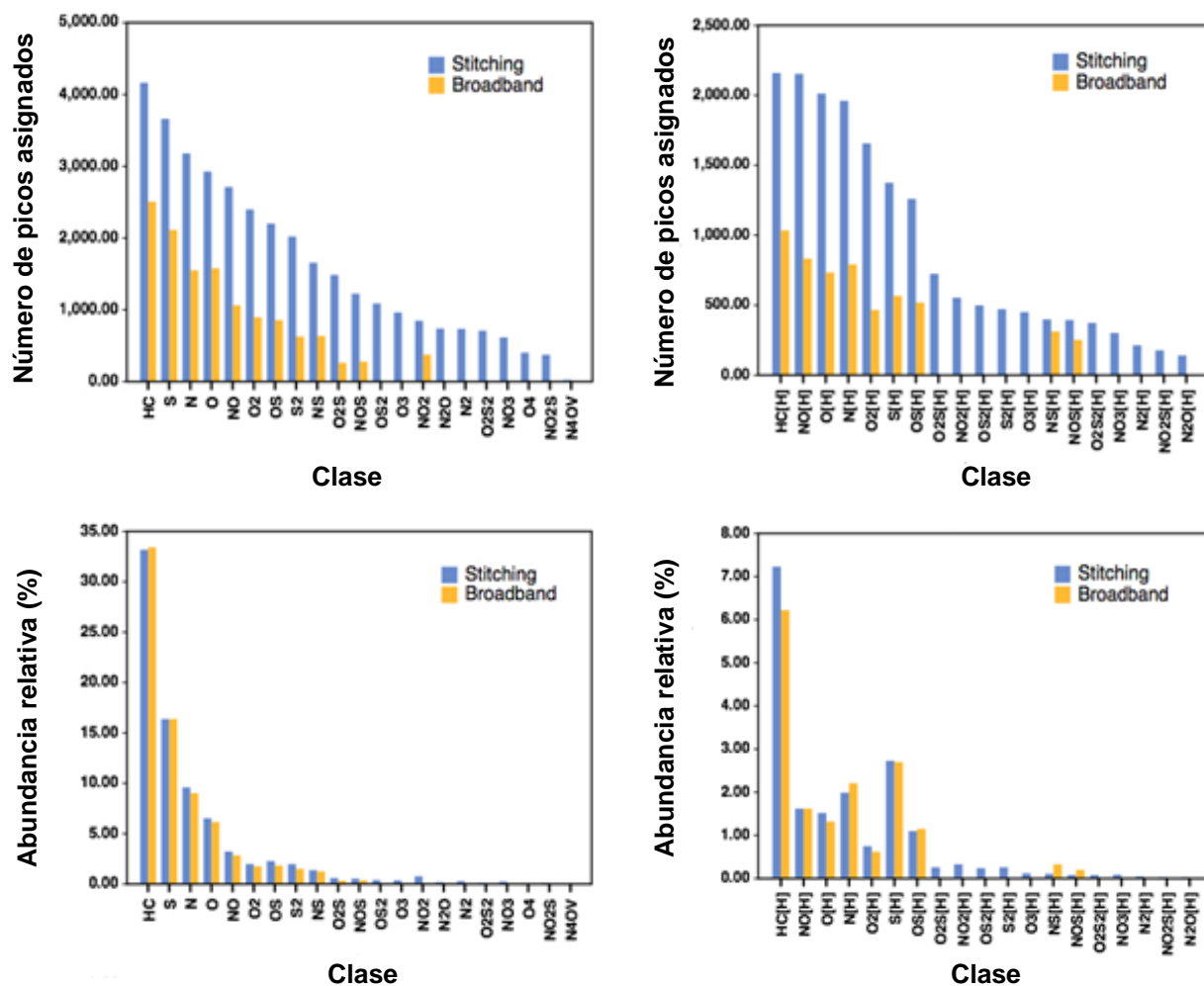
Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Como resultado de la alta resolución obtenida en el espectro *stitching*, un mayor número de picos fueron asignados, alrededor de tres veces más picos comparado con el espectro *broadband*. Los picos asignados están representados en la Figura 43 por contribuciones en clases heteroatómicas, donde las clases acompañadas con [H] denotan especies detectadas en su forma protonada mientras las demás sin dicha etiqueta corresponden a especies radicalarias. Es posible apreciar que el número de picos detectados por *stitching* llega a ser en la mayoría de las clases más del doble que en *broadband*, además de la aparición de nuevas clases no detectadas en *broadband*, sin embargo, al observar la distribución en abundancia, dichas especies nuevas no representan

clases de alta intensidad, por lo que tampoco se observan cambios significativos en abundancia para las clases ya detectadas por *broadband*.

Figura 43.

Distribución de clases según el número de picos asignados (arriba) y su abundancia relativa (abajo) para la muestra D-F.

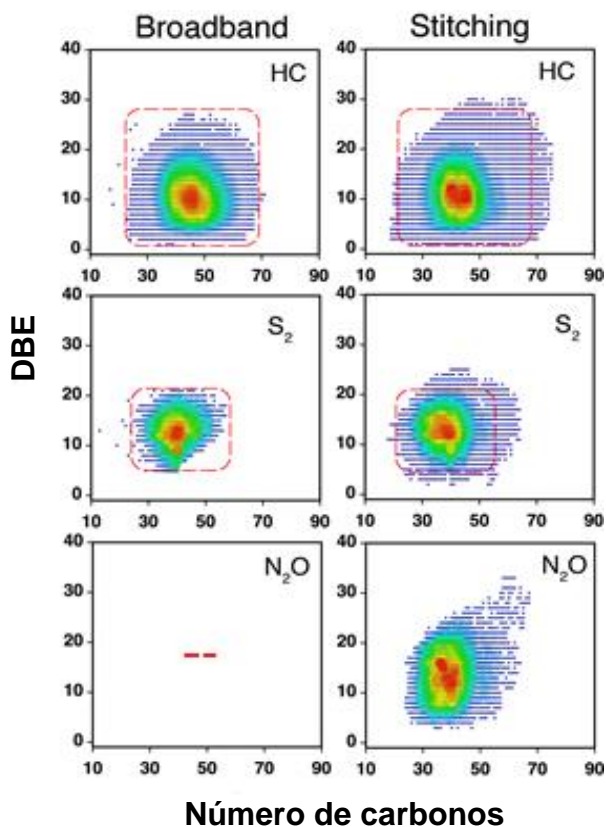


Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

En la Figura 44 se observa que para las clases ya detectadas en modo *broadband*, las asignaciones encontradas por el método *stitching* contribuyen a completar la distribución de DBE vs Número de carbonos hacia los extremos donde hacen parte las especies de menor abundancia. Para el caso de clases nuevas como N_2O , de tan sólo un 0.18 % de abundancia, se puede apreciar la posibilidad que ofrece este nuevo método de obtener una distribución en un rango amplio de DBE y número de carbono con un límite planar definido, que permitiría extraer información de la aromaticidad y condensación de dichas especies.

Figura 44.

Comparación de la distribución de DBE vs número de carbonos para la muestra D-F en *broadband* y *stitching*.

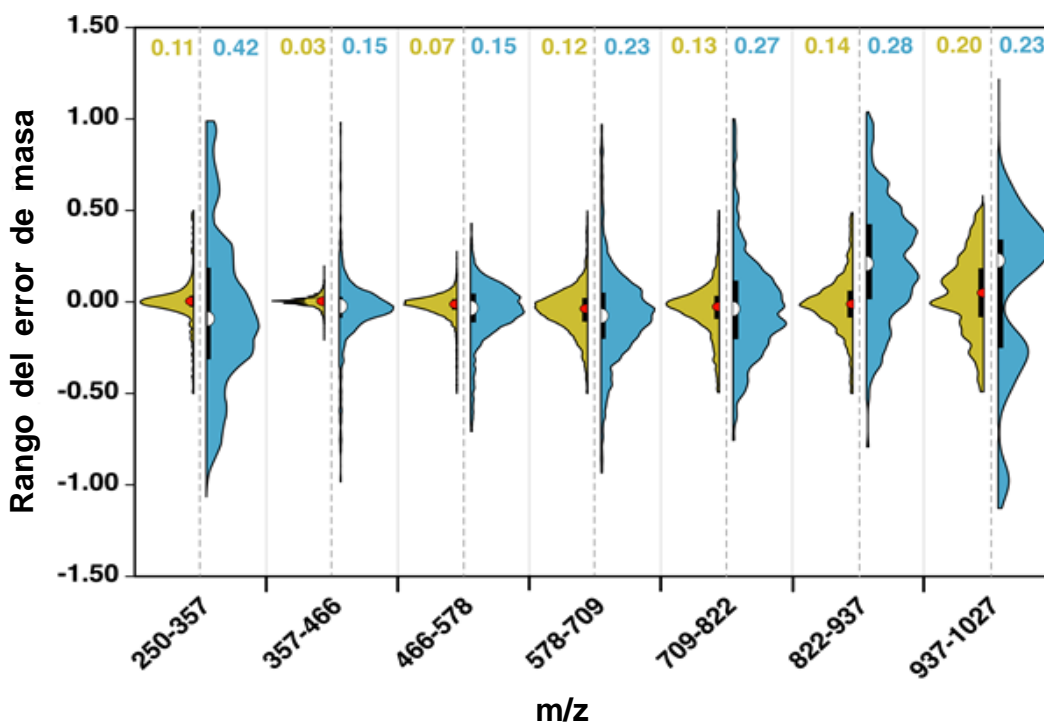


Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

El poder de resolución obtenido para el espectro *stitching* permite, no solo un aumento en la asignación de picos, sino también una alta confiabilidad de dichas asignaciones por los bajos errores de masa. En la Figura 45 se representa las distribuciones de los errores de masa en ppm para diferentes regiones espectrales, tanto para el espectro *stitching* como *broadband*. Los valores numéricos en la parte superior representan la media cuadrática (RMS) de los errores para cada rango de masas.

Figura 45.

Distribuciones de los errores de masa para el espectro broadband (azul) y stitching (verde) de la muestra D-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

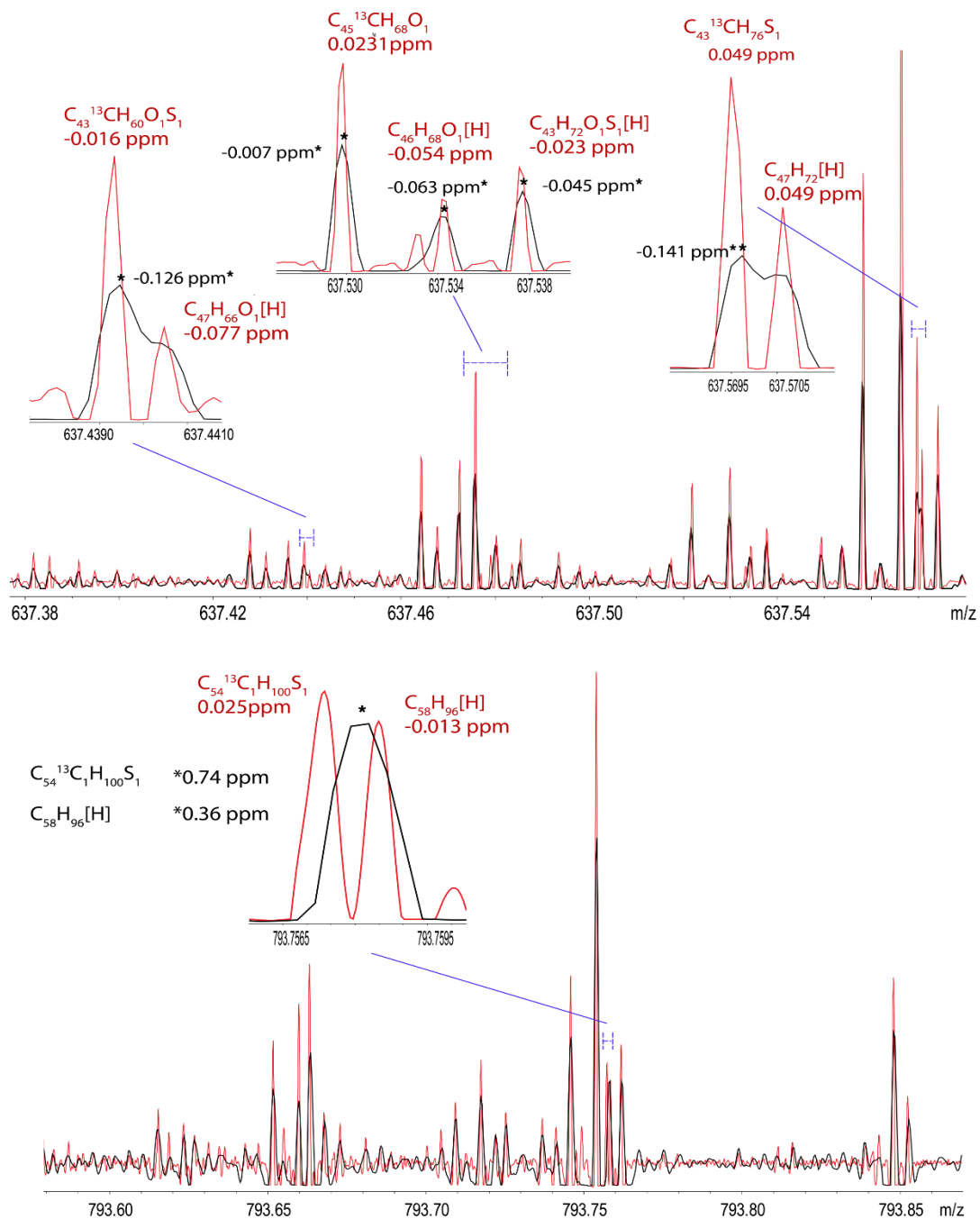
Para el espectro *broadband*, por encima de 822 m/z y por debajo de 357 m/z, se obtiene una amplia dispersión de los errores de masa llegando a valores de ± 1 ppm, en contraste con el espectro *stitching* donde los errores presentan una baja dispersión con valores RMS menores a los 0.20 ppm. Esto demuestra una significativa mejora en la disminución del error de masa el cual disminuye de un promedio general de 0.23 ppm en *broadband* a 0.11 ppm por el método *stitching* donde el 98.7 % de los picos lograron ser asignados con una tolerancia de 0.5 ppm en comparación a un 91.2 % en *broadband* con una tolerancia de 1 ppm.

El aporte de la ultra alta resolución obtenida por el método *stitching* en la exactitud de masa se puede evidenciar directamente en el espectro de masas, como se muestra en la Figura 46, donde se compara en superposición el espectro *broadband* y *stitching* en un acercamiento de 0.2 Da. Se aprecia que para 637 m/z el poder de resolución obtenido en el espectro *broadband* (519.000) no es suficiente para separar los picos con una diferencia de masa de 1.1 mDa correspondiente a C₄ vs ¹³CH₃S, ya en la región de 793 m/z esta diferencia de masa no es posible de observar ya que se da una coalescencia de ambos picos que para el caso del espectro *stitching* se aprecia una separación definida de ambos picos con un error de asignación menor a 0.05 ppm.

Esta mayor resolución y exactitud de masa también permitió una mayor detección de la composición isotópica fina, en la Tabla 18 se registra el número de picos correspondientes a especies isotópicas detectadas por *stitching* en comparación por *broadband*.

Figura 46.

Comparación en las regiones de 637 y 793 m/z de los espectros broadband (negro) y stitching (rojo) para la muestra D-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Tabla 18.

Picos isotópicos detectados por el método stitching y broadband para la muestra D-F.

Isótopo	Stitching	Broadband
Monoisotópico	24,878	10,585
$^{13}\text{C}_1$	15,549	5,238
$^{13}\text{C}_2$	8,572	1,824
$^{13}\text{C}_3$	1,115	219
$^{13}\text{C}_4$	64	-
$^{34}\text{S}_1$	591	348
$^{13}\text{C}_1^{34}\text{S}_1$	420	182
$^{13}\text{C}_2^{34}\text{S}_1$	52	3
$^{18}\text{O}_1$	2	-
$^{15}\text{N}_1$	119	-

Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Basado en los resultados ya expuestos, el método *stitching* empleado en el análisis de la muestra D-F permite la detección de una mayor cantidad de especies con una alta confiabilidad en la asignación de las fórmulas moleculares, apoyado en el alto poder de resolución alcanzado en un amplio rango de masas, por lo que su empleo en muestras de alta complejidad difíciles de analizar por *broadband* resulta como una alternativa para evitar fraccionamientos adicionales o el uso de espectrometría de masas tándem.

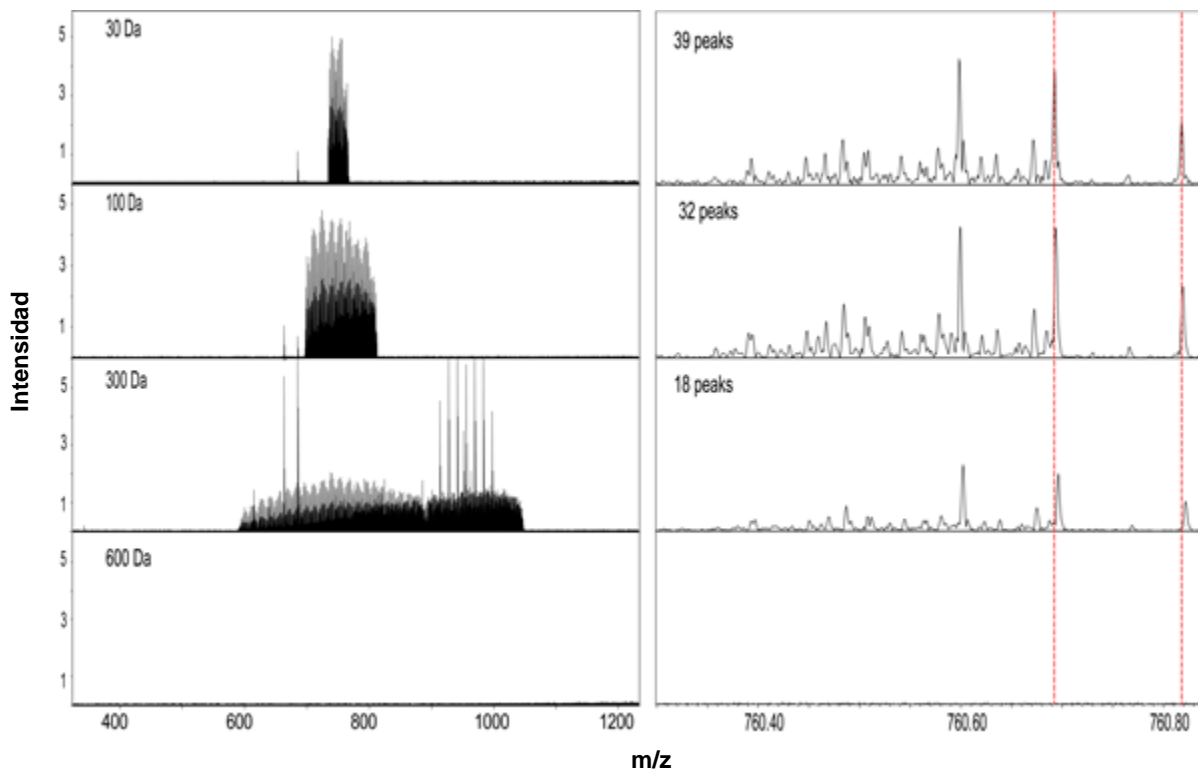
4.3.2 Análisis de la muestra ND-F

Al intentar analizar la muestra ND-F de manera convencional por APPI (+) FT-ICR MS para adquirir su espectro *broadband*, no fue posible obtener una señal estable y medible, a pesar de probar diferentes preparaciones de muestra y modificaciones en los parámetros instrumentales. Con el objetivo de evidenciar que el desafío del análisis de esta muestra no se debe a bajas eficiencias de ionización de sus componentes, sino a un efecto de espacio-carga resultante del sobrellenado de la celda ICR, se realizó un breve experimento de análisis de dicha muestra con la fuente ESI, ya que por ser selectiva para especies polares reduce la cantidad de especies ionizadas y se obtiene un espectro de menor complejidad en comparación con APPI, diferentes espectros con variaciones en el ancho de la ventana para una masa central de 750 m/z son mostrados en la Figura 47. Se puede observar que se obtiene una señal medible para ventanas menores a 300 m/z, donde para una ventana de 600 m/z no se obtiene ninguna señal. En el acercamiento espectral en la parte derecha de la Figura 47, se observa como a medida que incrementa el tamaño de la ventana, los picos empiezan a coalescer y su intensidad disminuye hasta desaparecer.

Este breve experimento demostró que las especies de la muestra ND-F si son ionizables y debido a la cantidad de iones necesarios por pico para generar una señal estable y la alta densidad de picos por masa nominal lo que conllevaban a un sobrellenado de la celda ICR y la pérdida de la señal. Esto evidencia la necesidad del empleo de metodologías de análisis como los espectros por *stitching* en muestras de alta complejidad que no pueden ser analizadas de manera convencional.

Figura 47.

Espectros FT-ICR MS para la muestra ND-F con diferentes anchos de ventana m/z.



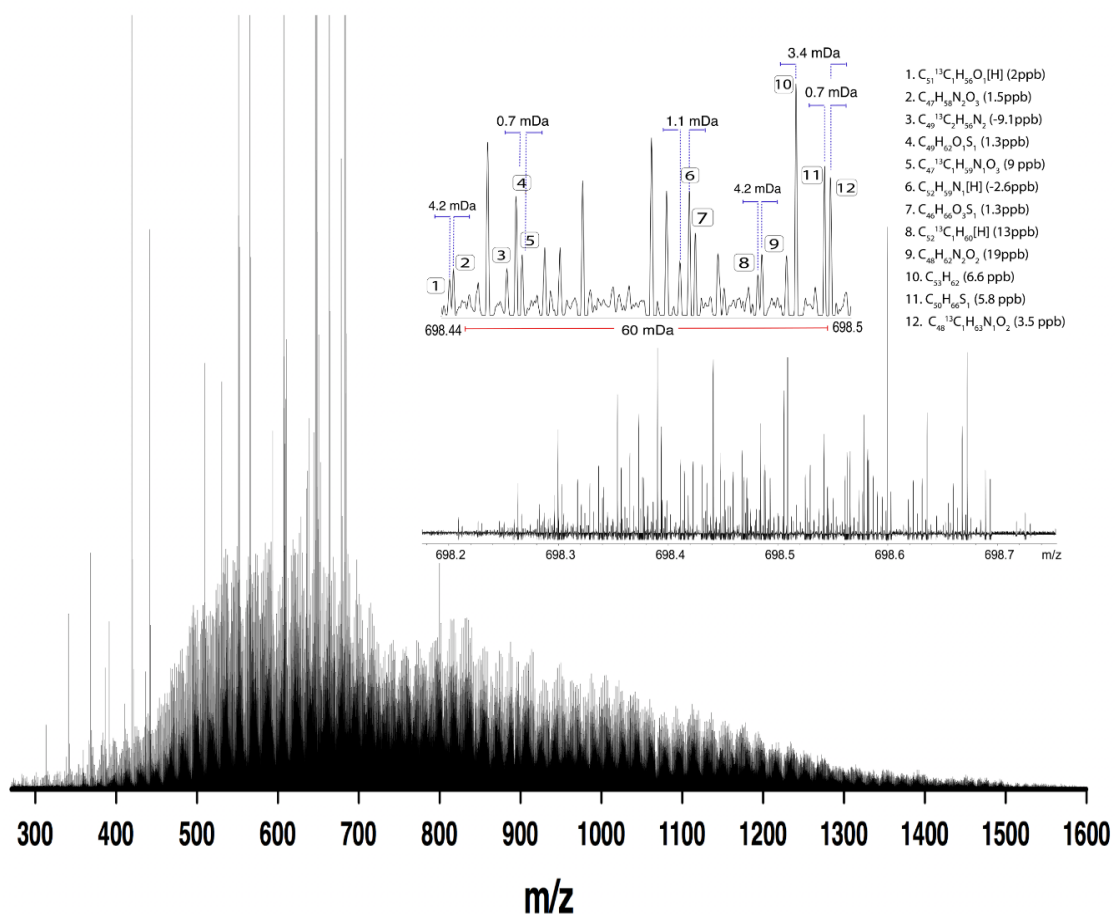
Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

El espectro *stitching* obtenido para la muestra ND-F por APPI (+) FT-ICR MS a partir de la unión de 65 ventanas de 24 Da es mostrado en la Figura 48, el cual tiene un rango de masa de 250 – 1505 m/z con un peso molecular promedio de 890 Da. Aunque se lograron observar picos en valores de masa de hasta 1800 m/z, no se incorporaron en el análisis debido a su baja intensidad y que por su mayor tiempo de adquisición no se consideraron convenientes. Este rango de masas concuerda con la distribución predicha por Boduszynski para fracciones no destilables del petróleo, existiendo compuestos en este tipo de muestras que pueden llegar a masas de hasta 2000 m/z. (Altgelt & Boduszynski, 1994)

Un acercamiento en una ventana de 60 mDa para la masa nominal de 698 m/z, muestra como el poder de resolución permite separar picos con diferencias de masa menores a 1 mDa, incluso se llegan a resolver picos con diferencia de masa menores a la masa del electrón (0.54858 mDa), además con errores de masa del orden de los ppb. En la Figura 49 se puede observar como la complejidad espectral aumenta con el incremento de m/z y la utilidad de conservar una alta resolución en dichas regiones de masas altas.

Figura 48.

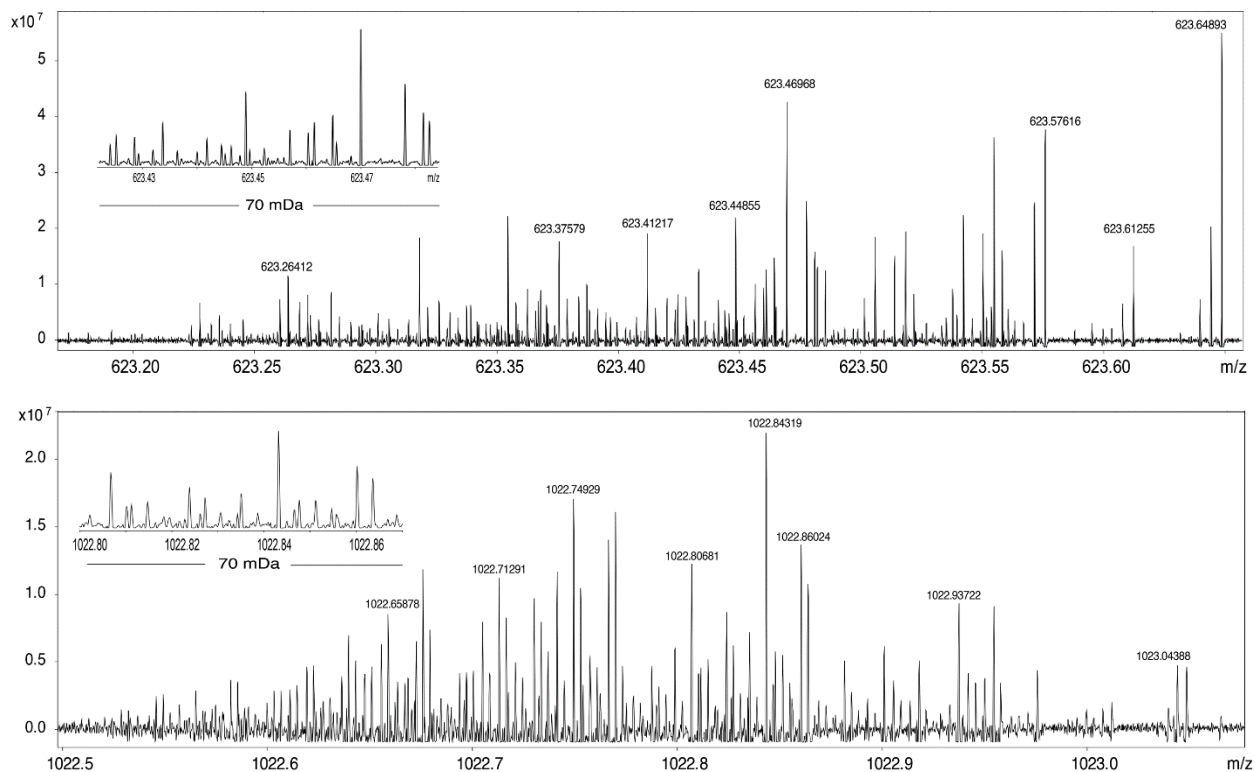
Espectro de masas APPI(+) FT-ICR para la muestra ND-F por el método stitching.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Figura 49.

Acercamiento del espectro de masas de la muestra ND-F en 623 y 1022 m/z.



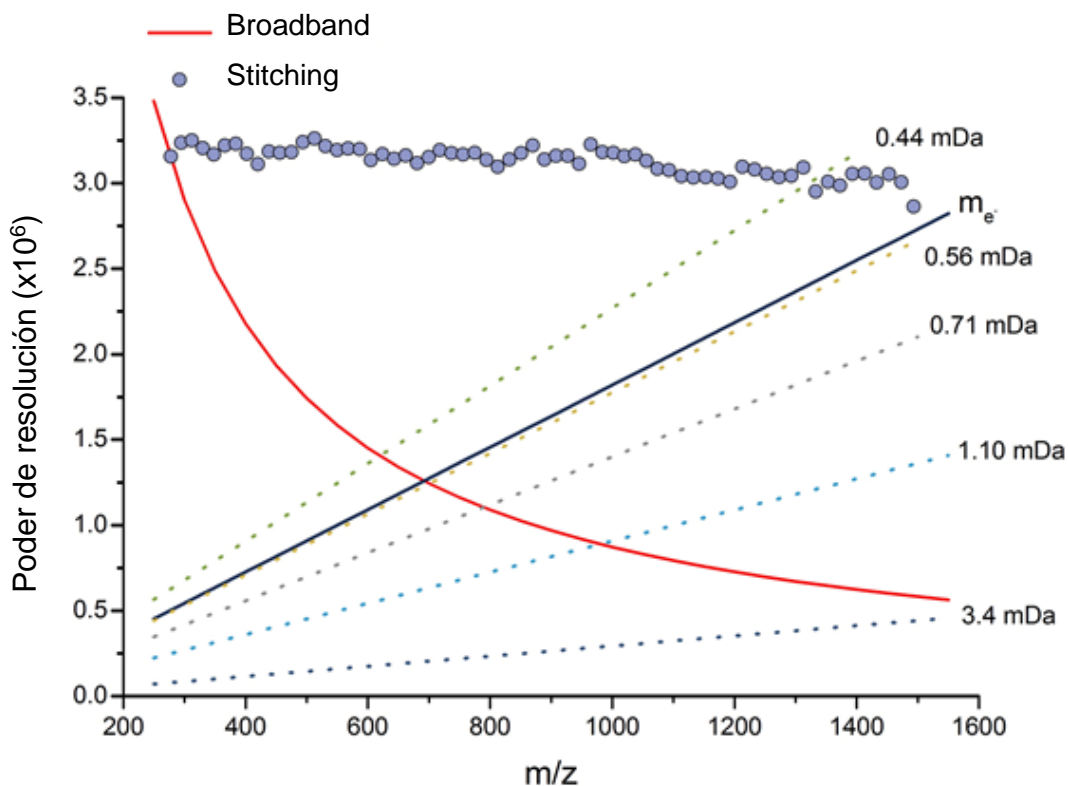
Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Un promedio del poder de resolución medido para cada ventana adquirida para el espectro *stitching* es mostrado en la Figura 50. Es posible observar cómo fue posible obtener un poder de resolución cercano a los 3.000.000 en todo el rango espectral completo y se muestra en comparación el comportamiento calculado del poder de resolución (línea roja) que se obtendría para un espectro *broadband* en condiciones ideales, sin efectos de espacio-carga (Marshall et al., 1998). Además, se indica una referencia del poder de resolución necesario para resolver picos con diferencias de masas comúnmente encontradas en muestras de petróleo, por ejemplo, en una diferencia de masa de 3.4 mDa correspondiente a C_3 vs SH_4 (picos 10 y 11 en la Figura 48) puede

contenerse otro pico con una diferencia de masa de 0.7 mDa C_2H_3S vs $^{13}CNO_2$ (picos 11 y 12 de la Figura 48), para poder resolver dichos picos es necesario un poder de resolución de 2.000.000 para un m/z de 1600, lo cual es fácilmente asequible por el método *stitching* empleado en este capítulo. En la Tabla 19 se resumen los dobletes de picos encontrados en el análisis de la muestra ND-F que fueron posibles de resolver y asignar gracias a la ultra alta resolución obtenida en todo el rango de masas.

Figura 50.

Poder de resolución obtenido para la muestra ND-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Este método stitching aplicado a la muestra ND-F permitió asignar un total de 244.779 picos con un error de masa menor a 0.5 ppm y un RMS de error de masa para todo el espectro de masa de 0.11 ppm. En la Figura 51 se puede observar la distribución del error de masa RMS en regiones de 100 m/z, observando los mayores errores en los extremos del espectro, esto debido a la baja intensidad de los picos en estas regiones lo que disminuye la relación señal/ruido. En la Tabla 20 se resumen las cifras de mérito calculadas para el espectro de masas *stitching* de la muestra ND-F.

Tabla 19.

Diferencias de masa encontradas en el análisis de la muestra ND-F.

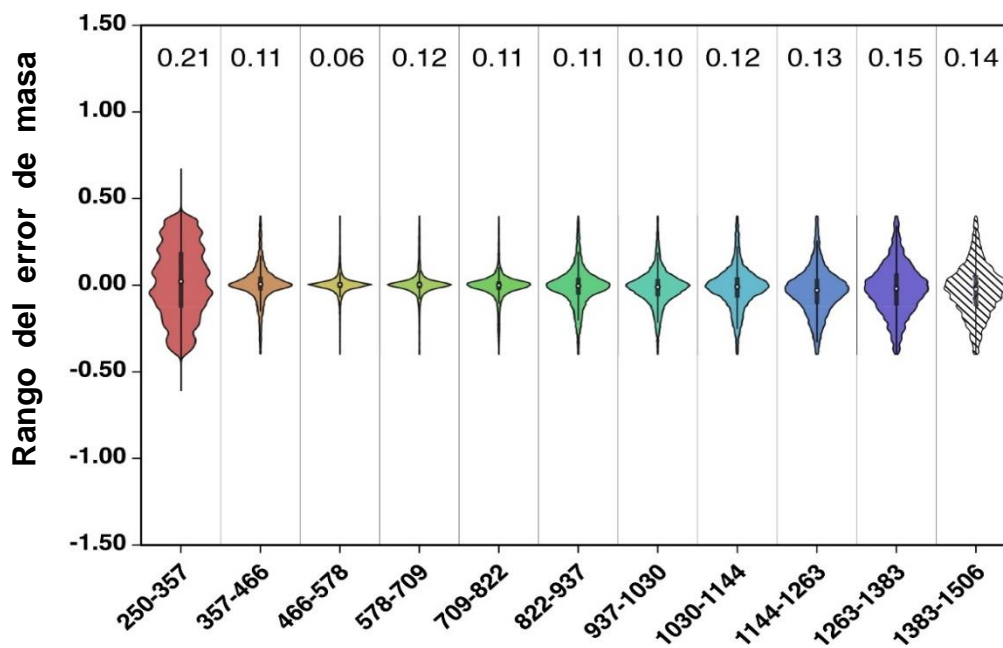
Diferencia de masa	Fórmulas
3.37 mDa	C ₃ vs S ₁ H ₄
2.29 mDa	C ₃ H ₂ O vs ¹³ C ₂ N ₂
1.79 mDa	C ¹³ C ¹⁴ N vs H ₃ O ₃
1.10 mDa	C ₄ vs ¹³ CH ₃ ³² S
1.08 mDa	¹³ C ₂ N ₂ vs H ₆ O ₁ S ₁
0.96 mDa	C ₄ N ₂ vs ¹³ C ₂ H ₂ O ₃
0.83 mDa	¹³ C ₃ vs C ₂ HN
0.71 mDa	C ₂ H ₃ S vs ¹³ CNO ₂
0.69 mDa	C ₆ N vs H ₅ O ₃ S
0.59 mDa	H ₄ OS ₂ vs C ₃ N ³⁴ S

0.58 mDa	$\text{H}_4\text{O}_1\text{S}_2$ vs $\text{C}_3\text{N}_1^{34}\text{S}_1$
0.56 mDa	$\text{C}^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ vs H_5^{34}S
0.54 mDa	$\text{H}_8\text{S}_1^{34}\text{S}_1$ vs C_5N_1
0.44 mDa	$\text{N}_2\text{O}_2\text{H}$ vs C_4^{13}C
0.39 mDa	$^{13}\text{C}_2\text{NO}_2$ vs C_6

Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Figura 51.

Errores de masa del espectro stitching de la muestra ND-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019) m/z

Tabla 20.*Cifras de mérito del espectro stitching de la muestra ND-F.*

Parámetro	Medición
Poder de resolución promedio (260-1505 Da)	3.12 x10 ⁶
Poder de resolución <i>m/z</i> 400	3.07x10 ⁶
Picos monoisotópicos asignados	106,871
Picos totales asignados	244,779
% Asignado	88.44%
Error de masa RMS	0.11 ppm
Peso molecular promedio	890.3 Da
Máximo número de picos asignados por Da	307

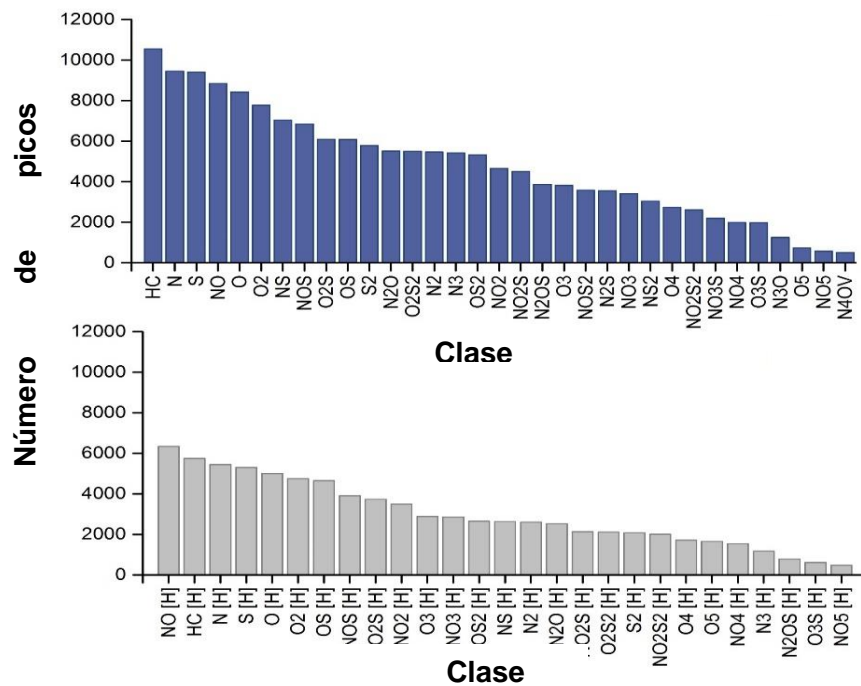
Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Aunque no fue posible obtener un espectro *broadband* de la muestra ND-F para su comparación con los resultados obtenidos por el método *stitching*, en la Figura 52 se puede evidenciar la complejidad de la distribución en la asignación de picos en clases heteroatómicas obtenida para la muestra ND-F, donde la clase sin heteroátomos HC es la de mayor número de picos asignados, seguido de las especies monoheteroatómicas, disminuyendo la cantidad de asignaciones a medida que los compuestos aumentan en el número de heteroátomos. La muestra ND-F exhibe una marcada complejidad con 60 clases de familias comparado con la muestra D-F para cual se obtuvo 40 clases (Figura 43). Así mismo, la distribución de DBE vs número de carbono dentro de dichas clases también muestra un amplio rango de compuestos que en algunos

casos llegan a superar los 50 DBE y los 100 números de carbono, incluso clases de baja abundancia como $\text{NO}_3[\text{H}]$ con un 0.52%, permiten obtener una distribución espacial completa (Figura 53).

Figura 52.

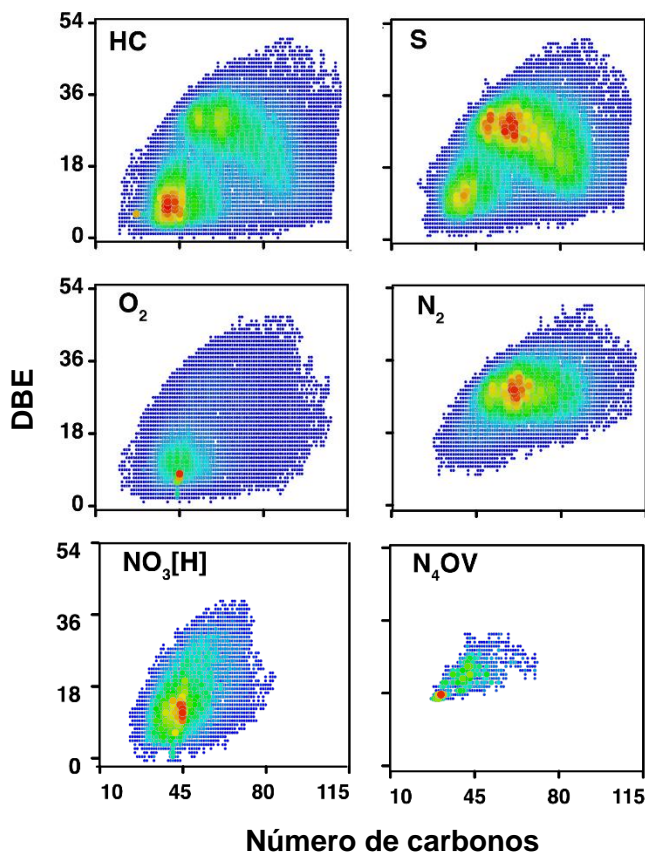
Distribución de clases por número de picos asignados para ND-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Figura 53.

DBE vs número de carbonos para algunas clases de ND-F.



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, donde se ha señalado que para obtener una nube iónica estable y medible se necesita de al menos de 100 iones para un único pico (Nikolaev et al., 2013), un total de 24.5 millones de iones como mínimo se necesitarían almacenar en la celda ICR para detectar todos los compuestos identificados para la muestra ND-F, pero debido al límite que poseen las celdas actuales de máximo 10 millones de iones, esto genera un alto efecto de espacio-carga que desencadena en la pérdida de la señal por lo cual no es posible obtener una espectro *broadband* de la muestra ND-F.

La desventaja del método empleado para obtener el espectro de masas de la muestra ND-F es el tiempo necesario para la adquisición de los segmentos individuales para luego ser ensamblados y obtener el espectro *stitching*. En el caso de la muestra D-F para el cual se obtuvieron 41 segmentos de 4 M data, el tiempo necesario fueron 10 horas; para la muestra ND-F con 65 segmentos en 8 M data, el tiempo necesario fueron 48 horas. El uso de un algoritmo como *Rhapso* reduce el tiempo de procesamiento de los segmentos para la generación del espectro final en aproximadamente un tercio. Sin embargo, estos tiempos de análisis pueden ser variables dependiendo del tipo de muestra, si bien en este caso se aplicó a muestras de petróleo de alta complejidad, también puede ser usado en cualquier campo de uso de la espectrometría de masas donde el poder de resolución y rango dinámico sean insuficientes por el método convencional *broadband*. Para cada tipo de muestra se puede encontrar un balance entre el tamaño de data, número de adquisiciones acumuladas, tiempo de acumulación de iones y poder de resolución, para que los tiempos de análisis sean viables.

4.4 Conclusiones

El método *stitching* empleado en este estudio permitió obtener un espectro de masas con una ultra alta resolución en todo el rango completo de un espectro de masas, es decir, se conservó el alto rendimiento que ofrece la espectrometría de masas FT-ICR en todo el rango m/z analizado, en lugar de obtener altas resoluciones a bajos valores de m/z y bajas resoluciones a altos m/z como ocurre en *broadband*. La metodología fue desarrollada con una fracción destilable de un fondo de vacío que permitió establecer comparaciones con el análisis *broadband*, para posteriormente ser aplicado en una muestra no destilable del mismo fondo de vacío, siendo esta una muestra de alta

complejidad imposible de estudiar en *broadband*, para la cual fue posible obtener un espectro en un rango de 260-1500 m/z con un poder de resolución aproximadamente constante de 3 millones y una asignación de 244.779 fórmulas moleculares únicas.

Esta metodología *stitching* se basó en la adquisición de segmentos de espectros de masas con rangos de 24 Da manteniendo constante el poder de resolución en todos los segmentos, para lo cual fueron adquiridos aumentando el tiempo de adquisición a medida que incrementaba m/z. La unión de los segmentos se realizó con un algoritmo (*Raphso*) que permitió la corrección en la atenuación de los bordes para generar un espectro de masas *stitching*. Los datos resultantes mostraron superioridad en el rango dinámico, poder de resolución y exactitud de masas comparado con el análisis *broadband*, permitiendo la detección y asignación de un mayor número de fórmulas moleculares y por ende distribuciones de DBE vs número de carbono de mayor rango para las clases heteroatómicas encontradas. Debido a la alta calidad de los datos obtenidos, es posible la asignación de picos con bajos errores de masa incluso del orden de los ppb, lo cual genera una alta confiabilidad en los resultados.

Aunque esta metodología fue probada en muestras de petróleo con desafíos analíticos sustanciales, también puede ser empleada en el análisis de muestras de cualquier naturaleza que requieran los niveles más altos de rendimiento de la espectrometría de masas FT-ICR.

Referencias Bibliográficas

- Adamson, J. T., & Hakansson, K. (2007). Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Lectin Analysis. *Lectins: Analytical Technologies*, 343–371. <https://doi.org/10.1016/B978-044453077-6/50015-6>
- Agudelo Ramírez, P. A. (2017). El epicarpio de café (*Coffea arabica* L.) como fuente de antioxidantes naturales obtenidos empleando extracción con fluidos supercríticos: exploración de una alternativa de uso del residuo y reducción de su impacto ambiental. Universidad Libre.
- Aizikov, K. (2010). Novel computational and instrumentation methodologies for biological Fourier-Transform ion cyclotron resonance mass spectrometric (FT-ICR MS) imaging. Boston University.
- Aizikov, K., Mathur, R., & O'Connor, P. B. (2009). The Spontaneous Loss of Coherence Catastrophe in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(2), 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.09.028>
- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1994). *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions* (Primera ed). Marcel Dekker.
- Alymatiri, C. M., Kouskoura, M. G., & Markopoulou, C. K. (2015). Decoding the signal response of steroids in electrospray ionization mode (ESI-MS). *Analytical Methods*, 7(24), 10433–10444. <https://doi.org/10.1039/c5ay02839f>

- Amorim Madeira, P. J., Alves, P., & Borges, C. (2012). High Resolution Mass Spectrometry Using FTICR and Orbitrap Instruments. In *Fourier Transform - Materials Analysis*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/37423>
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., & Torres, A. (2002). Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy and Fuels*, 16(5), 1121–1127. <https://doi.org/10.1021/ef010300h>
- Bai, Y., & Bai, Q. (2019). Wax and Asphaltenes. In *Subsea Engineering Handbook* (pp. 435–453). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812622-6.00016-6>
- Barrow, M. P., Headley, J. V., Peru, K. M., & Derrick, P. J. (2004). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oilsands naphthenic acids. *Journal of Chromatography A*, 1058(1–2), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.082>
- Belov, M. E., Zhang, R., Strittmatter, E. F., Prior, D. C., Tang, K., Smith, R. D., & Box, P. O. (2003). Automated Gain Control and Internal Calibration with External Ion Accumulation Capillary Liquid Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, 75(16), 4195–4205.
- Bissada, K. K. A., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., & Zhou, J. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- Brenton, A. G., & Godfrey, A. R. (2010). Accurate mass measurement: Terminology and treatment of data. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(11), 1821–1835. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2010.06.006>

- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., & Montanari, L. (1995). Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy and Fuels*, 9(2), 225–230. <https://doi.org/10.1021/ef00050a004>
- Chen, X. B., Zhang, X. Y., Qin, R. M., Shan, S. J., Xia, P. D., Li, N., Pu, J., Liu, J. X., Liu, Y. Bin, & Yang, C. H. (2020). Distribution of nitrogen and oxygen compounds in shale oil distillates and their catalytic cracking performance. *Petroleum Science*, 17(6), 1764–1778. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00508-z>
- Cho, E., Witt, M., Hur, M., Jung, M. J., & Kim, S. (2017). Application of FT-ICR MS Equipped with Quadrupole Detection for Analysis of Crude Oil. *Analytical Chemistry*, 89(22), 12101–12107. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02644>
- Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011). Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/ Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83, 6068–6073. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>
- Cho, Y., Na, J. G., Nho, N. S., Kim, S., & Kim, S. (2012). Application of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry equipped with atmospheric pressure photoionizati. *Energy and Fuels*, 26(5), 2558–2565. <https://doi.org/10.1021/ef201312m>
- Coelho, R. R., Hovell, I., De Mello Monte, M. B., Middea, A., & De Souza, A. L. (2006). Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technology*, 87(4), 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.10.010>

- Colati, K. A. P., Dalmaschio, G. P., De Castro, E. V. R., Gomes, A. O., Vaz, B. G., & Romão, W. (2013). Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel*, 108, 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.007>
- Comisarow, M. B., & Marshall, A. G. (1974). Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 25(2), 282–283. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)89137-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)89137-2)
- De Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry: Principles and Applications* (3rd Editio). John Wiley & Sons Ltd.
- Fingas, M. (2015). *Handbook of oil spill science and technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- Furimsky, E., & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381–495. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
- Gaspar, A., & Schrader, W. (2012). Expanding the data depth for the analysis of complex crude oil samples by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry using the spectral stitching method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(9), 1047–1052. <https://doi.org/10.1002/rcm.6200>
- Gaspar, A., Zellermann, E., Lababidi, S., Reece, J., & Schrader, W. (2012). Impact of different ionization methods on the molecular assignments of asphaltenes by FT-ICR mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(12), 5257–5267. <https://doi.org/10.1021/ac300133p>
- Gómez-Escudero, A., Rojas-Ruíz, F.-A., & Orrego-Ruíz, J.-A. (2015). Characterization of vacuum gas oils using FT-ICR MS. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6, 69–80.
- Gross, H. (2017). *Mass Mass Spectrometry: A textbook* (Tercera ed). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54398-7>

- Guillemant, J., Berlioz-Barbier, A., Chainet, F., de Oliveira, L. P., Lacoue-Nègre, M., Joly, J. F., & Duponchel, L. (2020). Sulfur compounds characterization using FT-ICR MS: Towards a better comprehension of vacuum gas oils hydrodesulfurization process. *Fuel Processing Technology*, 210(July), 106529. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106529>
- Herbert, C. G., & Johnstone, R. (2003). *Mass Spectrometry Basics*. CRC Press.
- Herod, A. A., Bartle, K. D., Morgan, T. J., & Kandiyoti, R. (2012). Analytical methods for characterizing high-mass complex polydisperse hydrocarbon mixtures: An overview. *Chemical Reviews*, 112(7), 3892–3923. <https://doi.org/10.1021/cr200429v>
- Hou, Z., Zhang, L., Horton, S. R., Shi, Q., Zhao, S., Xu, C., & Klein, M. T. (2016). Molecular-level composition and reaction modeling for heavy petroleum complex system. *Structure and Bonding*, 168(October 2015), 93–119. https://doi.org/10.1007/430_2015_184
- Hsu, C., Liang, Z., & Campana, J. (1994). Hydrocarbon characterization by ultrahigh resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66(6), 850–855. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(86\)85009-9](https://doi.org/10.1016/0165-9936(86)85009-9)
- Hsu, Chang S., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., McKenna, A. M., & Marshall, A. G. (2011). *Petroleomics: Advanced molecular probe for petroleum heavy ends*. *Journal of Mass Spectrometry*, 46(4), 337–343. <https://doi.org/10.1002/jms.1893>
- Hsu, Chang Samuel. (2003). *Analytical Advances for Hydrocarbon Research*. Springer US.
- Hsu, Chang Samuel. (2012). Mass resolving power requirement for molecular formula determination of fossil oils. *Energy and Fuels*, 26(2), 1169–1177. <https://doi.org/10.1021/ef201848k>

- Hughey, C. a., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., Marshall, a. G., & Qian, K. (2001). Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *Analytical Chemistry*, 73(19), 4676–4681. <https://doi.org/10.1021/ac010560w>
- Hur, M., Yeo, I., Kim, E., No, M., Koh, J., Cho, Y. J., Lee, J. W., & Kim, S. (2010). Correlation of FT-ICR Mass Spectra with the Chemical and Physical Properties of Associated Crude Oils. *Energy & Fuels*, 24(10), 5524–5532. <https://doi.org/10.1021/ef1007165>
- Keshmirizadeh, E., Shobeirian, S., & Memariani, M. (2013). Determination of Saturates , Aromatics , Resins and Asphaltenes (SARA) Fractions in Iran Crude oil Sample with Chromatography Methods : Study of the Geochemical Parameters. *Journal of Applied Chemical Research*, 24, 15–24.
- Klein, G. C., Angström, A., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2006). Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 20(2), 668–672. <https://doi.org/10.1021/ef050353p>
- Klein, G. C., Kim, S., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Yen, A., & Asomaning, S. (2006). Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure-Drop and Solvent-Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 20(5), 1965–1972. <https://doi.org/10.1021/ef0600199>
- Klein, G. C., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2006). Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, 85(14–15), 2071–2080. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.004>

- Koch, B. P., & Dittmar, T. (2006). From mass to structure: An aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20(5), 926–932. <https://doi.org/10.1002/rcm.2386>
- Krajewski, L. C., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2017). 126 264 Assigned Chemical Formulas from an Atmospheric Pressure Photoionization 9.4 T Fourier Transform Positive Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum. *Analytical Chemistry*, 89(21), 11318–11324. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02004>
- León, A. Y., Rodríguez, N. A., Mejía-Ospino, E., & Cabanzo, R. (2016). Prediction of the quality of coke obtained from vacuum residues by using spectroscopy infrared FTIR-ART. *Journal of Physics: Conference Series*, 687(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/687/1/012092>
- Li, X. R., & Jiang, F. R. (1994). Determination the ratio of methylene to methyl group of the saturate fraction in petroleum wax by FT-IR spectrometry. *Petr. Ref. and Chem. Ind.*, 25, 54–58.
- Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Jackson, G. S. (1998). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(1), 1–35.
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Accounts of Chemical Research*, 37(1), 53–59. <https://doi.org/10.1021/ar020177t>
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2008). Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(47), 18090–18095. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805069105>
- Marshall, A. G., & Schweikhard, L. (1992). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: technique developments. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 118–119(C), 37–70.

- Meredith, W., Kelland, S. J., & Jones, D. M. (2000). Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. *Organic Geochemistry*, 31(11), 1059–1073. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00136-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00136-4)
- Miyabayashi, K., Naito, Y., Tsujimoto, K., & Miyake, M. (2004). Characterization of nitrogen compounds in vacuum residues by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47(5), 326–334. <https://doi.org/10.1627/jpi.47.326>
- Miyabayashi, K., Suzuki, K., Teranishi, T., Naito, Y., Tsujimoto, K., & Miyake, M. (2000). Molecular formula determination of constituents in Arabian mix vacuum residue by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Chemistry Letters*, 2, 172–173. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.172>
- Ms, N. E. S. I. O., Cheng, X., & Hou, D. (2021). Characterization of Severely Biodegraded Crude Oils Using.
- Muller, H., Alawani, N. A., & Adam, F. M. (2020). Innate Sulfur Compounds as an Internal Standard for Determining Vacuum Gas Oil Compositions by APPI FT-ICR MS. *Energy and Fuels*, 34(7), 8260–8273. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01365>
- Muller, H., & Saleem, Q. (2020). Saturated Compounds in Heavy Petroleum Fractions. *Energy and Fuels*, 34(9), 10713–10723. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01635>
- Nikolaev, E., Kostyukevich, Y., & Vladimirov, G. (2013). Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry: Theory and simulations. *Mass Spectrometry Reviews*, 35(2), 219–258. <https://doi.org/10.1002/mas>

- Oro, N. E., & Lucy, C. a. (2013). Analysis of the nitrogen content of distillate cut gas oils and treated heavy gas oils using normal phase HPLC, fraction collection and petroleomic FT-ICR MS data. *Energy and Fuels*, 27(1), 35–45. <https://doi.org/10.1021/ef301116j>
- Orrego-Ruiz, Jorge A. (2014). Fraccionamiento por destilación molecular y caracterización de fondos de vacío de crudos colombianos. Universidad Industrial de Santander.
- Orrego-Ruiz, Jorge A., Mejía-Ospino, E., Carbognani, L., López-Linares, F., & Pereira-Almao, P. (2012). Quality prediction from hydroprocessing through infrared spectroscopy (IR). *Energy and Fuels*, 26(1), 586–593. <https://doi.org/10.1021/ef201562j>
- Orrego-Ruiz, Jorge A, Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2014). PLS models for determination of SARA analysis of Colombian vacuum residues and molecular distillation fractions using MIR-ATR Modelos PLS para determinación del Análisis SARA en residuos de vacío y fracciones de destilación molecular usando MIR-ATR PLS mo. *Revista Ion*, 27(1), 43–48.
- Orrego-Ruiz, Jorge Armando, Guzman, A., Molina, D., & Mejía-Ospino, E. (2011). MIR-ATR predictive models for asphaltene contents in vacuum residua. *Asphaltenes structure-functionalities correlations based on PLS-R. Energy & Fuels*, 3678–3686. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200834x>
- Pakarinen, J. m h, Teräväinen, M. j, Pirskanen, A., Wickström, K., & Vainiotalo, P. (2007). A positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry study of Russian and North Sea crude oils and their six distillation. *Energy & ...*, 21(16), 3369–3374. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700347d>
- Palacio Lozano, D. C., Gavard, R., Arenas-Diaz, J. P., Thomas, M. J., Stranz, D. D., Mejía-Ospino, E., Guzman, A., Spencer, S. E. F., Rossell, D., & Barrow, M. P. (2019). Pushing the analytical limits: New insights into complex mixtures using mass spectra segments of constant ultrahigh

- resolving power. *Chemical Science*, 10(29), 6966–6978. <https://doi.org/10.1039/c9sc02903f>
- Palacio Lozano, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Cabanzo Hernández, R., Guerrero, J. E., & Mejía-Ospino, E. (2017). APPI(+)-FTICR mass spectrometry coupled to partial least squares with genetic algorithm variable selection for prediction of API gravity and CCR of crude oil and vacuum residues. *Fuel*, 193, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.029>
- Park, K. H., Kim, M. S., Baek, S. J., Bae, I. H., Seo, S. W., Kim, J., Shin, Y. K., Lee, Y. M., & Kim, H. S. (2013). Simultaneous molecular formula determinations of natural compounds in a plant extract using 15 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Plant Methods*, 9(1). <https://doi.org/10.1186/1746-4811-9-15>
- Parra, M. J., León, A. Y., & Hoyos, L. J. (2010). Separation of fractions from vacuum residue by supercritical extraction. *CTyF - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 4(2), 83–90.
- Pereira, T. M. C., Vanini, G., Oliveira, E. C. S., Cardoso, F. M. R., Fleming, F. P., Neto, A. C., Lacerda, V., Castro, E. V. R., Vaz, B. G., & Romão, W. (2014). An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - APPI(±)FT-ICR MS. *Fuel*, 118, 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.062>
- Pereira, T. M. C., Vanini, G., Tose, L. V., Cardoso, F. M. R., Fleming, F. P., Rosa, P. T. V., Thompson, C. J., Castro, E. V. R., Vaz, B. G., & Romão, W. (2014). FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, 131(April), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.049>
- Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>

- Purcell, J. M. (2007). Petroleum Analysis By Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry [Florida State University]. In Florida State University. http://purl.flvc.org/fsu/fd/FSU_migr_etd-0477
- Purcell, J. M., Rodgers, R. P., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2007). Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18(7), 1265–1273. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.03.030>
- Qi, Y., & O'Connor, P. B. (2014). Data processing in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 33(5), 333–352. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Ramírez, C. X., Torres, J. E., Palacio Lozano, D. C., Arenas-Diaz, J. P., Mejia-Ospino, E., Kafarov, V., Guzman, A., & Ancheyta, J. (2017). Molecular Representation of Petroleum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and Conventional Analysis. *Energy and Fuels*, 31(12), 13353–13363. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02507>
- Rand, S. J. (2003). Significance of test for petroleum products (Seventh Ed). ASTM International.
- Rocha, E. R. L., Lopes, M. S., Wolf MacIel, M. R., MacIel Filho, R., & Medina, L. C. (2013). Fractionation and characterization of a petroleum residue by molecular distillation process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15488–15493. <https://doi.org/10.1021/ie400669k>
- Rodgers, R. P., & McKenna, A. M. (2011). Petroleum analysis. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4665–4687. <https://doi.org/10.1021/ac201080e>

- Rodgers, R. P., Schaub, T. M., & Marshall, A. G. (2005). PETROLEOMICS: MS returns to its roots. *Analytical Chemistry*, 77(1). <https://doi.org/10.1021/ac053302y>
- Rogel, E., Roye, M., Vien, J., & Miao, T. (2015). Characterization of asphaltene fractions: Distribution, chemical characteristics, and solubility behavior. *Energy and Fuels*, 29(4), 2143–2152. <https://doi.org/10.1021/ef5026455>
- Rogel, E., & Witt, M. (2016). Atmospheric Pressure Photoionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry to Characterize Asphaltene Deposit Solubility Fractions: Comparison to Bulk Properties. *Energy and Fuels*, 30(2), 915–923. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02565>
- Rudzinski, W. E., & Aminabhavi, T. M. (2000). A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology. *Energy and Fuels*, 14(2), 464–475. <https://doi.org/10.1021/ef990177i>
- Seki, H., & Kumata, F. (2000). Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy and Fuels*, 14(5), 980–985. <https://doi.org/10.1021/ef000009m>
- Shaw, J. B., Lin, T. Y., Leach, F. E., Tolmachev, A. V., Tolić, N., Robinson, E. W., Koppenaar, D. W., & Paša-Tolić, L. (2016). 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer Greatly Expands Mass Spectrometry Toolbox. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 27(12), 1929–1936. <https://doi.org/10.1007/s13361-016-1507-9>
- Shi, T. P., Hu, Y. X., Xu, Z. M., Su, T., & Wang, R. A. (1997). Characterizing Petroleum Vacuum Residue by Supercritical Fluid Extraction and Fractionation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(9), 3988–3992. <https://doi.org/10.1021/ie970152b>
- Shi, T. P., Xu, Z. M., Cheng, M., Hu, Y. X., & Wang, R. A. (1999). Characterization index for vacuum residua and their subfractions. *Energy and Fuels*, 13(4), 871–876.

<https://doi.org/10.1021/ef980258z>

Simanshenkov, V., & Idem, R. (2003). *Crude oil chemistry*. Marcel Dekker.

Smith, Donald F., Podgorski, D. C., Rodgers, R. P., Blakney, G. T., & Hendrickson, C. L. (2018).

21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic

Mixtures. *Analytical Chemistry*, 90(3), 2041–2047.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04159>

Smith, Donald Francis. (2007). *Petroleomics Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron*

Resonance Mass Spectrometry: Crude Oil and Bitumen Analysis. In The Florida State

University.

Southam, A. D., Payne, T. G., Cooper, H. J., Arvanitis, T. N., & Viant, M. R. (2007). Dynamic

range and mass accuracy of wide-scan direct infusion nanoelectrospray fourier transform ion

cyclotron resonance mass spectrometry-based metabolomics increased by the spectral

stitching method. *Analytical Chemistry*, 79(12), 4595–4602.

<https://doi.org/10.1021/ac062446p>

Southam, A. D., Weber, R. J. M., Engel, J., Jones, M. R., & Viant, M. R. (2017). A complete

workflow for high-resolution spectral-stitching nanoelectrospray direct-infusion mass-

spectrometry-based metabolomics and lipidomics. *Nature Protocols*, 12(2), 255–273.

<https://doi.org/10.1038/nprot.2016.156>

Speight, J. G. (2014a). *Handbook of Petroleum Product Analysis* (2nd Editio). Wiley.

Speight, J. G. (2014b). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. In *The Chemistry and*

Technology of Petroleum (4th Editio). Taylor & Francis Group.

Stanford, L. a, Kim, S., Rodgers, R. P., & Marshall, a G. (2006). Characterization of

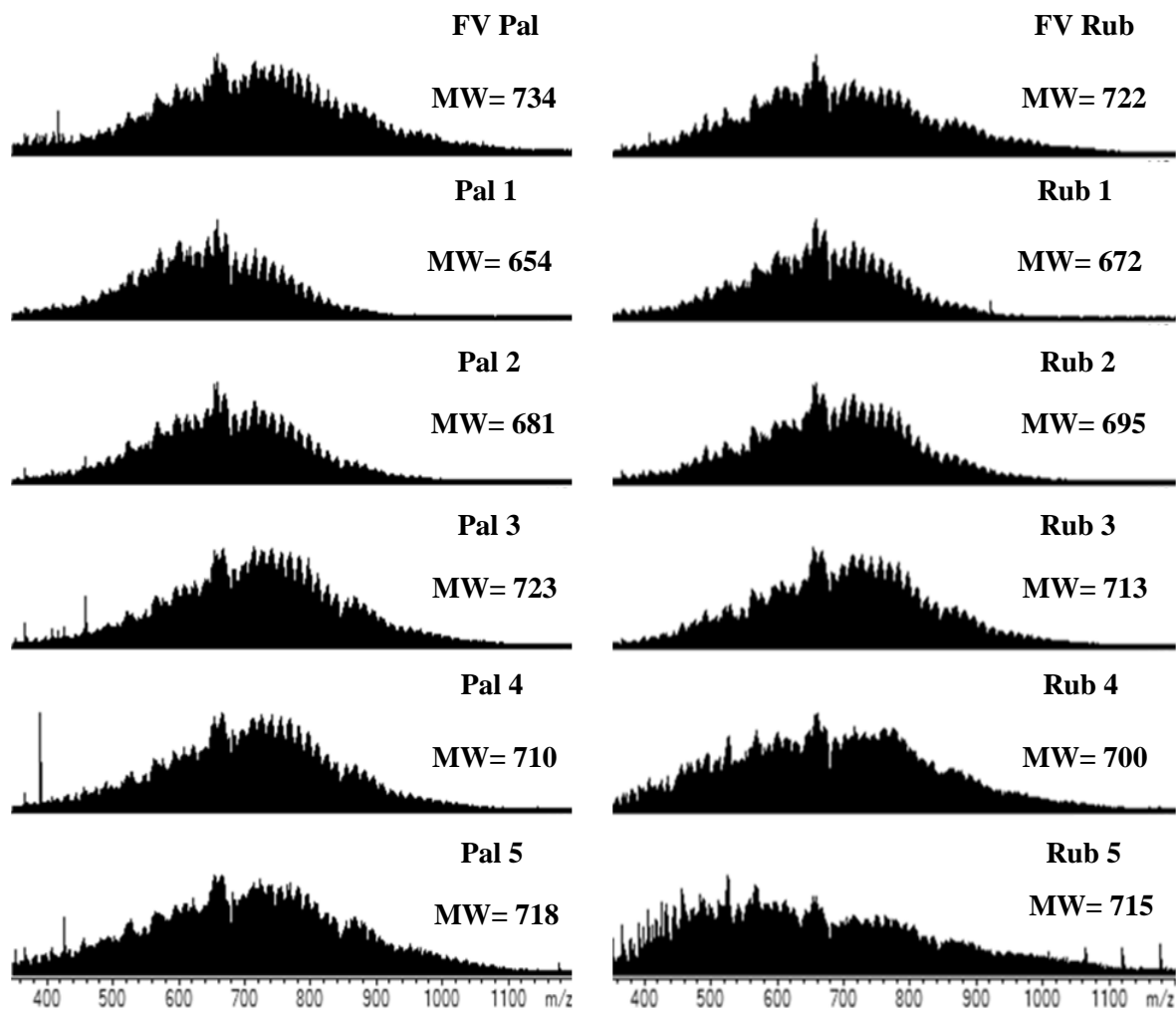
Compositional Changes in Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization FT-

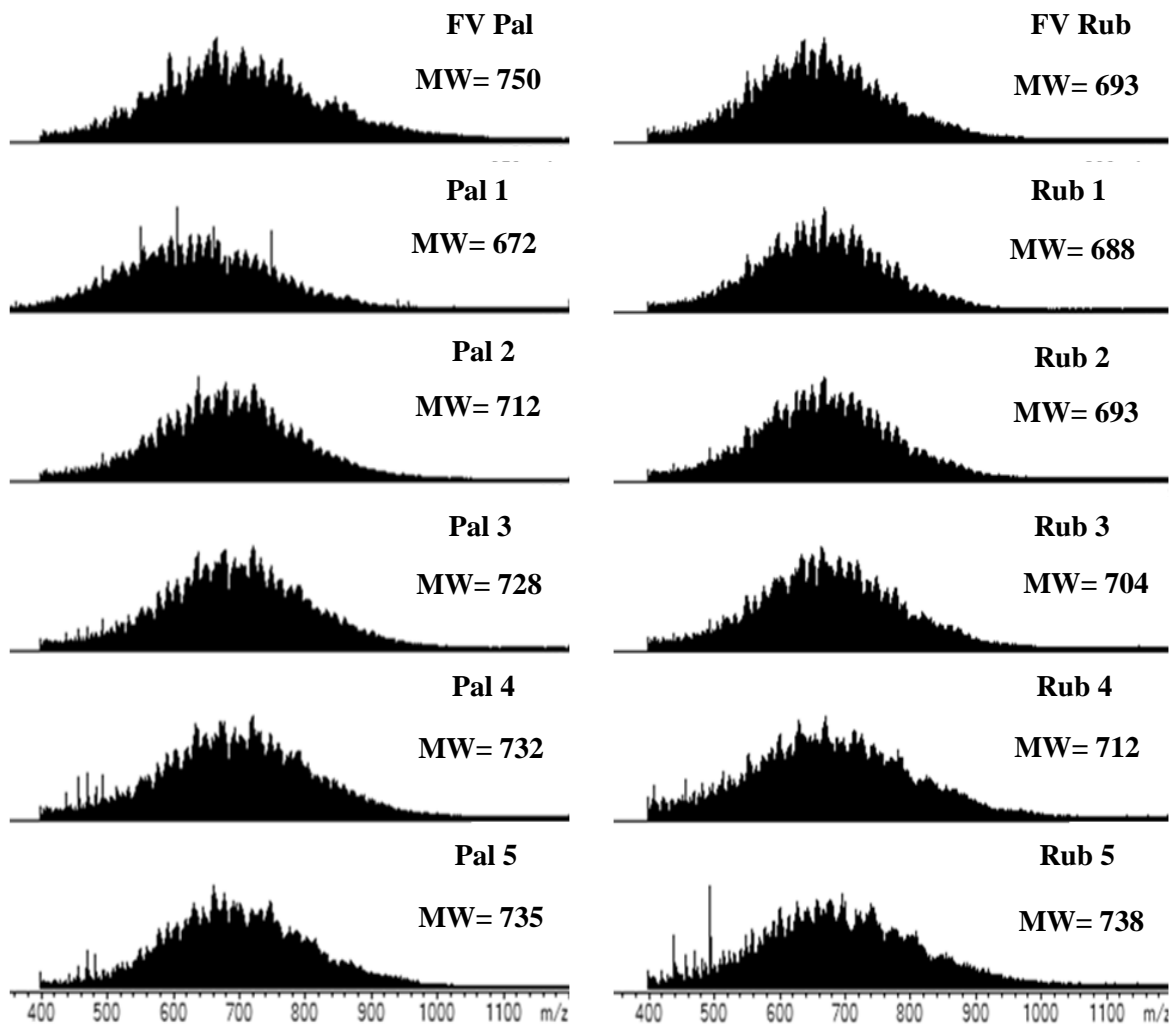
- ICR Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 20(7), 1664–1673.
- Valcárcel Cases, M., Luque de Castro, M. D., & Tena Vázquez de la Torre, M. T. (1993). *Extracción fluidos supercríticos proceso analítico* (Primera Ed). Reverté.
- Wauquier, J.-P. (2004). *El refinado del petróleo : Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación* (1a ed). DIAZ DE SANTOS.
- Wauquier, J. (2004). *El Refinado Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Ediciones Diaz de Santos.
- Wu, B., Li, X., Zhu, J., Huang, Y., & Cheng, H. (2014). Identification of acidic species extracted from heavy crude oil by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(6), 1082–1087. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0002-x>
- Zhang, L., Hou, Z., Horton, S. R., Klein, M. T., Shi, Q., Zhao, S., & Xu, C. (2014). Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy and Fuels*, 28(3), 1736–1749. <https://doi.org/10.1021/ef402081x>
- Zhang, L., Xu, Z., Shi, Q., Sun, X., Zhang, N., Zhang, Y., Chung, K. H., Xu, C., & Zhao, S. (2012). Molecular characterization of polar heteroatom species in Venezuela Orinoco petroleum vacuum residue and its supercritical fluid extraction subfractions. *Energy and Fuels*, 26(9), 5795–5803. <https://doi.org/10.1021/ef3009663>
- Zhang, L., Zhang, Y., Zhao, S., Xu, C., Chung, K. H., & Shi, Q. (2013). Characterization of heavy petroleum fraction by positive-ion electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry and collision induced dissociation: Bond dissociation behavior and aromatic ring architecture of basic nitrogen compounds. *Science China Chemistry*, 56(7), 874–882. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4899-4>

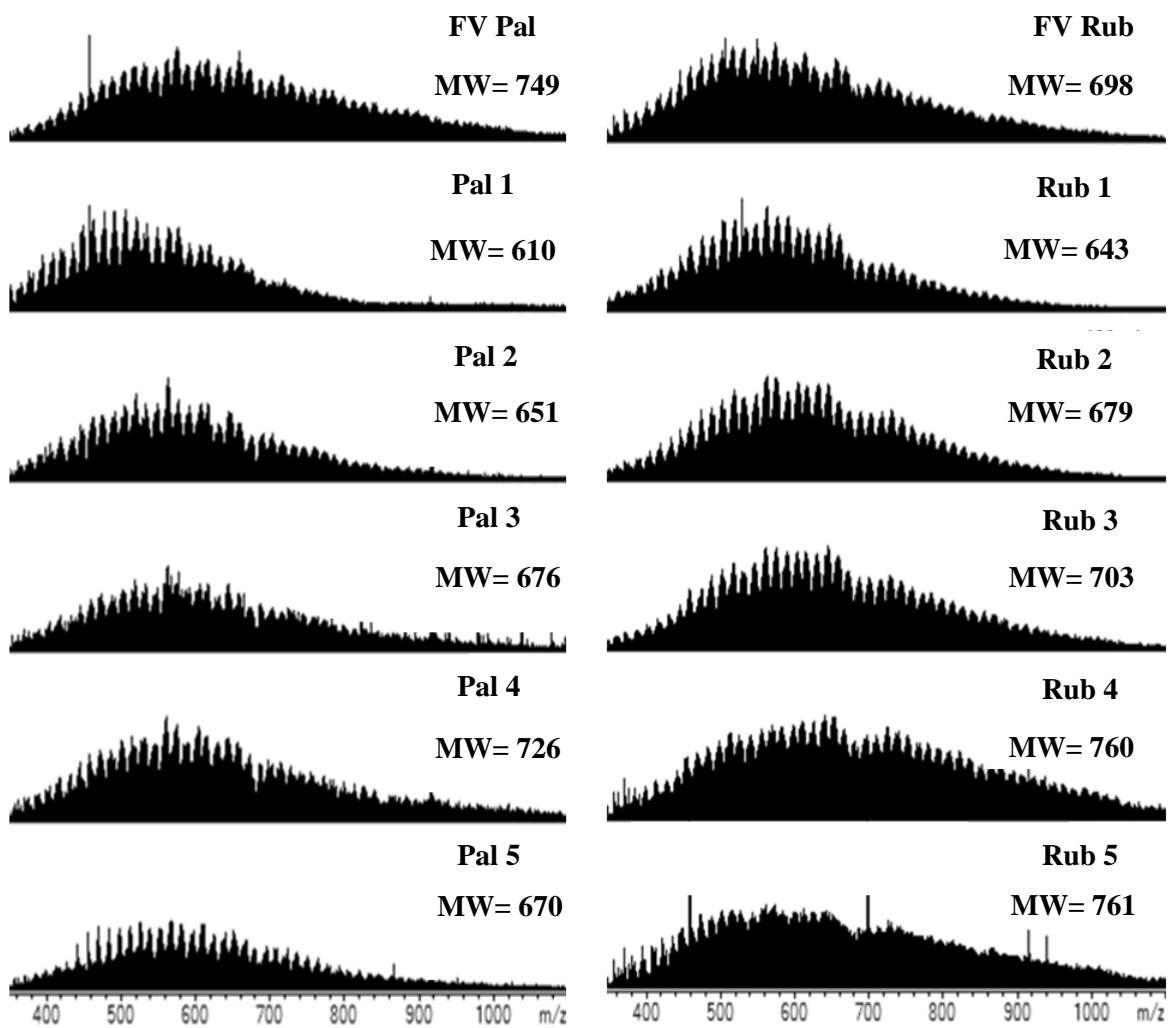
- Zhang, Y., Zhang, L., Xu, Z., Zhang, N., Chung, K. H., Zhao, S., Xu, C., & Shi, Q. (2014). Molecular characterization of vacuum resid and its fractions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry with various ionization techniques. *Energy and Fuels*, 28(12), 7448–7456. <https://doi.org/10.1021/ef502162b>
- Zheng, F., Chung, W., Palmisano, E., Dong, D., Shi, Q., Xu, Z., & Chung, K. H. (2019). Molecular characterization of polar heteroatom species in oilsands bitumen-derived vacuum residue fractions by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Petroleum Science*, 16(5), 1196–1207. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0345-3>

Apéndices

Apéndice A. Espectros APPI(+) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEEF.

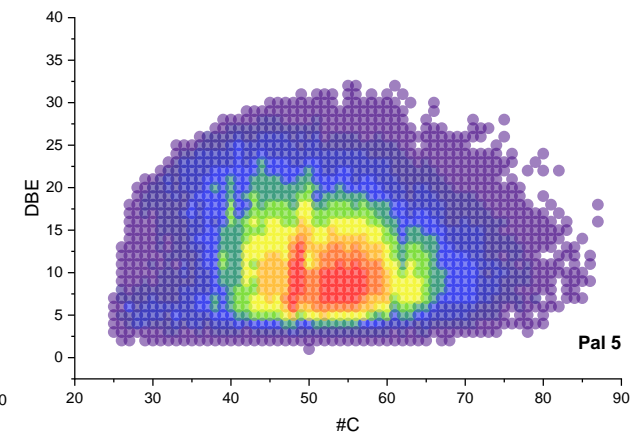
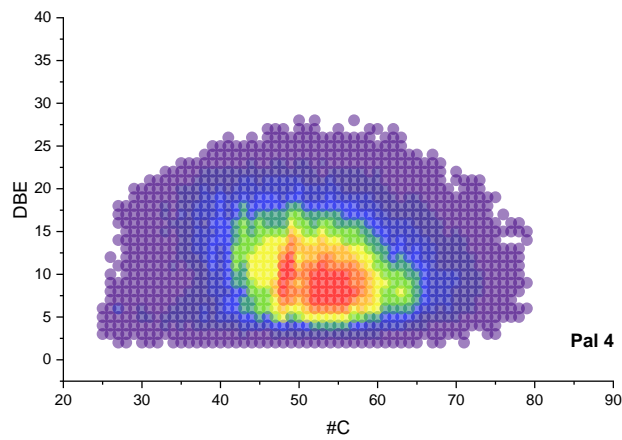
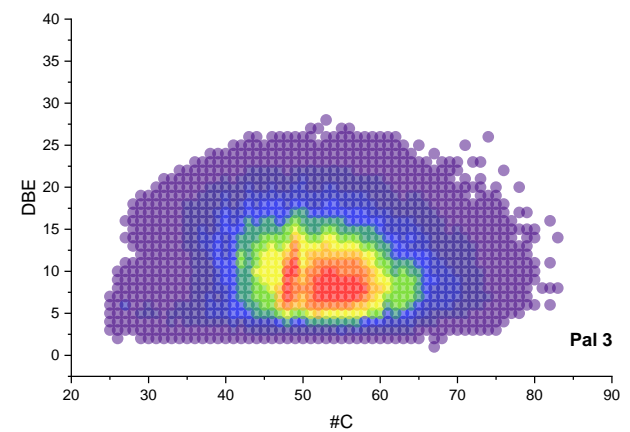
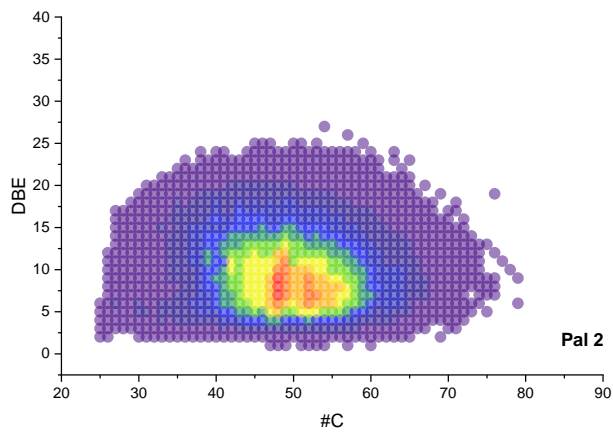
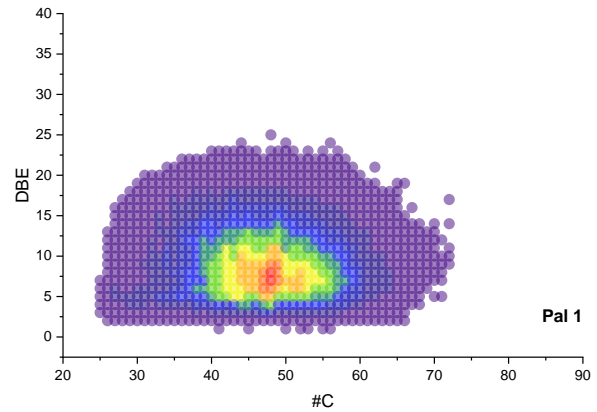
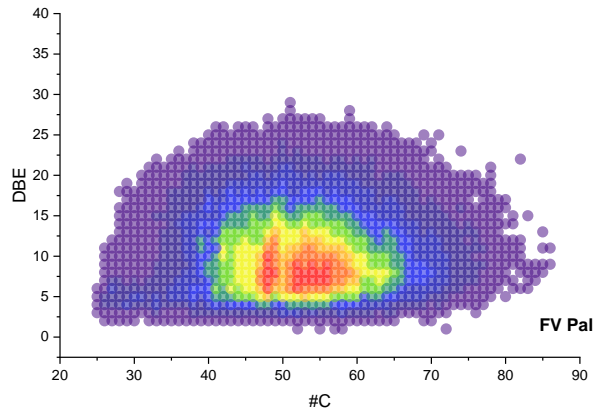


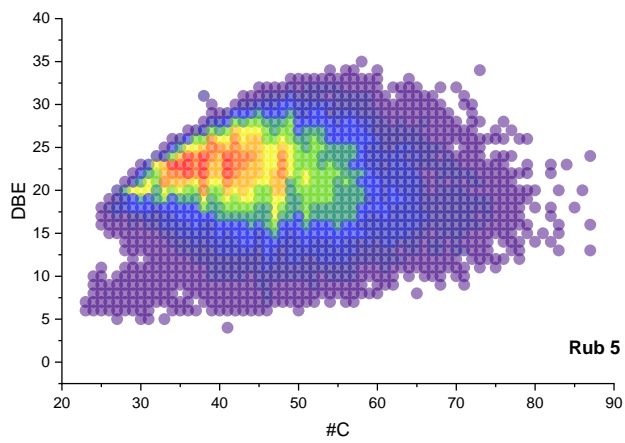
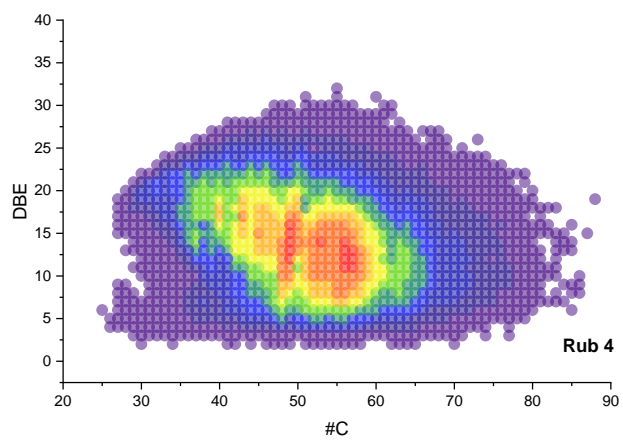
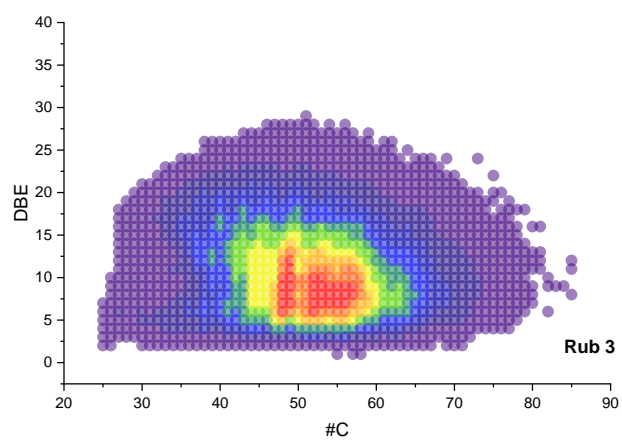
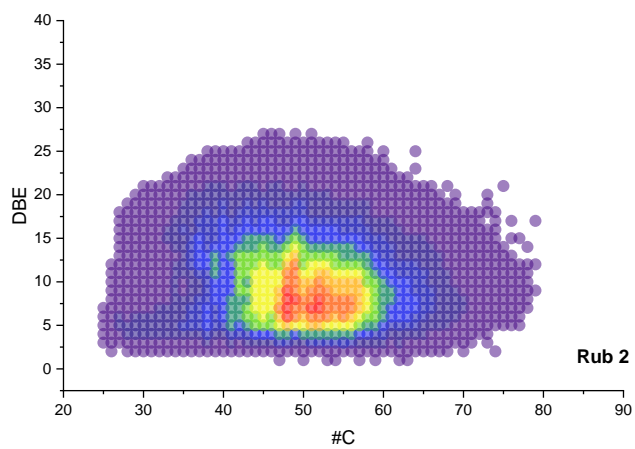
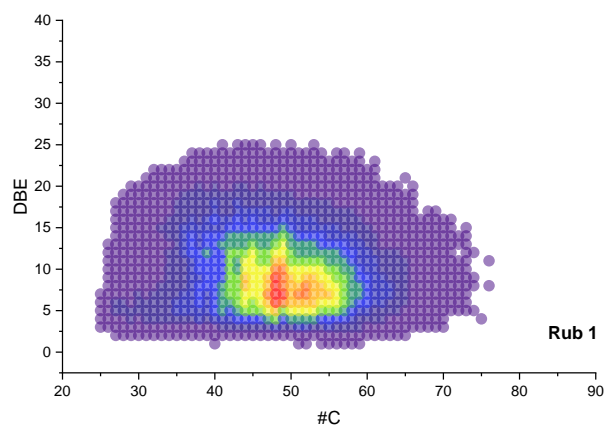
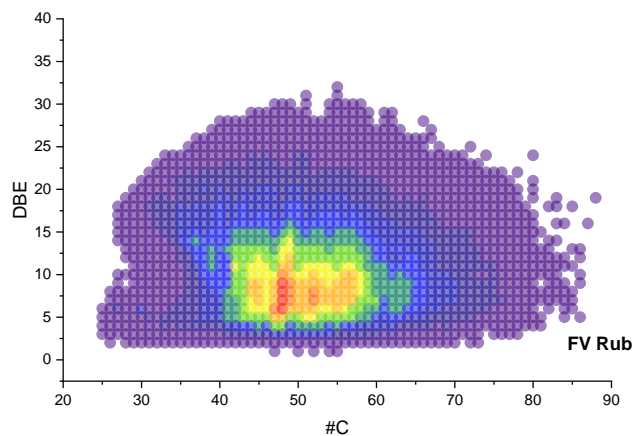
Apéndice B. Espectros ESI(+) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEF.

Apéndice C. Espectros ESI(-) FT-ICR MS de los fondos de vacío y las fracciones SFEF.

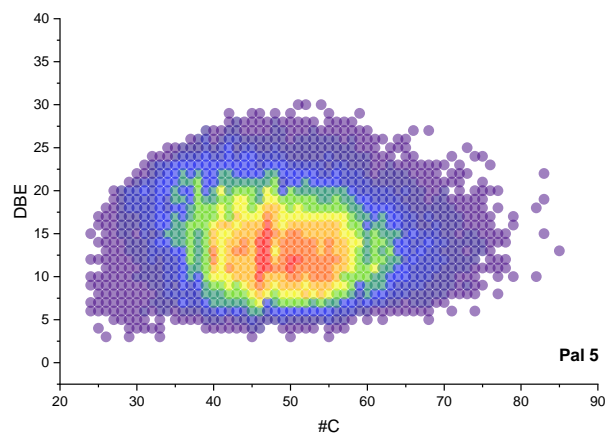
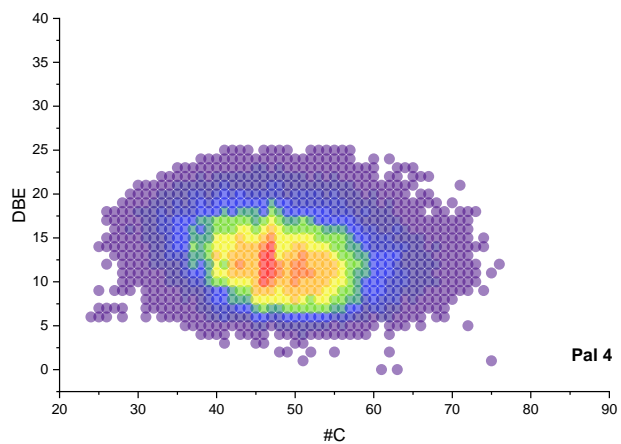
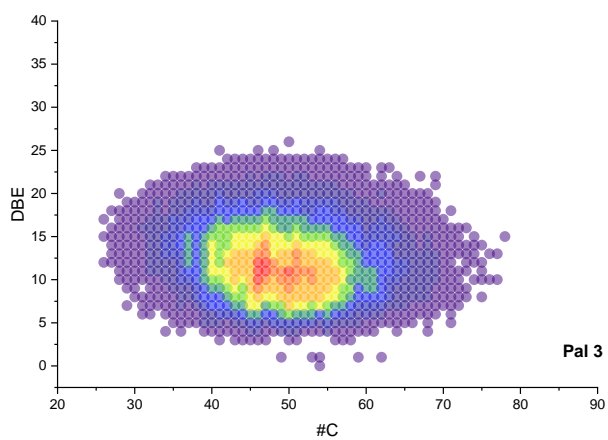
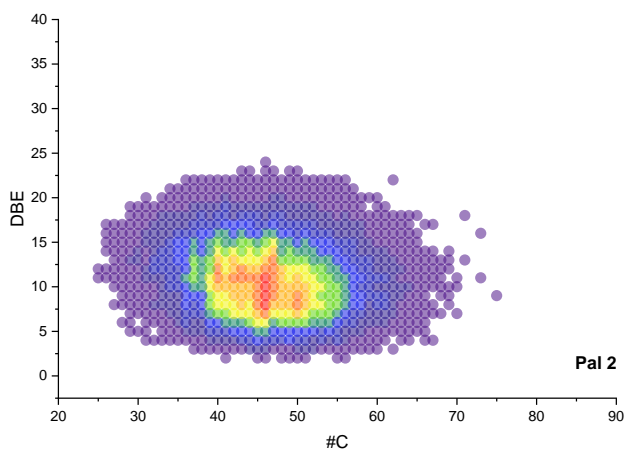
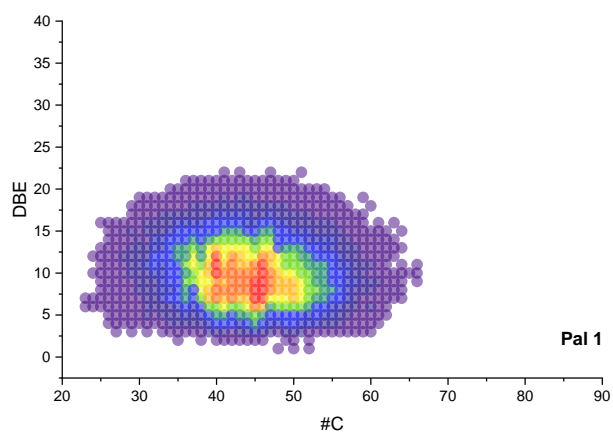
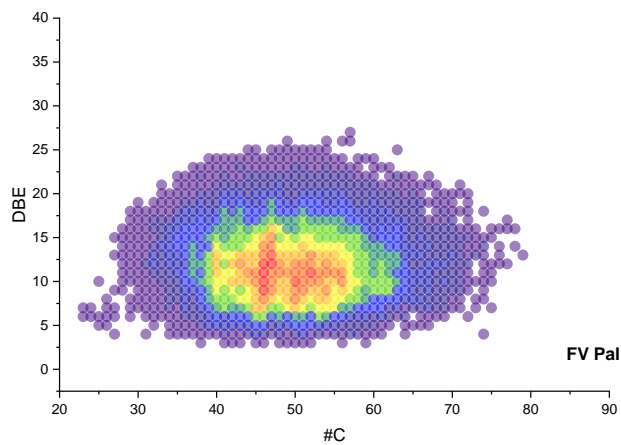
Apéndice D. Gráficas de DBE vs #C

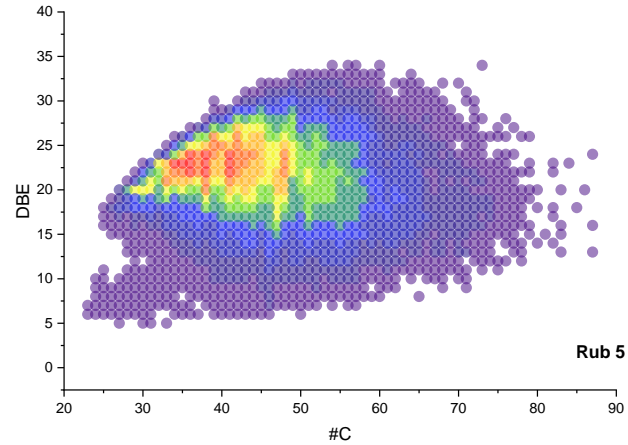
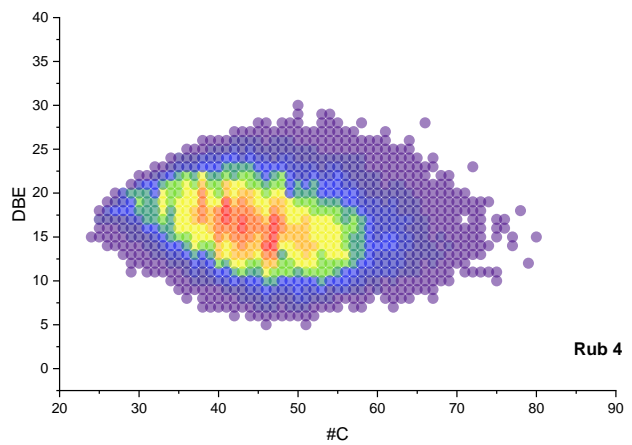
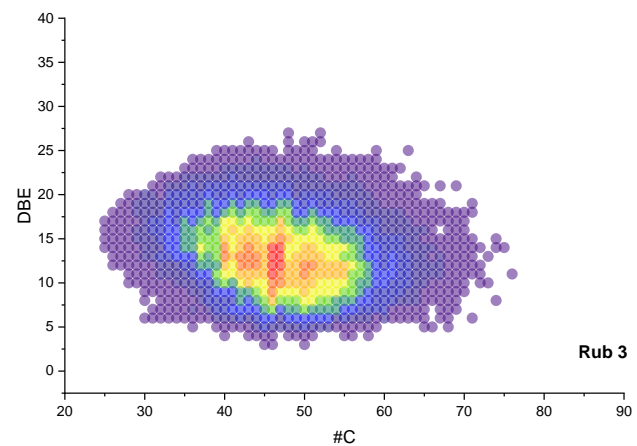
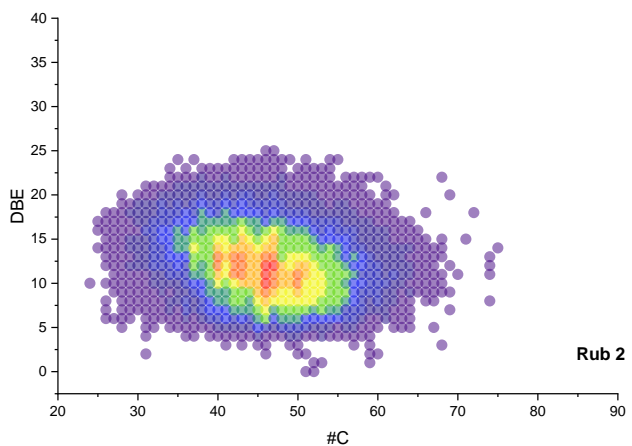
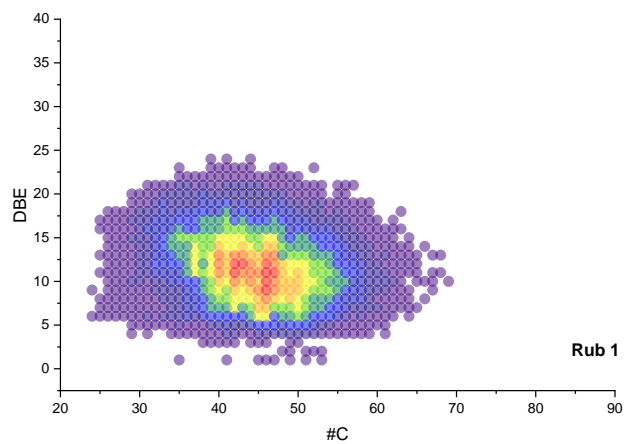
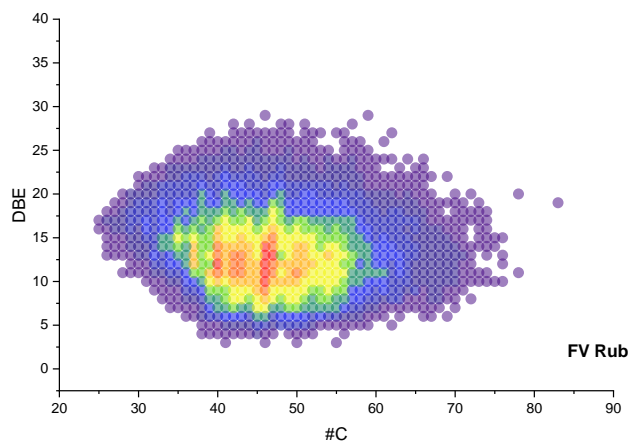
- APPI(+) CLASE HC



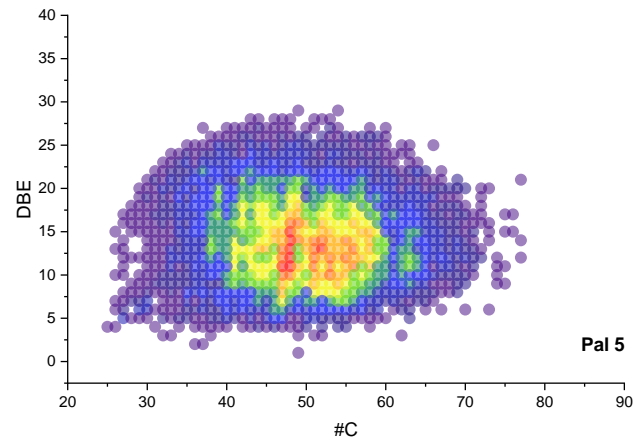
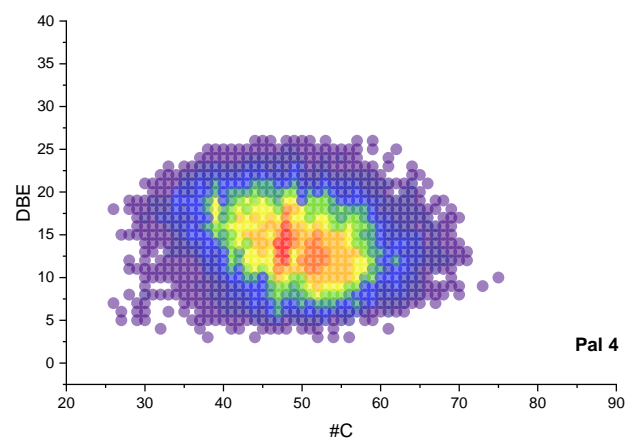
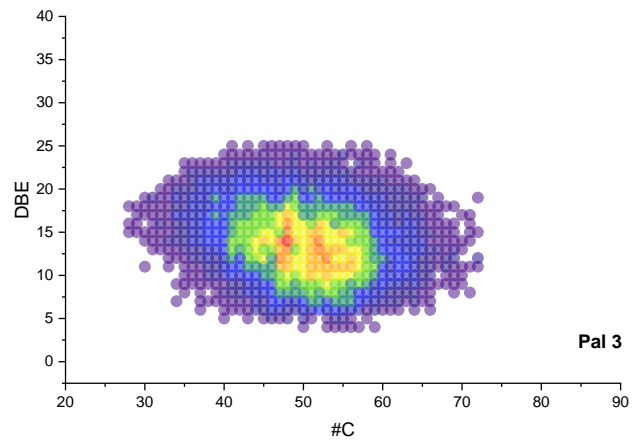
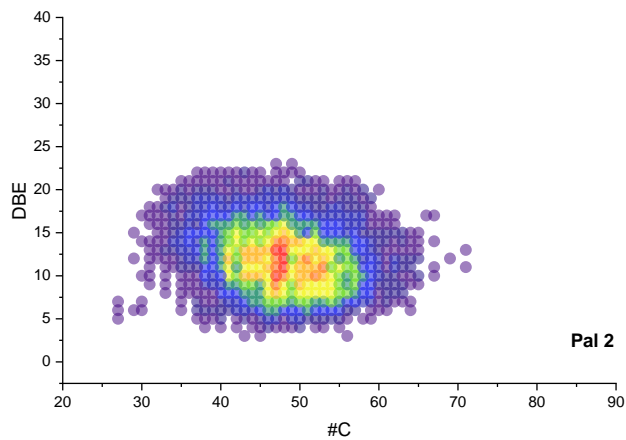
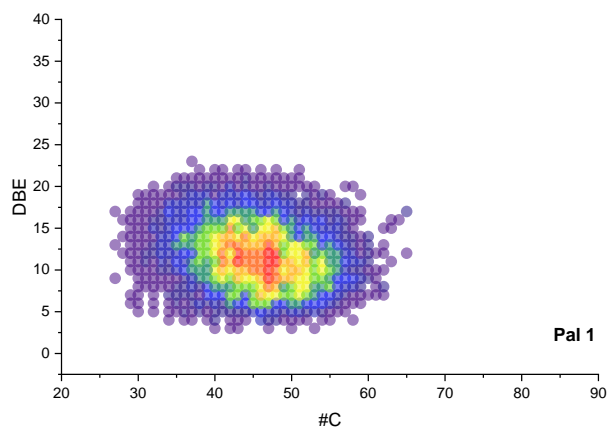
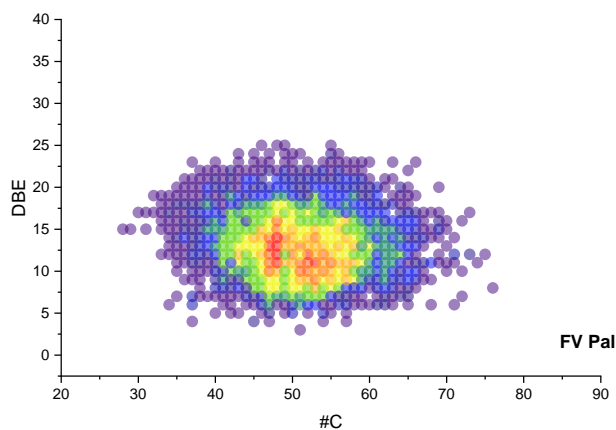


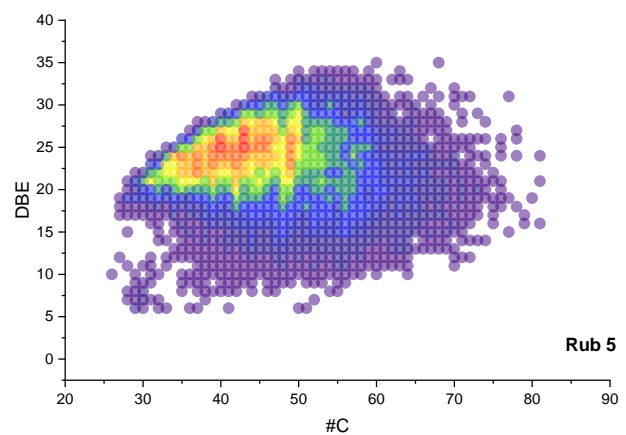
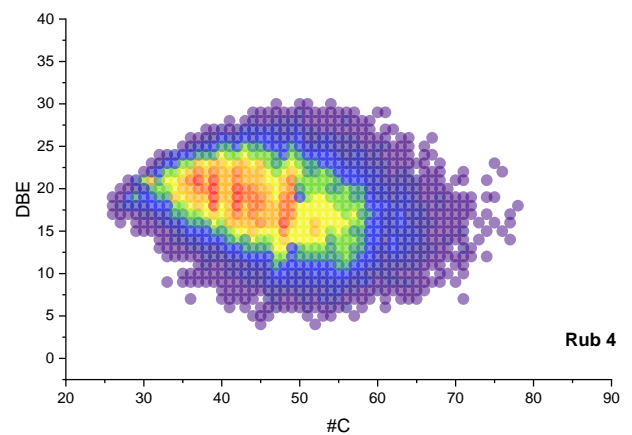
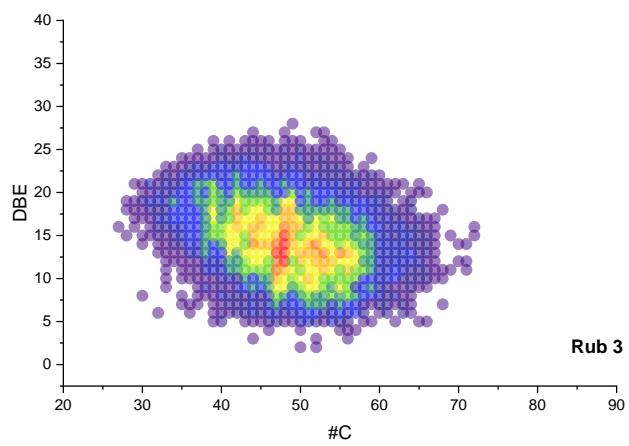
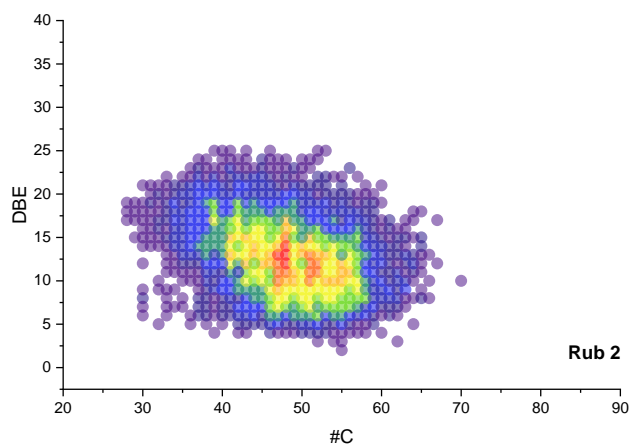
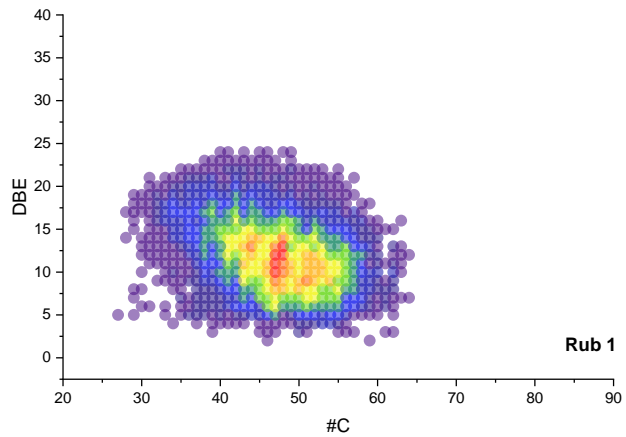
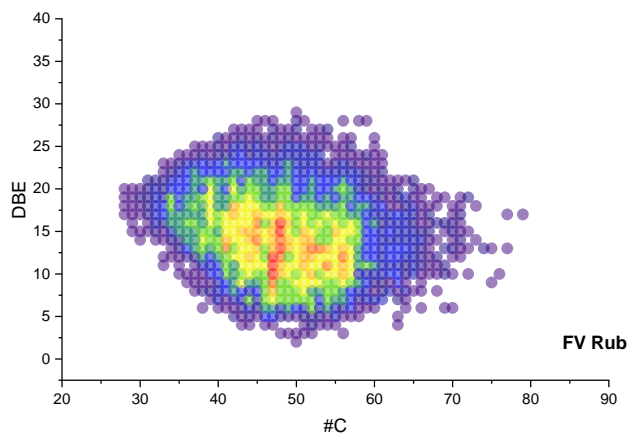
APPI(+) CLASE S₁



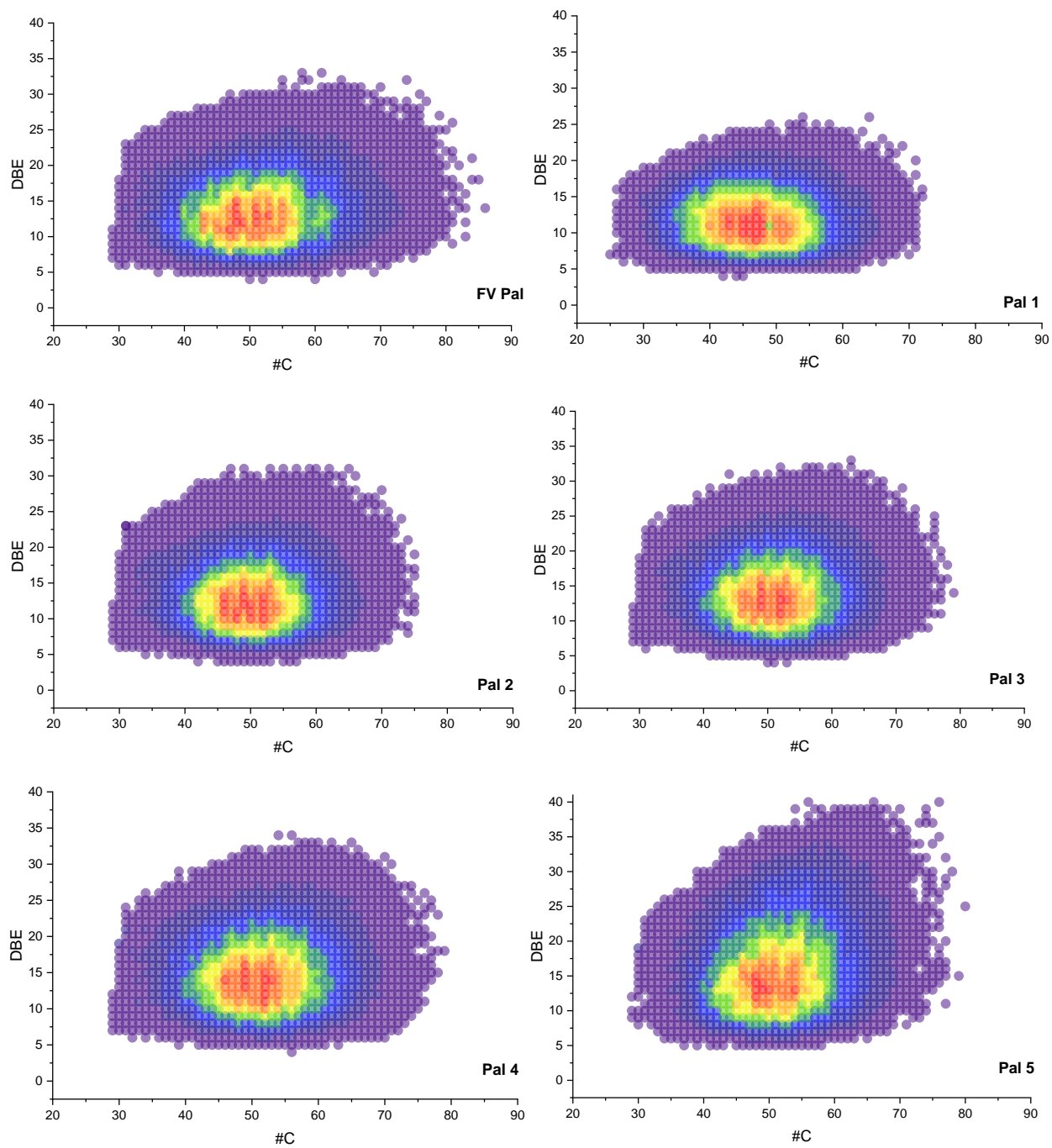


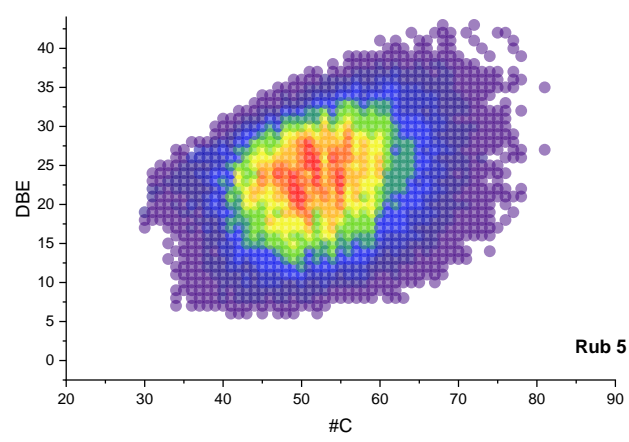
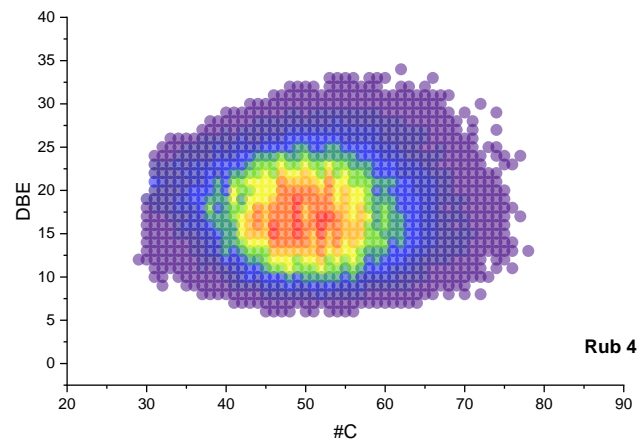
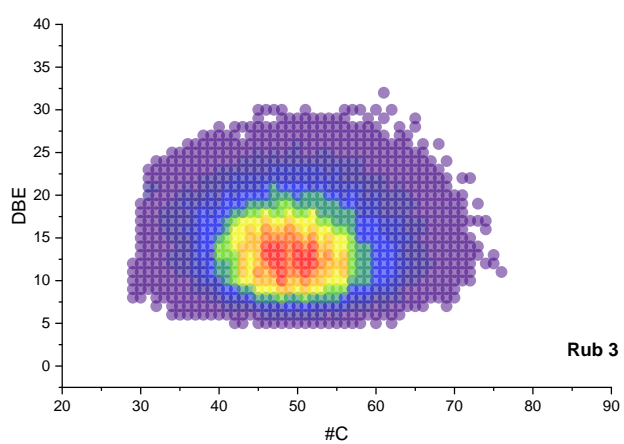
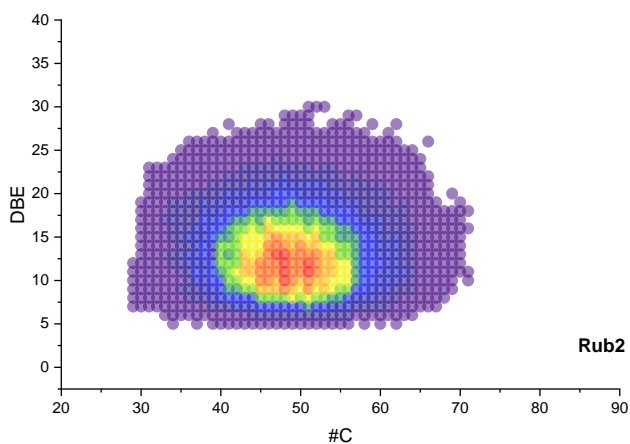
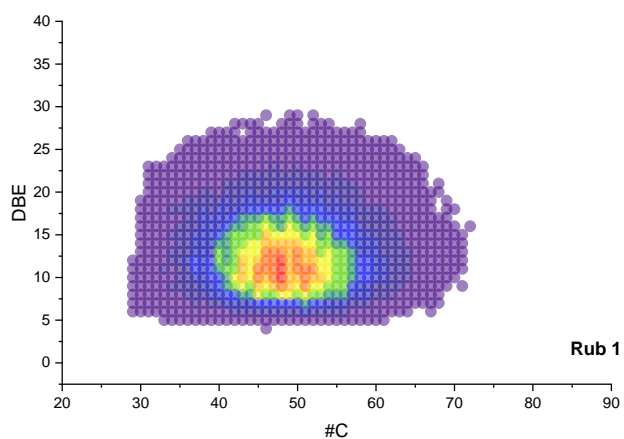
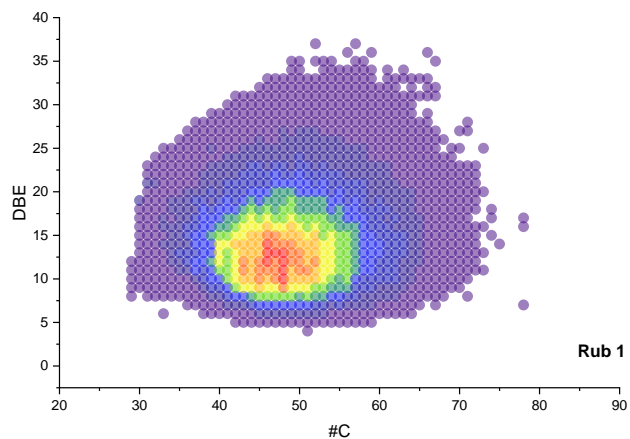
- APPI(+) CLASE O₁



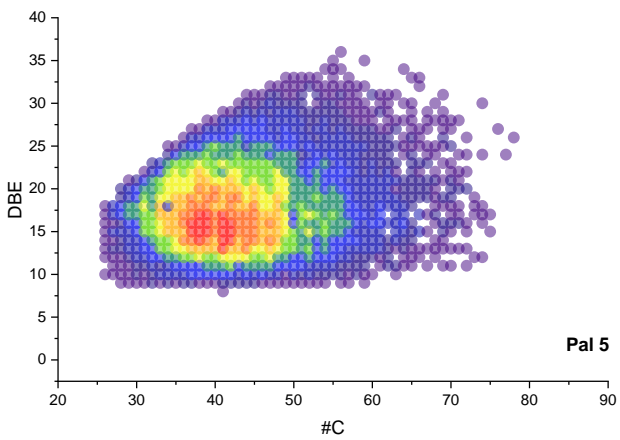
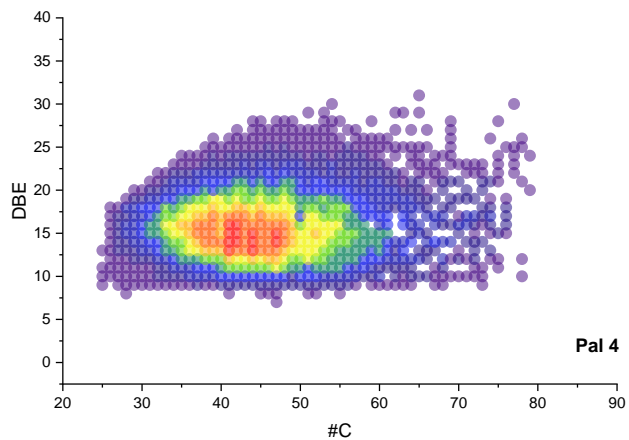
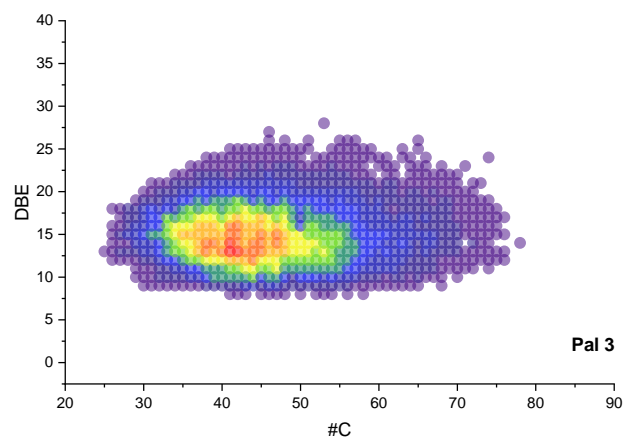
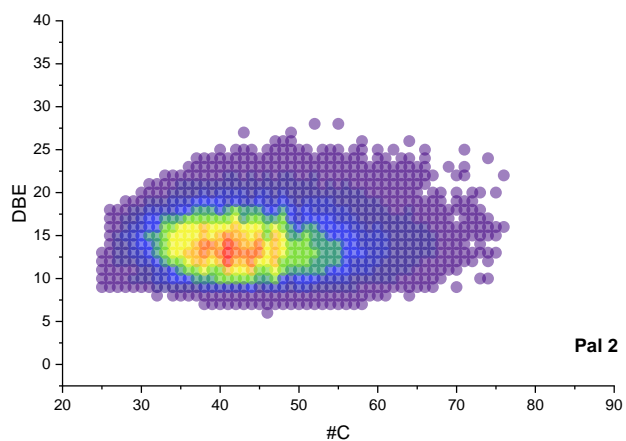
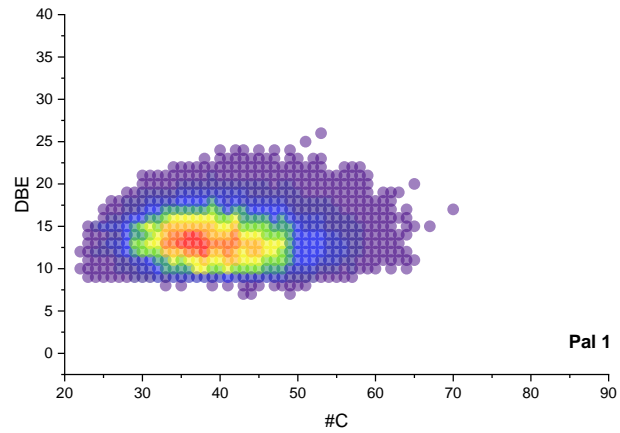
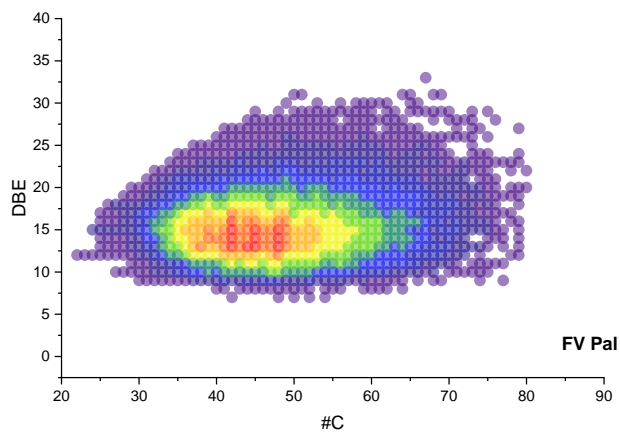


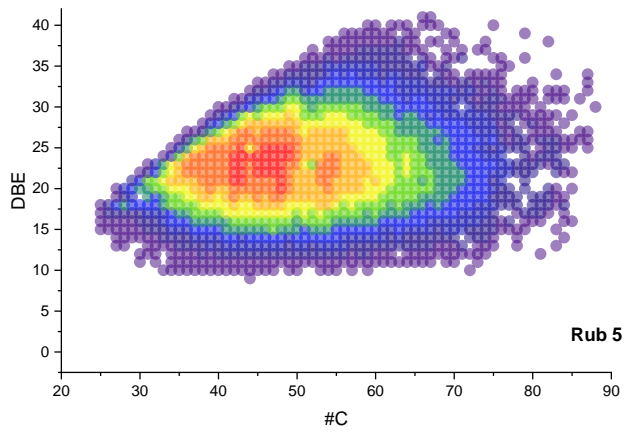
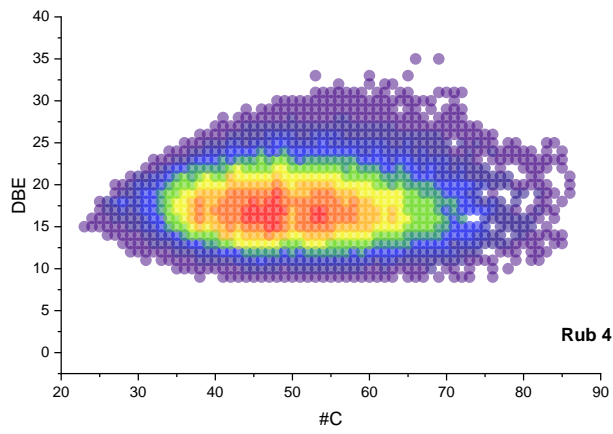
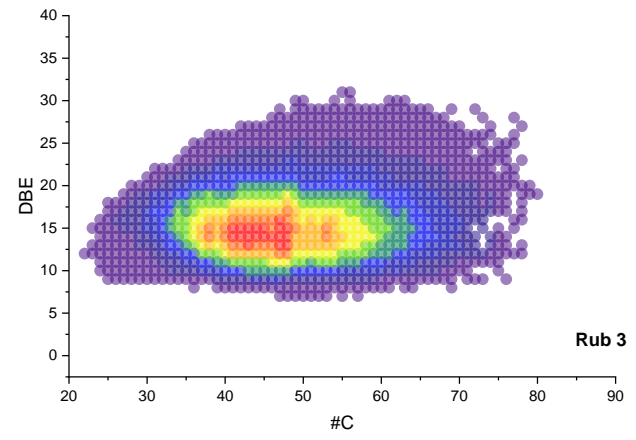
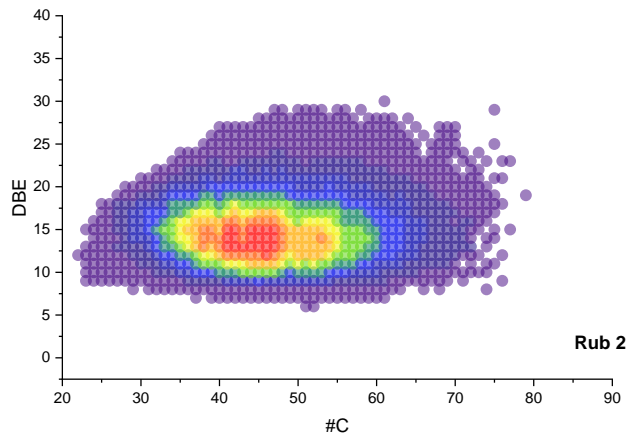
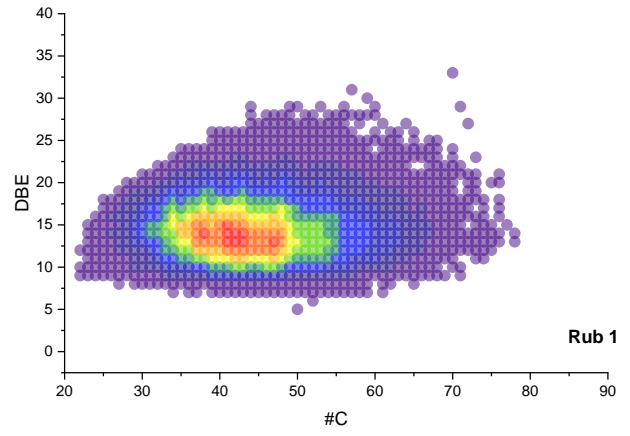
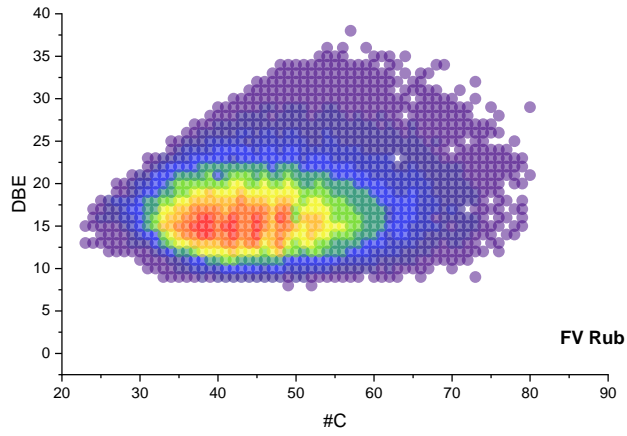
- ESI(+) CLASE N₁



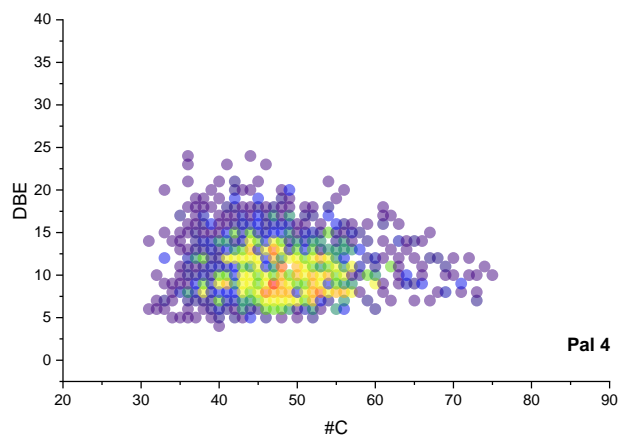
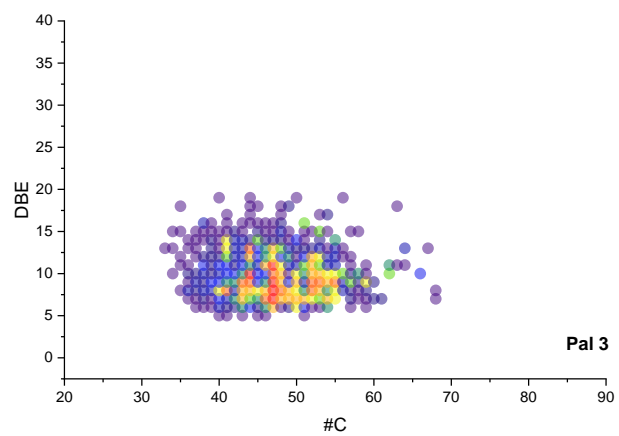
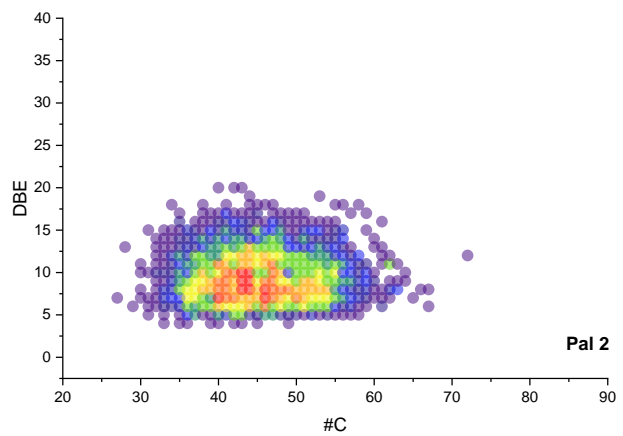
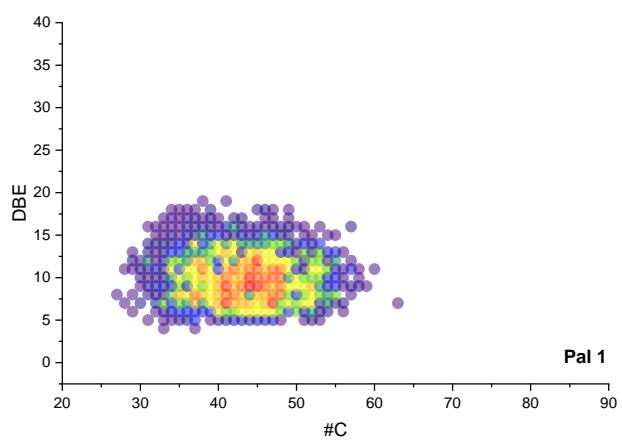
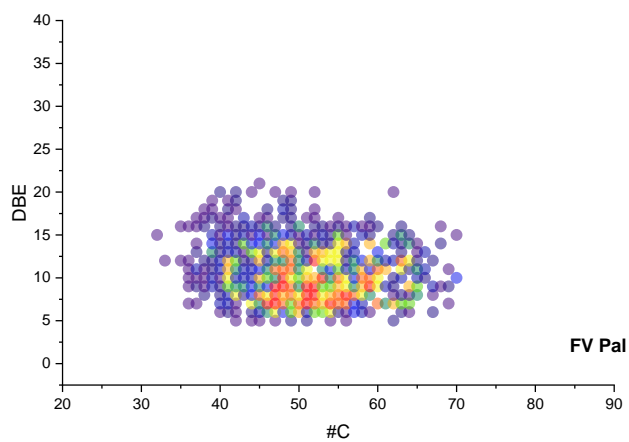


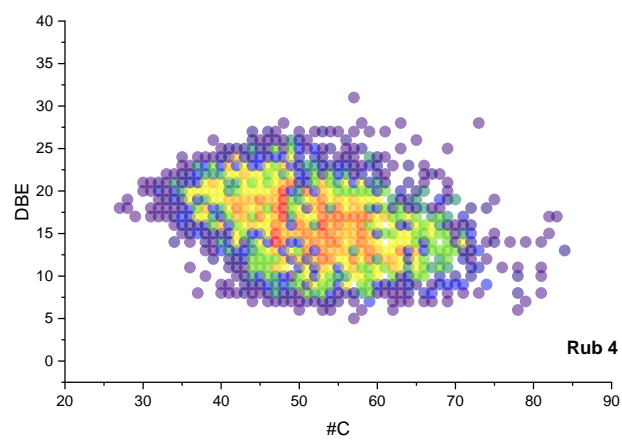
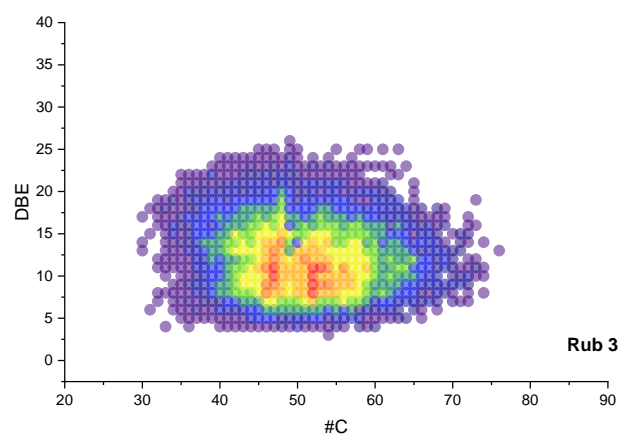
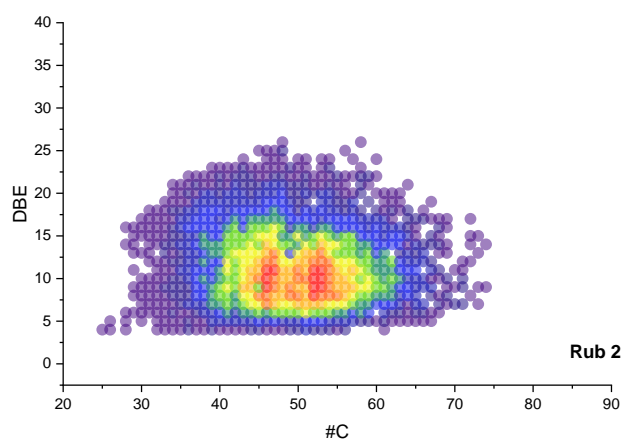
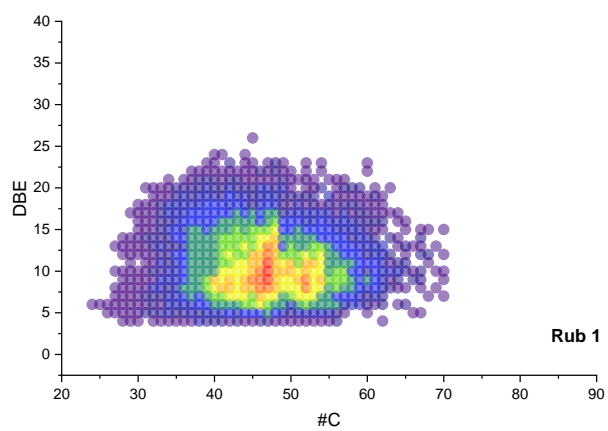
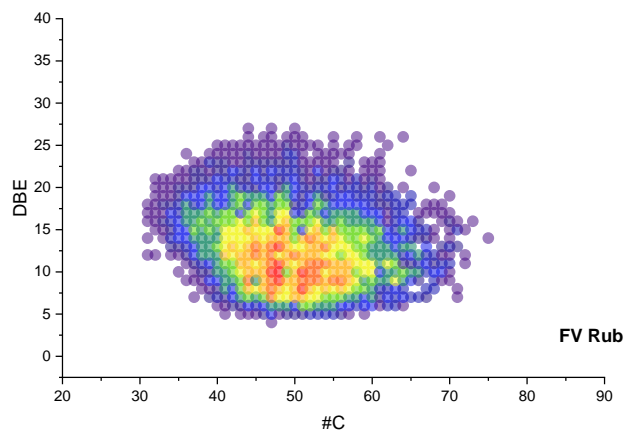
- ESI(-) CLASE N₁



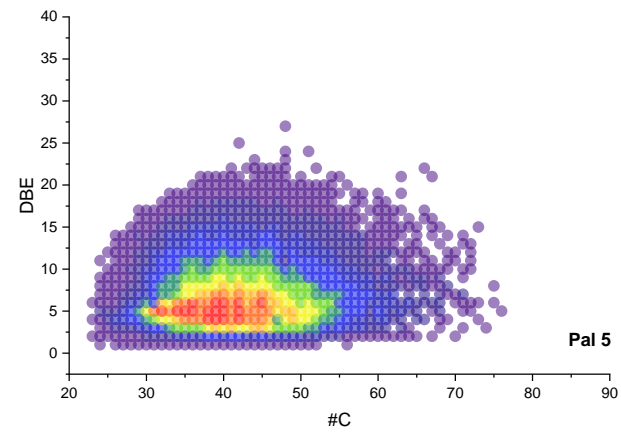
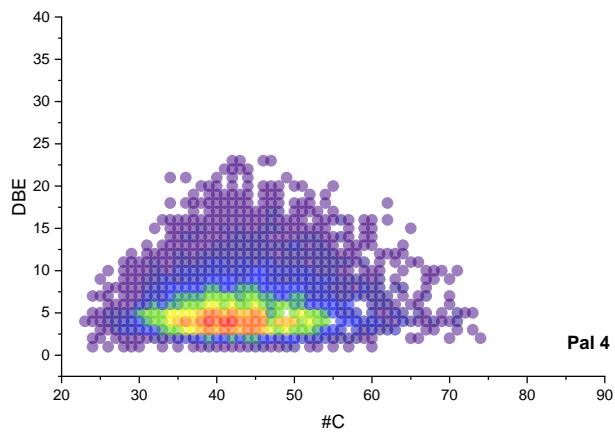
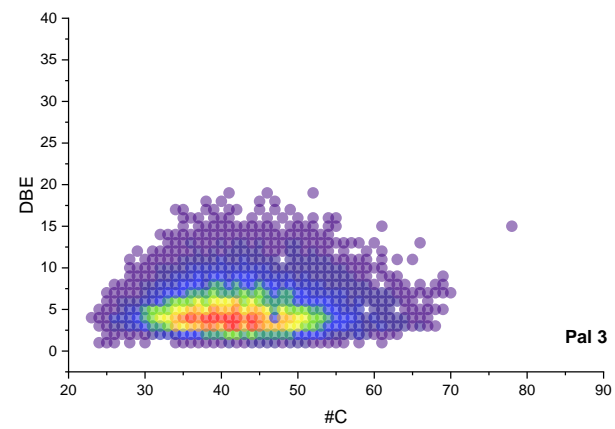
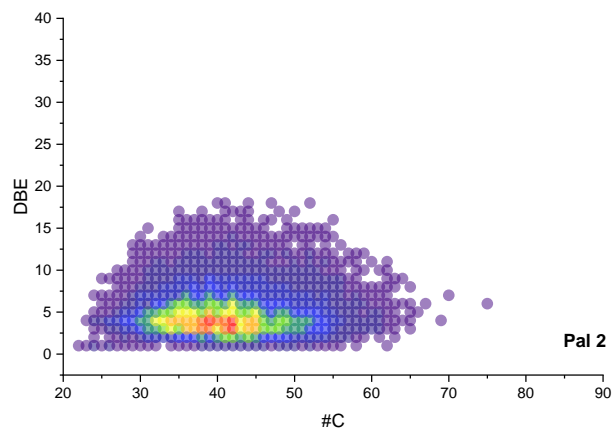
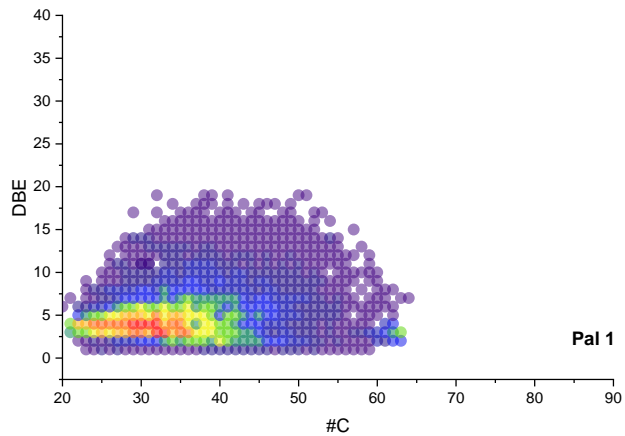
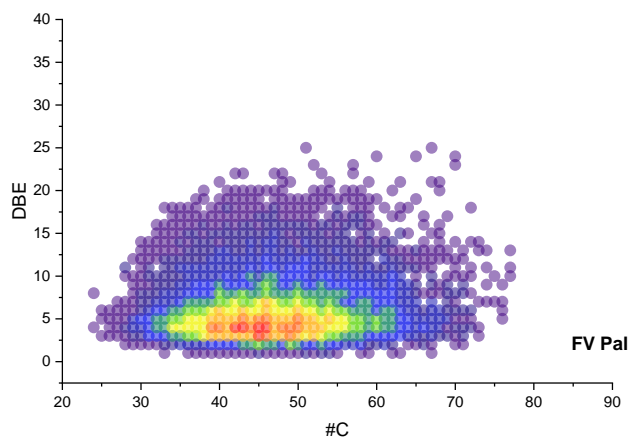


- ESI(-) CLASE O₁

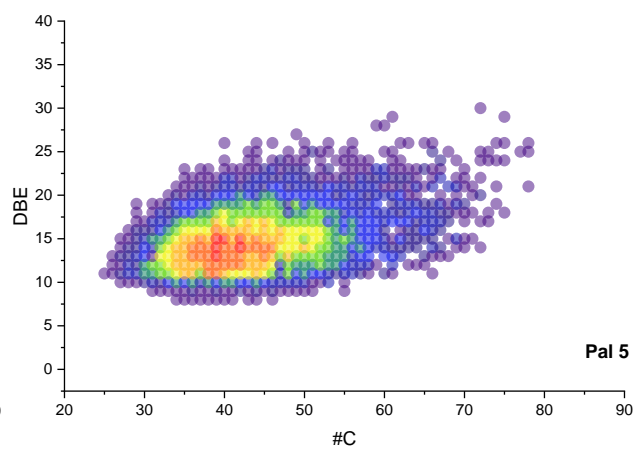
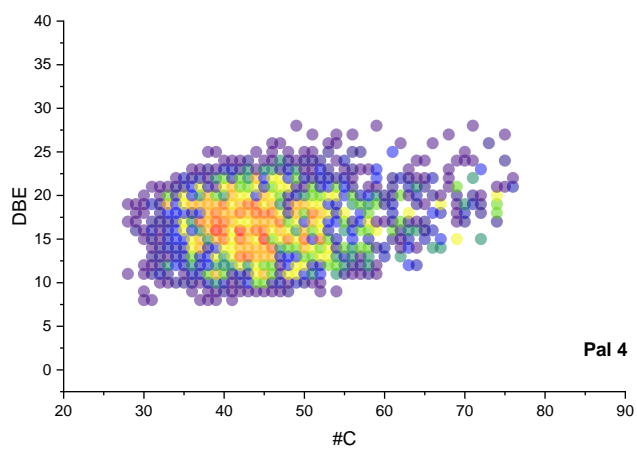
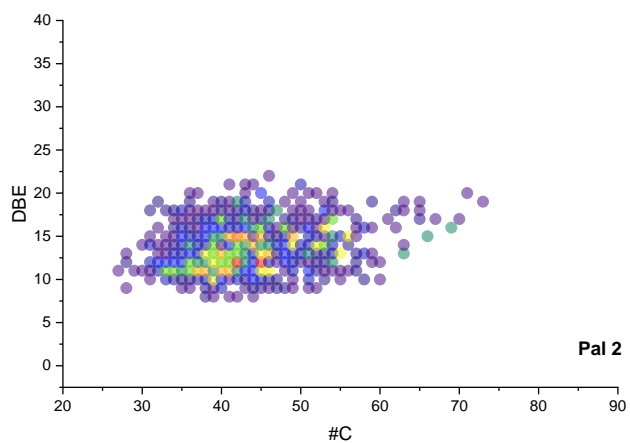
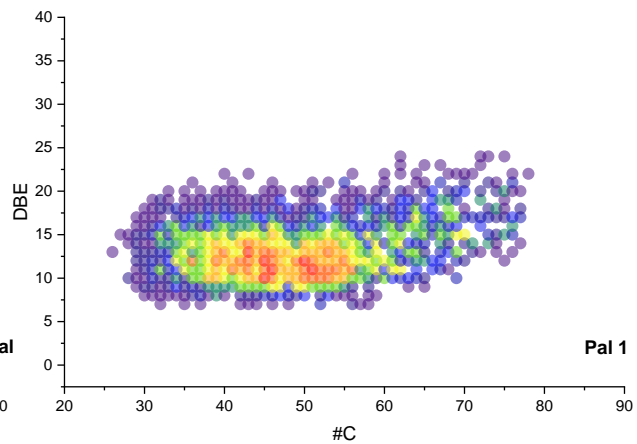
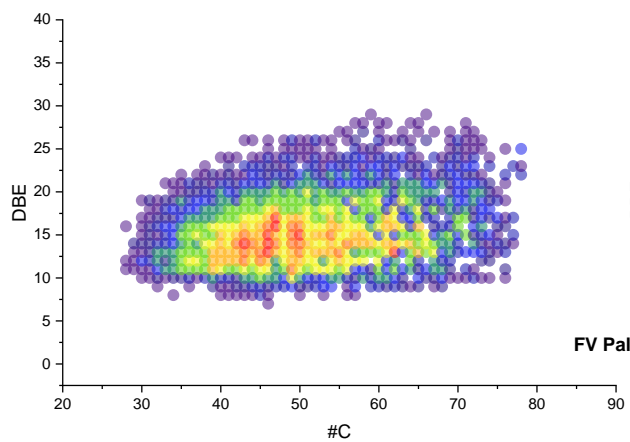




- ESI(-) CLASE O₂



- ESI(-) N_1O_2



Apéndice E. Ventanas de adquisición de los espectros stitching.

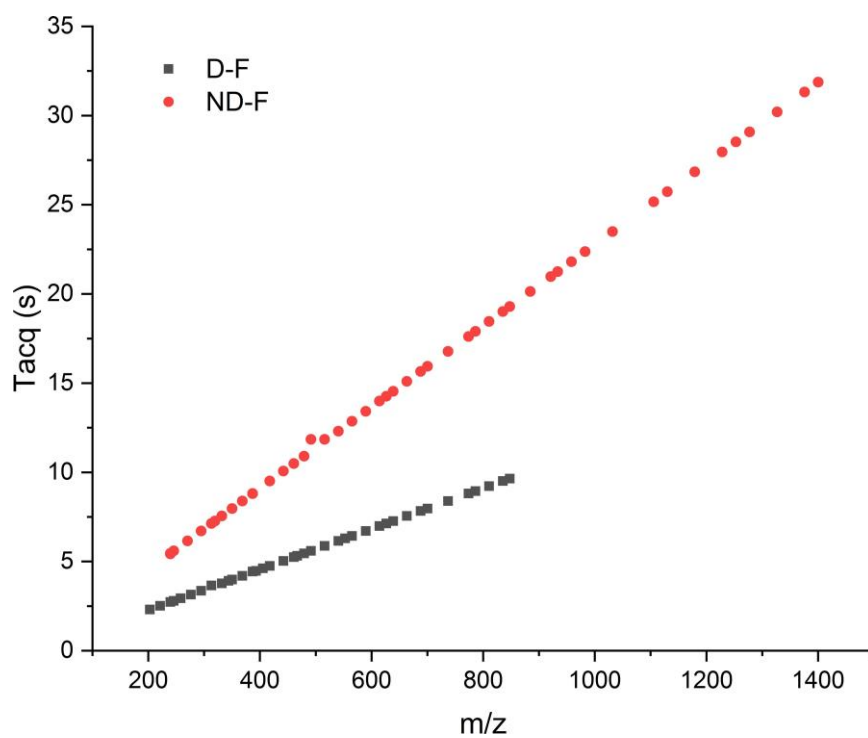
m/z central	ND-F			D-F		
	#	m/z inferior de detección	Tiempo de adquisición	#	m/z inferior de detección	Tiempo de adquisición
260				1	202.6912	2.3069
278	1	239.5439	5.426	2	221.1175	2.5166
295	2	239.5439	5.4526	3	239.5439	2.7263
312	3	245.6860	5.5924	4	245.6860	2.7962
330	4	270.2544	6.1516	5	257.9702	2.936
348	5	294.8228	6.7109	6	276.3965	3.1457
366	6	313.2491	7.1303	7	294.8228	3.3554
384	7	319.3911	7.2701	8	313.2491	3.6551
402	8	331.6753	7.5498	9	331.6753	3.775
420	9	350.1015	7.9692	10	343.9595	3.9147
438	10	368.5277	8.3886	11	350.1015	3.9846
456	11	386.9539	8.8037	12	368.5277	4.1943
475	12	386.9539	8.8084	13	386.9539	4.4404
494	13	417.6642	9.5071	14	393.0960	4.474
513	14	442.2324	10.0663	15	405.3801	4.6137
531	15	442.2324	10.0663	16	417.6642	4.7535
550	16	460.6585	10.4858	17	442.2324	5.0332
568	17	479.0846	10.9052	18	460.6585	5.2488

587	18	491.3687	11.8491	19	466.8005	5.3128
605	19	515.9367	11.8491	20	479.0846	5.4526
624	20	540.5048	12.3033	21	491.3687	5.5924
643	21	540.5048	12.3033	22	515.9367	5.8702
662	22	565.0728	12.8625	23	540.5048	6.1565
681	23	589.6408	13.4218	24	552.7888	6.2915
700	24	614.2088	13.9902	25	565.0728	6.4313
718	25	626.4927	14.2606	26	589.6408	6.7109
737	26	638.7767	14.5406	27	589.6408	6.7109
756	27	638.7767	14.5405	28	614.2088	6.9905
775	28	663.3446	15.0995	29	626.4927	7.1302
794	29	663.3446	15.0995	30	638.7767	7.2701
813	30	687.9124	15.6587	31	663.3446	7.5498
832	31	700.1963	15.9384	32	663.3446	7.5498
851	32	737.048	16.7771	33	687.9124	7.8294
870	33	773.8996	17.6161	34	700.1963	7.9692
889	34	786.1835	17.8957	35	737.048	8.3886
908	35	810.7512	18.4549	36	737.048	8.3886
927	36	835.3188	19.0142	37	773.8996	8.808
946	37	835.3188	19.0142	38	786.1835	8.9478
965	38	847.6026	19.2937	39	810.7512	9.2276
984	39	847.6026	19.2937	40	835.3188	9.5071

1002	40	847.6026	19.2937	41	847.6026	9.6469
1020	41	884.454	20.1327			
1038	42	884.454	20.1327			
1056	43	921.3053	20.9715			
1074	44	921.3053	20.9715			
1093	45	933.5891	21.2512			
1113	46	933.5891	21.2512			
1133	47	958.1566	21.8104			
1153	48	982.724	22.3696			
1173	49	982.724	22.3696			
1193	50	1031.8588	23.4981			
1213	51	1105.5608	25.1658			
1233	52	1105.5608	25.1658			
1253	53	1130.128	25.7281			
1273	54	1179.2624	26.8436			
1293	55	1179.2624	26.8436			
1313	56	1179.2624	26.8436			
1333	57	1228.3967	27.9622			
1353	58	1252.9638	28.5213			
1373	59	1277.5308	29.0805			
1393	60	1326.6648	30.1999			
1413	61	1326.6648	30.1999			

1433	62	1326.6648	30.1999
1453	63	1375.7987	31.3175
1473	64	1375.7987	31.3175
1493	65	1400.3656	31.8767

Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)



Fuente: (Palacio Lozano et al., 2019)

Apéndice F. Producción Bibliográfica

Pushing the analytical limits: new insights into complex mixtures using mass spectra segments of constant ultrahigh resolving power. *Chemical Science*, 2019, 10 (29), 6966-6978. DOI: 10.1039/c9sc02903f.

Molecular Representation of Petroleum Residues using FT-ICR-MS and Conventional Analysis. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (12), 13353-13363. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02507.

Molecular Representation of Molecular Distillation Cuts of Vacuum Residue by Spectrometry Ultra-High Resolution and Conventional Analytic. *Chemical Engineering Transactions*, 2017, 57, 1069-1074. DOI: 10.3303/CET1757179.

Chemical Characterization of Polar Species in Colombian Vacuum Residue and Its Supercritical Fluid Extraction Subfractions Using Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Chemical Engineering Transactions*, 2017, 57, 1603-1608. DOI: 10.3303/CET1757268.