

***CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS DE PETRÓLEOS COLOMBIANOS A
PARTIR DE GRUPOS FUNCIONALES***

NATALIA ALEXANDRA BOHORQUEZ TOLEDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
CONVENIO UIS-ICP
Bucaramanga
2010**

**CARACTERIZACION DE ASFALTENOS DE PETRÓLEOS COLOMBIANOS A
PARTIR DE GRUPOS FUNCIONALES**

NATALIA ALEXANDRA BOHORQUEZ TOLEDO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Química**

**Director: Dr. DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO
Universidad Industrial de Santander**

**Co-directores: Dr. ALEXANDER GUZMAN
ECOPETROL-Instituto Colombiano del Petróleo
M.Sc. HENRY ARGUELLO
Universidad Industrial de Santander**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
CONVENIO UIS-ICP
Bucaramanga
2010**

DEDICATORIA

“A mi mama Georgina por su confianza, apoyo y amor, mi tía Luz Perla por su apoyo, a mi hermanita melisa por su compañía y a mi novio kike por su apoyo y amor incondicional”

Natalia Alexandra Bohórquez Toledo

AGRADECIMIENTOS

A Dios que siempre ha estado presente en mi vida llenándome de bendiciones.

A ECOPETROL-Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la Universidad Industrial de Santander por brindarme los recursos físicos y económicos necesarios para la realización de este proyecto.

Al Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco, quien me dio la oportunidad de desarrollar este proyecto en el laboratorio de resonancia magnética nuclear (RMN) de la UIS y quien me transmitió sus conocimientos.

A mi mamá quien siempre me dio su apoyo y se esforzó siempre por brindarme todo en la vida, a mi tía Luz Perla por brindarme su apoyo durante toda mi carrera, a mi hermanita Melisa por estar siempre conmigo, a mi tía Doris y por último a mi nonita Teresa quien hubiese querido compartir conmigo la culminación de esta meta en mi vida.

A Amner Muñoz, Luz Karime Luna y el laboratorio de química orgánica dirigido por el profesor Vladimir Kouznetsov por su colaboración en este proyecto.

A Mary Helena del laboratorio de RMN-UIS quien me brindo su colaboración y apoyo en la finalización de este proyecto y su amistad incondicional.

A mis calificadores por dedicarle tiempo a la lectura y calificación de mi trabajo de grado.

A mis amigos y colegas Karen, Daisy y Juanfer a quienes les agradezco su amistad, sus consejos y sus buenos deseos, Gracias los quiero mucho.

A la familia Rondon Martínez por su apoyo

A mi novio Enrique, por estar siempre a mi lado, por escucharme, apoyarme, amarme incondicionalmente, por estar conmigo siempre y hacerme siempre feliz, te amo.

A la Universidad Industrial de Santander por el conocimiento que adquirí en este claustro.

Natalia Alexandra Bohórquez Toledo

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. BREVE PANORAMA NACIONAL DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES PESADAS	20
2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	21
2.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS	21
2.2 ASPECTOS GENERALES DE LOS ASFALTENOS	22
2.3 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO Y/O DE SUS FRACCIONES	23
2.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS ASFALTENOS	23
2.4.1 Peso Molecular	24
2.4.2 Pruebas de disolución	25
2.5 ESTUDIOS ESTRUCTURALES	25
2.5.1 Oxidación catalizado por iones de rutenio-RICO	27
2.6 MODELOS MOLECULARES	27
2.7 ALGORITMOS GENETICOS	29
2.7.1 Antecedentes	29

2.7.2 Definición.....	29
3. METODOLOGÍA.....	31
3.1 SELECCIÓN DE ASFALTENOS.....	31
3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROCÓPICA.....	32
3.3 DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LOS FONDOS DE VACÍO POR LA METODOLOGÍA UIS-ICP.....	34
3.3.1 C/H, Deficiencia de Hidrógeno [35], Número de insaturación.....	35
3.3.2 Generación del cluster o estructuras aromáticas posibles.....	36
3.3.3 Oxidación catalizada con iones rutenio (RICO).....	38
3.3.4 Concentraciones de los grupos funcionales.....	40
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS POR RMN ..	43
4.2 C/H Y DEFICIENCIA DE HIDRÓGENO, NÚMERO DE INSATURACIÓN (UN).	46
4.3 GENERACION DEL CLUSTER O ESTRUCTURAS AROMÁTICAS POSIBLES	47
4.4 REACCION CATALIZADA CON IONES RUTENIO (RICO) DE LOS ASFALTENOS.....	55

4.4.1. Resultados cualitativos de la metilación de los asfaltenos de los cuatro crudos.	56
4.5 CONJUNTO DE GRUPOS FUNCIONALES	57
5. SIMULACIONES DEL ALGORITMO GENÉTICO	59
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	72

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades de los crudos seleccionados.	31
Tabla 2. Propiedades de los asfaltenos y métodos de caracterización.....	32
Tabla 3. Tipos de hidrógenos y regiones espectrales RMN- ¹ H.....	33
Tabla 4. Tipos de carbonos y regiones espectrales RMN- ¹³ C.	34
Tabla 5. Características de los algoritmos genéticos utilizados en las simulaciones.	42
Tabla 6. %C de los cuatro asfaltenos.	45
Tabla 7. Análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación C/H y número de insaturaciones de los cuatro asfaltenos.	46
Tabla 8. AMP's básicos de los cuatro asfaltenos.....	47
Tabla 9. C _T = 212, H _T =238, C _{ar} =100, H _{ar} = 13, C _{al} =72, IP=20	48
Tabla 10. C _T = 384, H _T =456, C _{ar} =164, H _{ar} = 19, C _{al} =194, IP=13	50
Tabla 11. C _T = 315, H _T =331, C _{ar} =159, H _{ar} = 19, C _{al} =135, IP=10	52
Tabla 12. C _T = 348, H _T =380, C _{ar} =180, H _{ar} = 45, C _{al} =168, IP=38	54
Tabla 13. W muestra asfalteno y W sal ácidos de los cuatro asfaltenos.	55

Tabla 14. Fragmentos identificados en los cuatro asfalteno de metilación.	56
Tabla 15. Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2.	57
Tabla 16. Coeficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales del asfalteno del fondo de vacío del crudo 2.	57
Tabla 17. Concentraciones de grupos funcionales del asfaltenos del crudo 2 precipitados con heptano. (Método: algoritmo genético).....	58

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de las reacciones típicas RICO.	27
Figura 2. % Hidrógenos (por RMN- ¹ H) de los asfaltenos de los cuatro crudos seleccionados.	43
Figura 3. Espectro de RMN- ¹³ C del asfalteno 3.	44
Figura 4. Espectro de RMN- ¹ H del asfalteno 3.	45
Figura 5. % Carbonos aromáticos y alifáticos (parafínicos y nafténicos) por RMN- ¹³ C de los asfaltenos de los cuatro crudos seleccionados.	45
Figura 6. Concentraciones (Y _j) Vs. A _{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 1.	60
Figura 7. Concentraciones (Y _j) Vs. A _{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2.	60
Figura 8. Concentraciones (Y _j) Vs. A _{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 3.	61
Figura 9. Concentraciones (Y _j) Vs. A _{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 4.	61

LISTADO DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO 1. Fragmentos aromáticos propuestos para los asfaltenos de los fondos de vacío de los cuatro crudos.	72
ANEXO 2. Fragmentos identificados por GC-MS de la metilación realizada a los cuatro asfaltenos.	84
ANEXO 3. Datos del asfalteno del crudo 1 utilizados en el algoritmo genético. ...	88
ANEXO 4. Datos del asfalteno del crudo 3 utilizados en el algoritmo genético. ...	92
ANEXO 5. Datos del asfalteno del crudo 4 utilizados en el algoritmo genético....	96

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AG	Algoritmo Genético
°API	Gravedad API
AMP's	Parámetros Moleculares Promedio
ASTM	American Standard Testing Materials
°C	Grados centígrados
C _T	Carbonos totales por molécula promedio
C _{ar}	Carbonos aromáticos por molécula
C _{al}	Carbonos alifáticos por molécula promedio
C _{par}	Carbonos parafínicos por molécula promedio
C _{naft}	Carbonos nafténicos por molécula promedio
C _{ar-p}	Carbonos aromáticos periféricos
CDCL ₃ -d	Cloroformo deuterado
C _p	Centipoises
Cr(acac) ₃	Acetil acetonato de cromo (III)
Ec.	Ecuación
ECOPETROL	Empresa Colombiana de Petróleos
ESR	Resonancia espín electrónico
GPC	Gel Permeation Chromatography
H _T	Hidrógenos totales por molécula promedio
H _{ar}	Hidrógenos aromáticos por molécula promedio
H _{al}	Hidrógenos alifáticos por molécula promedio
HRGC-MSD	<i>High Resolution Gas Chromatography-Mass detector</i>
ICP	Instituto Colombiano del Petróleo
IR	Infrarrojo
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MW	<i>Molecular Weight</i>
n	Número de longitud de cadenas alquílicas por molécula promedio
n-C ₅	n-pentano

n-C ₇	n-heptano
RA	Número de anillos Aromáticos
RN	Número de anillos Nafténicos
SA	Número de sistemas aromáticos
RICO	<i>Ruthenium Ion Catalized Oxidation</i>
RMN- ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protones
TMS	Tetrametil Silano
UIS	Universidad Industrial de Santander
VPO	<i>Vapor Pressure osmometry</i>
Z	Deficiencia de Hidrogeno
%C _{ar}	%Carbonos aromáticos
%C _{al}	%Carbonos alifáticos
%C _{par}	%Carbonos parafínicos
%C _{naft}	%Carbonos nafténicos
%H _{ar}	%Hidrógenos aromáticos
%H _{al}	%Hidrógenos alifáticos

RESUMEN

TÍTULO:

CARACTERIZACION DE ASFALTENOS DE PETROLEOS COLOMBIANOS A PARTIR DE GRUPOS FUNCIONALES.¹

AUTORES:

Bohórquez Toledo, Natalia Alexandra.²

PALABRAS CLAVES:

Asfaltenos, Algoritmos Genéticos, RMN, oxidación RICO.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se estudió química y estructuralmente la fracción de asfaltenos de crudos colombianos. A partir del análisis elemental, espectroscópico y de un ajuste de datos con una metodología denominada Algoritmos Genéticos se obtuvo información cuantitativa de los principales grupos funcionales presentes en los asfaltenos.

Se trabajó con cuatro asfaltenos extraídos de crudos de diferente composición, se analizaron por espectroscopia RMN ¹H y ¹³C, análisis RICO (oxidación catalizada con iones de rutenio) y análisis elemental.

Con los datos de análisis elemental y el peso molecular promedio de cada asfalteno se calcularon los AMP's (Parámetros Moleculares Promedio). A partir de la espectroscopia RMN se obtuvo información para proponer los fragmentos aromáticos de los asfaltenos y por la oxidación RICO analizada por GC-MS se identificaron los fragmentos alifáticos presentes en los asfaltenos.

Una vez propuestos los grupos funcionales tanto aromáticos como alifáticos se planteó una matriz de coeficientes estequiométricos que concordó con los datos de análisis elemental y de RMN, la cual se ingresó al algoritmo genético obteniéndose la concentración de estos grupos funcionales para cada asfalteno.

Se logró determinar que los cuatro asfaltenos son diferentes en composición, es decir algunos presentan mayor cantidad de grupos funcionales aromáticos y otros presentan en su mayoría grupos funcionales alifáticos, con lo que se confirma una gran diferencia en la estructura de ellos.

¹Trabajo de grado.

² Universidad Industrial de Santander. Facultado de Ciencias. Escuela de Química. Director: Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirectores: Alexander Guzmán y Henry Arguello.

ABSTRACT

TITLE:

CHARACTERIZATION OF ASPHALTENES OF COLOMBIAN CRUDE FROM FUNCTIONAL GROUPS.¹

AUTHORS:

Bohorquez Toledo, Natalia Alexandra.²

KEY WORDS:

Asphaltenes, Genetics Algorithms, NMR, RICO Oxidation.

DESCRIPTORS:

In this work the chemistry and the structure of asphaltene fractions of Colombian crude was studied through elemental and spectroscopic analysis and data adjustment with the Genetic Algorithms methodology quantitative information about major functional groups present in the asphaltenes was obtained.

Four different asphaltenes extracted from crudes with different composition were analyzed by ¹H NMR and ¹³C spectroscopy, RICO analysis (oxidation catalyzed by ruthenium ions) and elemental analysis.

The calculation of AMP's (Average Molecular Parameters) was made by both elemental analysis and average molecular weight of asphaltenes. Information about the aromatic and aliphatic fragments of asphaltenes was obtained by NMR spectroscopy and RICO oxidation products analyzed by GC-MS respectively.

Information about the aromatic and aliphatic groups allows constructing a stoichiometric coefficient matrix. This matrix data agreed with the elemental analysis data and NMR; the matrix data included into the genetic algorithm and concentration (moles/100 g sample) of functional groups of asphaltene was obtained.

It was concluded that the four asphaltenes are different in composition, which means that some asphaltenes contained more amount of aromatic functional groups and others asphaltenes contained more aliphatic functional groups, thus confirming a difference in the structure.

¹ Work Degree, Chemistry Thesis.

² Universidad Industrial de Santander. Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Directed by: Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirector by: Alexander Guzman y Henry Arguello.

INTRODUCCIÓN

En las operaciones de la industria del petróleo, desde la exploración pasando por la explotación, por el transporte hasta por la misma refinación, es de gran impacto en la economía el problema asociado a los asfaltenos. Estos se encuentran en casi todo tipo de crudo, pero en mayor proporción se encuentran en los denominados crudos pesados y en especial en la fracción pesada denominada fondos de vacío.

Esta investigación surgió de la necesidad del país de empezar a incorporar en sus esquemas de refinación crudos pesados, porque sus crudos tradicionales se han ido agotando y las reservas existentes de crudos pesados generan una expectativa de autosuficiencia en materia de hidrocarburos por muchos años más.

La falta de experiencia en la refinación y el conocimiento molecular de los crudos y fracciones pesadas fue el motivo de la presente investigación que se realizó dentro de un convenio entre ECOPETROL-Instituto Colombiano del Petróleo y la Universidad Industrial de Santander, además se buscó el apoyo del Ingeniero M.Sc. Henry Arguello, catedrático de la Escuela de Ingeniería de Sistemas de la Universidad Industrial de Santander, experto en el tema de Algoritmos Genéticos.

En este trabajo se estudió química y estructuralmente las fracciones pesadas de crudos colombianos, aplicando una nueva metodología para generar información cuantitativa sobre los principales grupos funcionales presentes en los Asfaltenos a partir del análisis elemental y espectroscópico (Resonancia Magnética Nuclear) junto con métodos de inteligencia artificial como los Algoritmos Genéticos.

Se abordó el tema considerando necesario una comparación entre diferentes tipos de crudos colombianos, es por esto que se seleccionaron cuatro crudos representativos y extremos en composición química: desde el más parafínico,

pasando por uno intermedio, el más nafténico hasta el más aromático y pesado, estos se clasificaron según sus °API.

Las muestras de asfaltenos se analizaron estructuralmente, principalmente por RMN ^1H y ^{13}C , ya que es una de las pocas técnicas analíticas que cuantitativamente dan información sobre la composición estructural de ellos. El acompañar estos análisis con la oxidación catalizada por iones de rutenio (RICO) y sus posteriores esterificaciones analizadas por GC-MS revelan fragmentos alifáticos que existen en los asfaltenos [1]. Para el ajuste cuantitativo de los datos se recurrió a un Algoritmo Genético.

1. BREVE PANORAMA NACIONAL DEL PETRÓLEO Y SUS FRACCIONES PESADAS.

Para ECOPETROL los crudos pesados cuyo proceso de explotación, transporte y refinación demanda inversiones más altas que para los crudos medios o livianos, comenzaron a ser considerados a partir del año 2001, como opciones de crecimiento y de negocio, por lo cual, el instituto colombiano del petróleo (ICP) inició un programa para valorizar las reservas de estos materiales a través de proyectos tendientes a optimizar su recobro por métodos convencionales, la deshidratación, el transporte y la valorización de los mismos como combustibles no-convencionales mediante el uso de emulsiones inversas O-W (oil-water) de baja viscosidad [2].

El petróleo ha sido clasificado como una dispersión coloidal de un sólido (asfaltenos) en un solvente no acuoso [3]. Los crudos pesados (y/o sus fracciones), tienen inconvenientes en los procesos de explotación, transporte y refinación porque presentan viscosidades que oscilan entre 4000 y 7000 Cp a 25°C. Las altas viscosidades están asociadas a la presencia de asfaltenos que forman agregados que se supone son estabilizados por las resinas y los compuestos aromáticos y desestabilizados por las parafinas también presentes en el crudo.

El aumento de la producción de crudos pesados y los consecuentes cambios en las cargas que llegan a las refinerías, han afectado los procesos de conversión drásticamente, lo cual hace a los crudos pesados atractivos para investigación y posterior refinación [4]. Los asfaltenos son también la principal causa de la desactivación de catalizadores usados en los hidrotratamientos de crudos pesados, donde aceites y resinas son convertidos muy rápidamente en fragmentos más pequeños comparados con las fracciones de asfaltenos. Estos últimos se precipitan sobre la superficie del catalizador y bloquean sus poros [4].

En Colombia los problemas de los crudos pesados están siendo manejados mediante la ayuda de la caracterización estructural y molecular de sus constituyentes, para abordar los problemas de floculación, precipitación y agregación. Determinar la conformación estructural molecular permite el estudio de la estabilidad de los agregados formados entre resinas y asfaltenos, información que es de gran importancia, debido a que diversos problemas de producción, transporte y destilación están relacionados a su separación del crudo [3].

De acuerdo con la vicepresidencia de exploración y producción de ECOPETROL-ICP las reservas de crudos pesados en Colombia en el año 2001 oscilan entre 2600 y 5000 millones de barriles, lo cual hace necesario que se incluya estos barriles en la refinación para así generar materia prima que abastezca el mercado nacional [2]. El proyecto de crudos pesados de ECOPETROL le apunta a que en el año 2009 la producción de este tipo de petróleo ascienda a 160 mil barriles por día [5].

Las reservas de crudos pesados en Colombia se encuentran dentro del mismo cordón geológico que contiene los crudos pesados de países como Venezuela, Ecuador y Perú, siendo los de nuestro país los que presentan características más favorables debido a que poseen viscosidades menores, porcentajes de azufre y metales que son manejables y bajos niveles de contaminantes comparados con otros crudos del mercado.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS

La palabra asfaltenos fue acuñada en Francia por J.B. Boussingault en 1837. Él llamó asfaltenos a los sólidos obtenidos del residuo de la destilación que es

insoluble en alcohol y es soluble en esencia de trementina. Los asfaltenos actualmente son definidos como la fracción del petróleo (o el fondo de vacío) que precipita con n-heptano y es soluble en tolueno.

2.2 ASPECTOS GENERALES DE LOS ASFALTENOS

La primera aplicación científica de los asfaltenos fue hecha por Niépce, un físico francés quien inventó la fotografía.

En 1945, Marcusson clasificó a los asfaltenos como la fracción insoluble en gasolinas livianas y éter de petróleo. Los asfaltenos bajo condiciones normales no funden y entre los 300° y 400°C se descomponen formando carbono y compuestos volátiles, reaccionan con ácido sulfúrico formando ácidos sulfónicos debido a la estructura poliaromática de sus componentes. El color oscuro de algunos crudos del petróleo está relacionado con la presencia de los asfaltenos que no han sido adecuadamente peptizados.

Dickie et al., en 1967 [6], por microscopia electrónica encontró tamaños de asfaltenos entre 20 y 30 Å, Dwiggins (1965) y Pollack y Yen (1970) encontraron que en solución su tamaño se doblaba [7,8]. En 1974, Yen, sugirió que la estructura de los asfaltenos podría ser deducida de los análisis micro y macroscópicos mostrando sus micro y sus macro enlaces moleculares; propuso una fórmula química empírica hipotética ($C_{74}H_{87}NS_2O$) [9].

Los asfaltenos contienen C, H, N, O, S, Ni y V, que forman una serie de moléculas relativamente grandes que contienen regiones aromáticas y diversos anillos nafténicos y heteroaromáticos a los cuales se les unen cadenas parafínicas ramificadas relativamente pequeñas [10].

2.3 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO Y/O DE SUS FRACCIONES.

Por definición los asfaltenos son la fracción del crudo que precipita con n-C₇ y es soluble en tolueno. La metodología indicada en la norma ASTM D-3279 es la utilizada para extraer asfaltenos a nivel de laboratorio.

De acuerdo con Ancheyta et. al., 2002 [4], los asfaltenos extraídos con n-C₇ son de mayor peso molecular (determinado por VPO, *Vapor Pressure Osmometry*), factor de aromaticidad, número de anillos aromáticos y porcentajes de sustitución de anillos aromáticos, que los extraídos con n-C₅.

Buckley en 1999 [11], considera la separación de los asfaltenos, a partir del crudo, como un fenómeno coloidal, es decir la agregación y separación de las moléculas depende de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, en este caso fuerzas de *van der Waals* entre las especies no polares. Speight en 1991 [3], describió que la tendencia de los asfaltenos a precipitar a partir del crudo está relacionada con la aromaticidad y polaridad de los asfaltenos.

2.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS ASFALTENOS

Las propiedades de los agregados moleculares de asfaltenos han sido estudiadas por métodos físicos y químicos como IR, RMN, ESR, MS, rayos-X, ultracentrifugación, fluorescencia, microscopía electrónica, VPO, etc., y toda una serie de métodos de cromatografía como GPS, HPLC y columna. También por métodos que involucran oxidación (RICO), hidrogenación, quelación, etc. [12].

2.4.1 Peso Molecular.

De acuerdo con Strausz et. al., 2002 [13], y Groenzin et. al., 2000 [14], en la medición del peso molecular de los asfaltenos se han utilizado técnicas como VPO, MS y Fluorescencia (despolarización).

Los asfaltenos de un crudo no tienen un único peso molecular sino una distribución de el y lo que realmente se determina por la mayoría de las técnicas es el peso molecular promedio. Strausz en su investigación concluyó que la dificultad de determinar este peso molecular promedio es alta, especialmente cuando se quiere expresar en términos cuantitativos [13]. Los inconvenientes han sido relacionados a la diversidad en el tamaño y a la estructura de las moléculas de los asfaltenos.

Strausz et al., en el 2008 [15], en su artículo acerca de los errores de la aplicación de fluorescencia para la determinación del peso molecular y la estructura molecular de los asfaltenos resalta que muchos artículos relacionados con el tema (Ralston, et al. Energy & Fuel 1996, 10, 623-630 [16]; Groenzin, et al. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 11237-11245 [17]; Groenzin, et al. Energy & Fuels 2000, 14, 677-684 [13]; Groenzin, H., et al. Energy & Fuels 2003, 17, 498-503 [18]; entre otros más) están errados.

Para Strausz los estudios fueron hechos con instrumentación inapropiada conduciendo a resultados engañosos y por lo tanto a conclusiones erróneas sobre las estructuras de los asfaltenos. Además de esto el concluyó que los asfaltenos son una mezcla de diferentes compuestos desconocidos, con concentraciones desconocidas, con algunos cromóforos conocidos [15].

2.4.2 Pruebas de disolución.

Kaminski et al. en el año 2000 [19], emplearon en sus estudios n-heptano para precipitar asfaltenos de un crudo, encontraron que el 46,9% de los asfaltenos estaba en la parte sobrenadante debido a que la fracción de asfaleno inicial no fue lavada con exceso de n-C₇ después de precipitada. Los comportamientos de la disolución y de la dilución de asfaltenos en solventes orgánicos han sido investigadas usando métodos calorimétricos, método que utilizaron Zhang et al. en el 2003 [20], quienes encontraron calores de solución endotérmicos para los compuestos monoméricos y exotérmicos para los poliméricos y concluyeron que la dilución de asfaltenos en compuestos en solventes orgánicos depende tanto del peso molecular como de la estructura química .

2.5 ESTUDIOS ESTRUCTURALES.

Una forma de caracterizar los crudos es por medio de estudios estructurales. En lugar de escribir una fracción de crudo por cada uno de sus componentes, se hace en términos de unos pocos parámetros relevantes denominados AMP's (parámetros moleculares promedio) los cuales se generan a partir de la combinación de datos de RMN ¹H y ¹³C junto con el análisis elemental y peso molecular. Entre los parámetros moleculares promedio que se obtienen está el número de carbonos aromáticos, nafténico y parafínico, número y longitud de cadenas alquílicas, número de metilos sustituyentes en anillos aromáticos, grado de sustitución de anillos aromáticos, número de CH₃, CH₂, CH entre otros [10].

Algunas de las numerosas propuestas para generación de los AMP's son las de Gillet et al., 1980 y 1981 [21,22]; Williams, 1958 [23]; Hirsch et al., 1970 [24]; Clutter et al., 1972 [25]; Ladner-Snape, 1978 [26]; Kiet et al., 1978 [27]; Yoshida et

al., 1980 [28]; Qian, 1984 [29]; Delpuech et al., 1985 [30] y Rongbao et. al., 1988 [31].

Las investigaciones plantean que los asfaltenos contienen sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados, cadenas alquílicas que involucran heteroátomos y sistemas nafténicos, donde las técnicas espectroscópicas y analíticas se han enfocado en describir la estructura total de los asfaltenos como un promedio de sus estructuras presentes.

Brown y Lander en 1960 [32], describen un método en el cual combinan datos de análisis elemental y ^1H -RMN para proponer los cálculos de parámetros estructurales que no pueden determinarse por medición. En esta investigación se plantean una serie de ecuaciones para el cálculo de anillos nafténico, el número de sistemas aromáticos y el número de anillos aromáticos entre otros, sin embargo algunas de las ecuaciones utilizadas en esta investigación, por ejemplo, para el cálculo del número de anillos nafténicos ó, de átomos de carbono nafténico a partir de datos de RMN, muestran resultados errados cuando se aplican a los compuestos modelo.

En los estudios realizados por Ping'an Peng, et al. [1] la oxidación catalizada por iones de rutenio (RICO) permite la oxidación selectiva de carbono aromáticos a CO_2 mientras los saturados no son afectados. Los C_{ar} unidos a cadenas alquílicas son convertidos a grupos carboxilos; las cadenas alifáticas que unen dos anillos aromáticos, son convertidas a ácidos dicarboxílicos. Estas oxidaciones permiten la determinación cuantitativa y la distribución del tamaño en función de la longitud y el tamaño de las cadenas alquílicas unidas a anillos aromáticos y que forman puentes entre anillos aromáticos.

2.5.1. Oxidación catalizada por iones de rutenio- RICO

Esta reacción suministra una única información con respecto a la estructura alifática de los asfaltenos. Las reacciones típicas son las mostradas en la **Figura 1** [1].

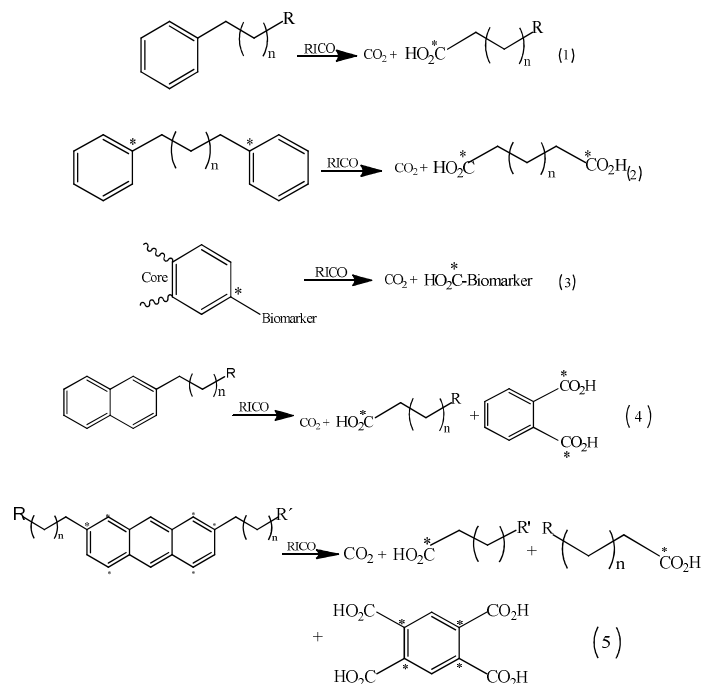


Figura 1. Esquema de las reacciones típicas RICO.

Para el análisis del producto de la reacción de cualquier fracción de asfaltenos, la mezcla que resulta es separada en fase acuosa y fase orgánica (solubles en diclorometano), siendo en esta última donde se encuentran los ácidos disueltos.

2.6 MODELOS MOLECULARES.

Los modelos moleculares se han enfocado principalmente a describir la fracción de asfaltenos en términos de una sola molécula que incorpora, en las proporciones correctas, todos los grupos y elementos que se conocen que estén presentes.

Sheremata et al., en el 2004 [33], crearon una representación molecular de los asfaltenos del crudo Athabasca utilizando un método Monte Carlo. Ellos simbolizaron las moléculas con una serie de grupos aromáticos y alifáticos. Para lograr proponer una molécula, primero los grupos fueron muestreados al azar y con un algoritmo de conexión los unían. Las moléculas seleccionadas tenían grupos aromáticos conectados por cadenas alifáticas. Con este método un gran número de moléculas fue generado (100). La mayoría de los grupos determinados por RMN de ^1H y ^{13}C fueron representados exactamente.

Diversas técnicas de separación y de espectroscopia, y combinaciones de ellas, se han empleado para generar información de las fracciones pesadas del petróleo. Petrakis, en 1983 [34], utilizó información de RMN con otras mediciones suplementarias como caracterización por parámetros moleculares promedio (AMP's), construcción de moléculas promedio y análisis de grupos funcionales. Altgelt et al. en 1993 [35], utilizaron la combinación de RMN ^1H y ^{13}C junto con los de análisis elemental y MW, para generar numerosos parámetros moleculares promedio (AMP's) tales como números de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos, número y longitud de cadenas alquílicas, número de metilos sustituyentes en anillos aromáticos, número de CH_3 , CH_2 , CH entre otros.

La mayoría de las investigaciones existentes acerca de los asfaltenos y crudos pesados se basa en la caracterización realizando análisis elementales y espectroscópicos; sin embargo estos análisis solo dan información físico-química. En la investigación reportada por Molina en 2008 [10], además de realizar un análisis físico-químico y espectroscópico de diferentes crudos colombianos, se involucró una nueva metodología en el proceso de generación de la estructura promedio de asfaltenos y fondos de vacío, que propone un método en el cual se obliga a que matemáticamente se deban cumplir requisitos asociados a la estructura. Se estableció también que para llegar a la estructura promedio es necesario generar una información cuantitativa sobre los principales grupos funcionales presentes, y para esto, se escribió un "algoritmo genético" el cual

ajusta los datos de las cantidades de estos grupos funcionales a la información espectroscópica y elemental confiable. Esta metodología es la denominada “metodología UIS-ICP”.

Esta metodología de generación de estructuras promedio aplicada a crudos es innovadora en este campo de investigación sobre los asfaltenos.

2.7 ALGORITMOS GENÉTICOS.

2.7.1 Antecedentes.

El algoritmo genético es una técnica de búsqueda basada en la teoría de la evolución de Darwin, que ha cobrado tremenda popularidad en todo el mundo durante los últimos años. Esta técnica se basa en los mecanismos de selección que utiliza la naturaleza, de acuerdo a los cuales los individuos más aptos de una población son los que sobreviven, al adaptarse más fácilmente a los cambios que se producen en su entorno.

2.7.2 Definición.

Una definición bastante completa de un algoritmo genético es la propuesta por Koza, 1992 [36], la cual propone que este es un algoritmo matemático altamente paralelo que transforma un conjunto de objetos matemáticos individuales con respecto al tiempo usando operaciones modeladas de acuerdo al principio Darwiniano de reproducción y supervivencia del más apto, y tras haberse presentado de forma natural una serie de operaciones genéticas de entre las que destaca la recombinación sexual. Cada uno de estos objetos matemáticos suele

ser una cadena de caracteres (letras o números) de longitud fija que se ajusta al modelo de las cadenas de cromosomas, y se les asocia con una cierta función matemática que refleja su aptitud [36].

Un algoritmo genético consiste en una función matemática o una rutina de software que toma como entradas a los ejemplares y retorna como salidas cuáles de ellos deben generar descendencia para la nueva generación. Los Algoritmos Genéticos usan una analogía directa con el comportamiento natural. Trabajan con una población de individuos, cada uno de los cuales representa una solución factible a un problema dado. A cada individuo se le asigna un valor ó puntuación, relacionado con la bondad de dicha solución [38].

Los principios básicos de los Algoritmos Genéticos fueron establecidos por Holland en 1975 [37], y se encuentran bien descritos en varios textos como los Goldberg [38], Davis [39], y Michalewicz [40].

Cuanto mayor sea la adaptación de un individuo al problema, mayor será la probabilidad de que el mismo sea seleccionado para reproducirse, cruzando su material genético con otro individuo seleccionado de igual forma. Este cruce producirá nuevos individuos descendientes de los anteriores, los cuales comparten algunas de las características de sus padres. Cuanto menor sea la adaptación de un individuo, menor será la probabilidad de que dicho individuo sea seleccionado para la reproducción, y por tanto de que su material genético se propague en sucesivas generaciones.

De esta manera se produce una nueva población de posibles soluciones, la cual reemplaza a la anterior y verifica la interesante propiedad de que contiene una mayor proporción de buenas características en comparación con la población anterior. Así a lo largo de las generaciones las buenas características se propagan a través de la población. Favoreciendo el cruce de los individuos mejor adaptados, van siendo exploradas las áreas más prometedoras del espacio de búsqueda. Si

el Algoritmo Genético ha sido bien diseñado, la población convergerá hacia una solución óptima del problema.

El poder de los Algoritmos Genéticos proviene del hecho de que se trata de una técnica robusta, y pueden tratar con éxito una gran variedad de problemas provenientes de diferentes áreas, incluyendo aquellos en los que otros métodos encuentran dificultades. Si bien no se garantiza que el Algoritmo Genético encuentre la solución óptima del problema, existe evidencia empírica de que se encuentran soluciones de un nivel aceptable, en un tiempo competitivo con el resto de algoritmos de optimización combinatoria.

3. METODOLOGÍA.

3.1 SELECCIÓN DE ASFALTENOS.

Se seleccionaron cuatro crudos colombianos con un amplio rango de composición química y molecular: parafínico, nafténicos, intermedio (crudo mezcla) y aromático pesado, de los cuales se extrajeron a nivel de laboratorio los asfaltenos analizados según la norma ASTM D-3279. En la **Tabla 1** Se reportan los °API de los crudos seleccionados para la extracción de los asfaltenos, estos rangos cubren desde el más liviano (crudo 1) hasta el aromático pesado (crudo 4).

Tabla 1. Propiedades de los crudos seleccionados.

CRUDO	°API	TIPO DE CRUDO
CRUDO 1	40	Parafínico liviano
CRUDO 2	25	Nafténico
CRUDO 3	28	Parafínico intermedio
CRUDO 4	12.3	Aromático pesado

3.2 CARACTERIZACIÓN ESPECTROCÓPICA.

El análisis elemental de la fracción de asfaltenos de los diferentes crudos fue realizado en ECOPETROL S.A – Instituto Colombiano del Petróleo. El análisis espectroscópico RMN de ^1H y ^{13}C de la fracción de los asfaltenos fueron realizadas en el laboratorio de RMN de la Universidad Industrial de Santander. Todas las mediciones fueron realizadas de acuerdo a los métodos ASTM para cada caso específico (ver **Tabla 2**).

Tabla 2. Propiedades de los asfaltenos y métodos de caracterización.

PROPIEDAD	MÉTODO
Gravedad API	ASTM D-5002
Contenido de Azufre, Nitrógeno y metales	ASTM D-4294, ASTM 3228-96, ASTM D-5863 y ASTM D-5184.
Contenido de Hidrógeno y Carbono	ASTM D-5291
Extracción de asfaltenos	ASTM D-3279

- Resonancia Magnética Nuclear

Para la obtención de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los asfaltenos se prepararon soluciones de CDCl_3 del 4% w y se utilizó el CDCl_3 como referencia para asignación de la escala (el CDCl_3 -d utilizado para la obtención del espectro de ^{13}C contenía $\text{Cr}(\text{acac})_3$ utilizado como relajante). Fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Avance 3 de 400MHz ultrashield. En los espectros de RMN de ^1H se utilizaron pulsos de 30° (Bruker, zg30 pulse sequence, $9.6\mu\text{s}$). Los tiempos entre pulsos fueron de 1, 2, 4, 6 y 8 s. Se compararon las áreas de integración obtenidas a 10 s con las demás obtenidas a diferentes tiempos entre

pulsos. Todas las áreas fueron iguales dentro del error experimental. Se escogió el tiempo entre pulsos de 10 segundos y 16 barridas para archivar los espectros. La fase y la línea base de los espectros fueron ajustados manualmente.

Las áreas de integración de los espectros de RMN-¹H se presentan en la **Tabla 3**, estos fueron divididos en ocho áreas de integración y las áreas de integración de los espectros de RMN-¹³C en la **Tabla 4**, estos fueron divididos en 3 áreas de integración.

Los espectros fueron normalizados para las diferentes muestras. Para mayor precisión, las áreas finalmente utilizadas fueron el promedio de cinco integraciones de cada una de ellas y solamente se escogieron cuando la desviación estándar de cada area fue menor del 1%. Se genero la información molecular y los resultados se reportan en la sección 5.1.

Tabla 3. Tipos de hidrógenos y regiones espectrales RMN-¹H [10].

(ppm)	Término	Tipo de Hidrógeno
0.5-1.0	H8	γ -CH ₃ , algunos CH nafténicos y CH ₂
1.0-2.0	H7	β -CH ₂ , algunos β -CH, CH, CH ₂ en posiciones β y α -CH ₃ en oleofinas
2.0-3.0	H6	α -CH ₃ en carbonos aromáticos, α -CH, CH ₂ en carbonos aromáticos
3.0-6.0	H5	CH ₂ puentes y Oleofinas
6.0-6.85	H4	Mono-aromáticos
6.925-8.0	H3	Di-aromáticos y algunos tri-, tetra-aromáticos
8.0-9.0	H2	Algunos tri y tetra-aromáticos
9.0-10.5	H1	Algunos tetra-aromáticos

Tabla 4. Tipos de carbonos y regiones espectrales RMN-¹³C [10].

(ppm)	Término	Tipo de Carbonos
178-160.0	C1	Carbono carbonílico Carbonos aromáticos no protonados, saturados C alfa a un átomo de oxígeno, tipo benzo y dibenzofurano Carbono alfa un átomo de azufre o nitrógeno, tipo benzo y dibenzotiofeno y benzopiridina
160.0-129.0	C2	Carbonos aromáticos unidos a un grupo metilo y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos
129.2-110.0	C3	Carbonos aromáticos protonados, carbonos alquénicos tipo C=C en anillo benzonafténicos y cadenas alquílicas
110.0-85.0	C4	Carbonos puente de tres anillos aromáticos
78.0-60.0	C5	Carbono alfa a un grupo hidroxilo
60.0-50.0	C6	Carbonos parafínicos terciarios, (CH) y cuaternarios
50.0-21.5	C7	Carbonos nafténicos y parafínicos del tipo CH ₂ y CH
21.5-18.5	C8	Carbonos metílicos alfa a un anillo aromático
18.5-3.0	C9	Carbono tipo CH ₃

3.3 DETERMINACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES PRESENTES EN LOS FONDOS DE VACÍO POR LA METODOLOGÍA UIS-ICP.

La metodología propuesta tiene el siguiente esquema general, y fue la utilizada por Molina [10]:

1. Cálculo de la relación C/H, deficiencia de hidrógeno y número de insaturación.
2. Generación del cluster o estructuras aromáticas posibles.
3. Generación de las sub-estructuras alifáticas.
 - Reacciones de oxidación con iones rutenio- RICO.
 - Determinación cuantitativa de grupos funcionales.

Como se mencionó anteriormente ni los resultados del análisis RICO ni las de derivatización son cuantitativas, pero los resultados de GC-MS de estas muestras sí revelan qué fragmentos alifáticos existen en los asfaltenos.

A partir de todos estos resultados se propuso un conjunto de grupos funcionales y se encontraron las concentraciones de estos en los asfaltenos utilizando la herramienta de algoritmos genéticos, de modo que satisfagan los datos de análisis elemental y RMN.

3.3.1 C/H, Deficiencia de Hidrogeno [35], Número de insaturación [41]

Los crudos se clasificaron inicialmente basados en la densidad en parafínicos ($^{\circ}\text{API} >30$), intermedios ($\text{API} = 20-30$), nafténicos ($^{\circ}\text{API} <20$) y asfálticos. La relación H/C es popular para la medida de la no-parafinidad. Z, describe la deficiencia de hidrógeno; en general $\text{C}_n\text{H}_{2n+Z}\text{X}$ (X: uno o varios heteroátomos). Para el caso de parafinas $Z=2$ y decrece en dos unidades por cada doble enlace y cada anillo.

El número de insaturación (UN) es importante porque este es el número de enlaces múltiples más anillos presentes y sirve para suministrar información acerca de la relativa complejidad de un compuesto. Un doble enlace tiene $\text{UN}=1$, un triple enlace $\text{UN}=2$. La **Ec.1** puede ser usada para calcular el UN de cualquier tipo de compuestos con C, H, N, O, S y halógenos:

Para el compuesto $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{X}_e$ (X = F, Cl, Br, I)

$$\text{UN} = \frac{[(2a + 2) - (b - d + e)]}{2} \quad \text{Ec.1}$$

Los resultados de C/H, Deficiencia de Hidrógeno, Número de insaturación se reportan en la sección 5.2.

Los datos registrados en las **Tabla 7** de la sección 4.2 para todos los asfaltenos fueron tomados en el ICP-ECOPETROL con el método de GPC (*Cromatografía de permeación por Gel*) para el cálculo del peso molecular promedio y el método LECO fue el utilizado para el análisis elemental.

3.3.2 Generación del cluster o estructuras aromáticas posibles [10]

En la investigación realizada por Molina [10], se propuso un modelo de predicción que simultáneamente genera estructuras aromáticas y alifáticas posibles. Éste requiere como datos de entrada el número total de carbonos (C), número de carbonos aromáticos (C_{ar}), número de carbonos nafténicos (C_{naft}) y número de carbonos parafínicos (C_{par}) y genera el número de anillos nafténicos (RN), el número de anillos aromáticos (RA), el número de sistemas aromáticos (SA) y el número de carbonos aromáticos periféricos (C_{ar-p}); en todo los casos los valores de RA, RN, SA, y C_{ar-p} deben ser cero o números enteros positivos.

Con base en lo anterior en la investigación realizada por Molina [10] se propusieron nuevas y diferentes ecuaciones a las encontradas en la literatura, las cuales generaban valores negativos; estas ecuaciones fueron aplicadas a moléculas de pruebas las cuales arrojaron buenos resultados.

Las ecuaciones propuestas por Molina [10] y las cuales fueron aplicadas en esta investigación son:

$$RA = \frac{C - C_{naft} - C_{par} + C_{ar-cc} + (2 * C_{ar-ccc})}{6} \quad \text{Ec. 2}$$

$$SA = RA - \frac{(C_{ar-cc} + C_{ar-ccc})}{2} \quad \text{Ec.3}$$

$$RN = C + 1 - \frac{(H + C_{ar})}{2} - RP - IP \quad \text{Ec.4}$$

$$Car - p = C - C_{naft} - C_{par} - C_{ar-cc} - C_{ar-ccc} \quad \text{Ec.5}$$

Donde:

C = número de carbonos totales. C_{naft} = número de carbonos nafténicos.

C_{par} = número de carbonos parafínicos

C_{ar-cc} = Numero de carbonos catacondensados.

H = Número de hidrógenos total.

C_{ar-ccc} = número de carbonos pericondensados.

IP = número de insaturaciones (no aromáticas). Ej. C=C

- Carbonos Alifáticos:

Los carbonos alifáticos (C_{al}), y por cálculo de los AMP's, están distribuidos entre los carbonos parafínicos (C_{par}) y carbonos nafténicos (C_{naft}). La fórmula general para cuando los naftenos están libres es C_nH_{2n-5} y cuando se supone que las anteriores estructuras nafténicas están unidas a un anillo aromático es la Ec. 6 [10].

$$\text{Formula-naftenos} = C_nH_{2n+5.4} \quad \text{Ec. 6}$$

Para los carbonos parafínicos se supuso que podían tener ramificaciones como metilos ($\#CH_3$), también insaturaciones ($\#C=C$) y anillos nafténicos (RN) y se plantearon diferentes combinaciones de posibles parafinas, la formula general para estas parafinas es la ecuación 7 [10].

$$\text{Formula-parafinas} = C_n H_{2n+2.6} \quad \text{Ec.7}$$

A partir del dato de protones alifáticos (por RMN-¹H) se recalcula el número de $C_{par} + C_{naft}$ combinando la Ec. 6 y la Ec.7 así [10]:

$$(2 \cdot C_{par} + 2.6) + (2 \cdot C_{naft} - 5.4) = H_{al} \quad \text{Ec.8}$$

Despejando

$$(C_{par} + C_{naft}) = \frac{H_{al} + 2.8}{2} \quad \text{Ec.9}$$

Los resultados de las posibles estructuras aromáticas se reportan en la sección 4.3.

3.3.3 Oxidación catalizada con iones rutenio (RICO)

Se realizó la reacción de oxidación catalizada con iones de rutenio (RICO) para obtener la parte alifática de los asfaltenos. Las muestras de asfaltenos fueron oxidadas utilizando la metodología reportada por Molina en 2008 [10]:

En un reactor, se añadió 250 mg asfalteno, 50 mg de cloruro de rutenio hidratado ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$) y alrededor de 1 g de metaperiodato de sodio ($NaIO_4$). Posteriormente se adicionaron 5 mL de cloroformo ($CHCl_3$), 5 mL de acetonitrilo (CH_3CN) y 7,5 mL de agua (H_2O). La mezcla fue agitada por 24 horas a una temperatura aproximada de 50°C. Al completar la reacción, la solución resultante se filtró por gravedad y se realizó lavado con diclorometano (4x10 mL). Una vez seco el papel filtro, se pesó para conocer la cantidad de asfalteno que no

reaccionó. Posteriormente se realizó una extracción con diclorometano (CH_2Cl_2) del filtrado y a la fase orgánica resultante se le adicionó gotas de una solución acuosa al 10% de NaOH hasta que el pH de la mezcla alcanzó un valor de 9 – 10. La solución obtenida se concentró por rotoevaporación para finalmente obtener las respectivas sales sódicas. Esta metodología se aplicó para los 4 asfaltenos.

-Esterificación de las sales de ácidos carboxílicos.

Los productos de la oxidación RICO de los asfaltenos fueron metilados y posteriormente analizados por GC-MS [4].

-Metilación.

En un reactor se adicionó 150 mg de las sales sódicas obtenidas de la reacción RICO, 0.3 g de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y 5 mL de metanol (CH_3OH). La mezcla fue agitada durante 12 horas a una temperatura aproximada de 40 °C, tiempo después del cual se añadió 5 mL de agua (H_2O) para detener la reacción. Posteriormente se redujo el yodo añadiendo zinc en polvo y se realizó la extracción de los productos con heptano (3 x 2 mL). La fase orgánica resultante se concentró a 1 mL con N_2 para su análisis GC-MS.

-Análisis instrumental de los ésteres producidos.

El análisis de las fracciones RICO se realizó por HRGC/MSD las cuales fueron realizadas en ECOPETROL S.A – Instituto Colombiano del Petróleo.

HRGC/MSD. Se utilizó un cromatógrafo de gases 68.90 con detector selectivo de masas 5973, marca Agilent Technologies, del Laboratorio de Aguas y Suelos, área Ambiental de ECOPETROL S.A.-ICP. Se empleó una relación de splits 10:1, el gas de arrastre fue helio, se utilizó una columna ZB-1 (60m x 0,10 mm x 0.25 nm).

Las muestras fueron disueltas en diclorometano para su inyección. La rampa de calentamiento fue la siguiente: temperatura inicial, 80 °C, calentamiento hasta 100 °C a 10 °C/min; calentamiento hasta 180 °C a 5 °C/min; calentamiento hasta 260 °C a 2 °C/min; calentamiento hasta 320 °C a 5 °C/min, dejando 15 minutos a 320 °C. La línea de transferencia se mantuvo a 320 °C, fuente de iones a 250 °C y 70 eV como energía de los electrones bombardeantes. El analizador cuadrupolar trabajó en el rango de masas m/z 50-600.

Los resultados de la oxidación RICO y su posterior esterificación se reportan en la sección 4.4 y en el anexo 2.

3.3.4 Concentraciones de los grupos funcionales [10].

La concentración de los grupos funcionales se relacionaron a través de un conjunto de ecuaciones balanceadas que pueden ser expresadas en la matriz de la metodología utilizada por Molina en 2008:

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} y_j = b_i \quad (i = 1, \dots, m) \quad \text{Ec.10}$$

Donde y_j ($j= 1, \dots, n$) es la concentración desconocida de un grupo funcional, b_i ($i= 1, \dots, n$) son las cantidades determinadas por RMN y análisis elemental; A_{ij} son los coeficientes estequiométricos. Las concentraciones y_j no deben ser negativas.

Si existe un espacio de soluciones, entonces la mezcla puede ser caracterizada escogiendo una única solución de esas. Para seleccionar una única solución de muchas posible, se optó por un método computacional. El sistema de ecuaciones que se obtiene con la Ec. 10 tiene la dificultad que $n < m$ originando que tenga

infinitas o ninguna solución y los métodos para resolver este tipo de ecuaciones tradicionalmente son métodos aproximados que minimizan alguna función relacionada al sistema de ecuaciones. Para el sistema de ecuaciones puede ser planteada la siguiente función que minimización asociada:

$$E_i = b_i - \sum_{j=1}^n Y_j A_{ij} \quad \text{Ec. 11}$$

Cada uno de los términos E_i debe en lo posible tender hacia 0, sin embargo en la práctica resulta conveniente tratar de minimizar el error cuadrático medio de todas las ecuaciones, como es mostrado a continuación:

$$E = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E_i^2 \quad \text{Ec. 12}$$

La solución de la Ec. 10 mediante la herramienta computacional algoritmo genético está sujeta a la función de optimización dada por la Ec. 11.

La simulación en el algoritmo genético deberá satisfacer los datos de los diferentes análisis realizados a la muestra de asfaltenos con el fin de ingresarlos y generar la concentración de cada uno de estos grupos funcionales en cada asfalteno. Una vez determinadas las características principales del algoritmo genético este se colocó a prueba para solucionar el sistema de ecuaciones. El algoritmo genético a optimizar fue el reportado por Molina en 2008.

En la **Tabla 5** se resumen las principales características del AG utilizado en las simulaciones.

Las características del AG para solucionar el sistema de ecuaciones se resume así:

-Tiempo promedio de calculo*	24 horas
-Numero de generaciones	200 000

*Los resultados de tiempo están sujetos a una arquitectura con un procesador Pentium IV con 4 núcleos de 3.2 GHz, 4 GB de memoria RAM.

Es importante señalar que a menos que exista información adicional para resolver el sistema de ecuaciones propuesto en la Ec 1, cada vez que se corra el AG pueden obtenerse resultados diferentes.

Esto es una consecuencia del hecho de que existen menos ecuaciones que incógnitas. Las concentraciones promedio de los grupos funcionales (después de 5 corridas del AG) se reportan en los anexo 3, 4 y 5.

Tabla 5. Características de los algoritmos genéticos utilizados en las simulaciones.

CARACTERÍSTICA	INTERVALOS
Número de individuos	[30-100] individuos
Mínimo y máximo de cada cromosoma	[0 1]
Resolución	[30-50]bits
Tamaño de los cromosomas	n x Resolución
Porcentaje de cruce de individuos	[10%-30%]
Porcentaje de mutación	[0.05%-1%]
Criterio de selección	Ruleta
Función de maximización	$E = -\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E_i^2$
Número de generaciones	200.000
Criterio de parada	Máximo número de generaciones
Característica especial	Se mantiene el mejor individuo de la generación pasada en la generación actual.
Característica especial	Se corren simultáneamente K algoritmos genéticos distintos y cada p generaciones se intercambian los mejores individuos. Al final de la simulación se selecciona el mejor individuo de todos los algoritmos genéticos.
Característica especial	En cada generación del AG se realiza el escalado de los valores de desempeño de cada individuo en el intervalo [0 1], esto con el objetivo de homogenizar el proceso de convergencia entre una generación y la siguiente [112, 113].

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS POR RMN

Se utilizó la asignación de las tablas 3 y 4 para estudiar estructuralmente los asfaltenos por RMN de ^1H y ^{13}C , respectivamente. En la **Figura 2** se muestra el % Hidrógenos de los asfaltenos extraídos de los cuatro crudos seleccionados.

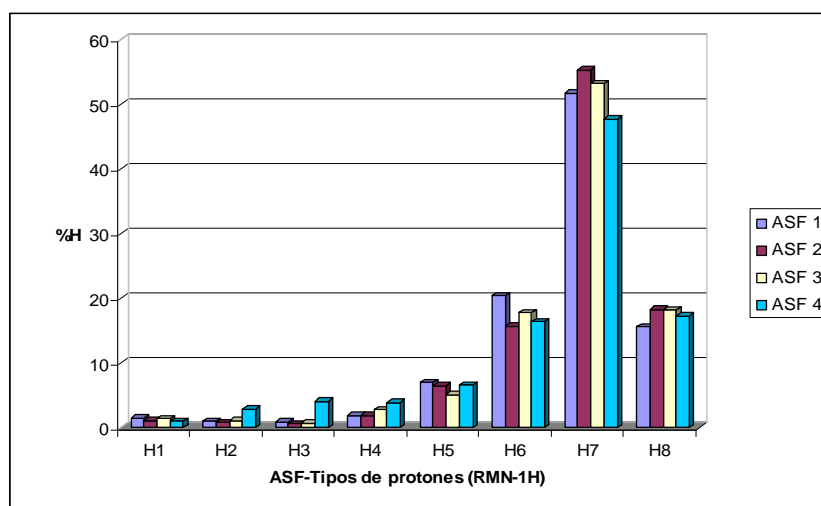


Figura 2. % Hidrógenos (por RMN- ^1H) de los asfaltenos de los cuatro crudos seleccionados.

De la figura 2, el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2 es el de menor %H y el de mayor H7 (ver **Tabla 3**). El asfalteno del fondo de vacío del crudo 4 es el de comportamiento opuesto a él. La tendencia de las áreas H4-H6 es aumentar del asfalteno 1 al 4 (del más parafínico al más aromático), es decir, a mayor número de hidrógenos asociados a cadenas parafínicas unidas a carbonos aromáticos. Las H1, H2 y H3 no tienen una tendencia definida.

La mayor diferencia entre los asfaltenos 1 y 4 (**Figura 2**) está en los hidrógenos H7 (1.00-2.00 ppm) los β -CH₂, algunos β -CH, CH, CH₂ en posiciones β y α -CH₃ en oleofinas. Lo que indica que muy probablemente los CH₂ de parafinas son mayores proporcionalmente en el asfalteno del fondo de vacío del crudo 1.

En la **Figuras 3** se muestra el espectro de RMN-¹³C del asfalteno 3 y en la figura 4 se muestra el espectro de RMN-¹H de este mismo asfalteno.

En la **Tabla 6** se encuentran los %C de los cuatro asfaltenos; con estos datos se realizó la figura 5 que es una gráfica comparativa del %C en los cuatro asfaltenos, observándose que el asfalteno 4 es el más aromático y el más alifático es el asfalteno 2; también se observa que el asfalteno 1 presenta en promedio la mayor longitud de cadenas alquílicas (n) y el mayor número de carbonilos en promedio.

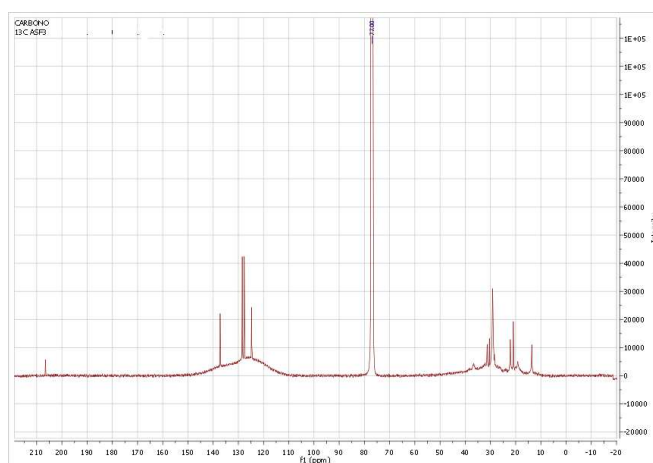


Figura 3. Espectro de RMN-¹³C del asfalteno 3.

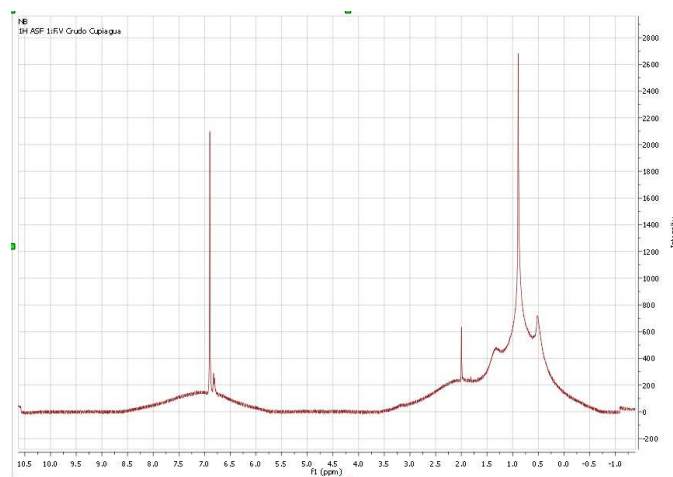


Figura 4. Espectro de RMN-¹H del asfalto 3.

Tabla 6. %C de los cuatro asfaltos.

ASF	n	%Car	%Cal		C (C=O)
			%Cpar	%Cnaf	
1	9,8	64,3	22,3	10,3	3,10
2	5,4	49,5	12,8	36,9	-
3	2,6	56,9	22,4	20,4	0,32
4	8,9	73,7	5,2	21,0	-

ASF: Asfalto, %Car: Porcentaje de carbonos aromáticos, %Cnaf: porcentaje de carbonos nafténicos y %Cpar : porcentaje de carbonos parafínicos, n: número y longitud de cadenas alquílicas.

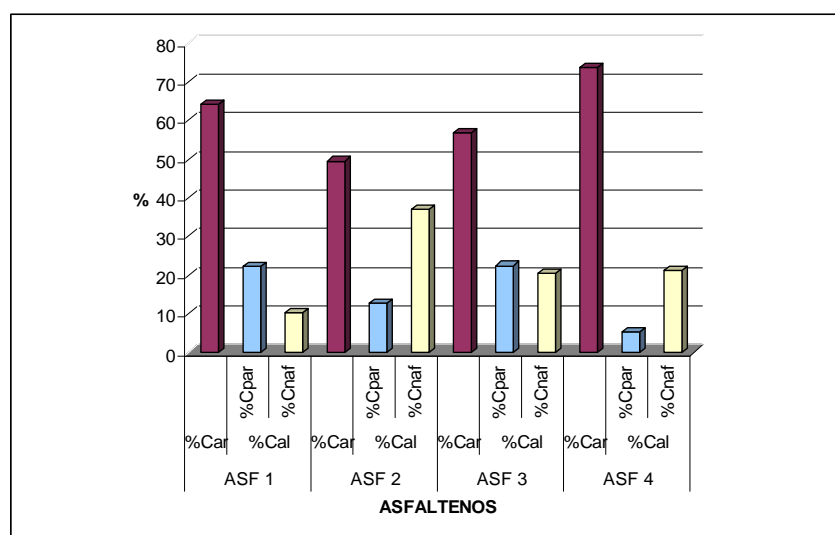


Figura 5. % Carbonos aromáticos y alifáticos (parafínicos y nafténicos) por RMN-¹³C de los asfaltos de los cuatro crudos seleccionados.

4.2 C/H y DEFICIENCIA DE HIDRÓGENO, NÚMERO DE INSATURACIÓN (UN).

Para los asfaltenos de los diferentes crudos en la **Tabla 7** se encuentran sus respectivos análisis elementales, la relación atómica de ellos precipitados con n-heptano, y el peso molecular promedio

Tabla 7. Análisis elemental, relación atómica, peso molecular promedio, relación C/H y número de insaturaciones de los cuatro asfaltenos.

ASF	% Peso					C/H	PM g/mol	# átomos/molécula promedio					UN
	C	H	N	S	O			C	H	N	S	O	
1	86,99	7,85	0,85	1,30	3,01	7,3/7,9	3034	219,9	238,2	1,84	1,23	5,74	102,8
2	84,23	8,34	1,59	3,01	2,83	7,0/8,3	5468	383,8	456,0	7,25	5,14	9,73	160,4
3	87,21	7,60	1,58	1,44	2,17	7,3/7,6	4351	316,2	330,7	4,91	1,96	5,94	154,3
4	85,51	7,76	2,09	0,07	4,57	7,1/7,8	4900	349,2	380,2	7,32	6,99	0,22	163,7

-AMP's

Con los resultados de RMN y análisis elemental se reportan en la **Tabla 8** los respectivos AMP's básicos de los cuatro asfaltenos. Los datos son valores muy confiables en todos los asfaltenos, por tanto en los espectros cuantitativos de RMN de ^1H como de ^{13}C son claramente diferenciables las zonas de los espectros entre los carbonos y protones aromáticos de los protones y carbonos alifáticos.

Tabla 8. AMP's básicos de los cuatro asfaltenos.

AMP's	Símbolo	Valor			
		ASF 1	ASF 2	ASF 3	ASF 4
Deficiencia de hidrógeno	Z	-201.71	-311.57	-301.74	-318.1
Número de insaturación	UN	102.78	160.41	154.34	163.70
Número de carbonos total	C	219.94	383.80	316.21	349.17
Número de hidrógenos total	H	238.17	456.03	330.68	380.24
Número de carbonos aromáticos	C _{ar}	101.26	164.08	158.99	180.5
Número de hidrógenos aromáticos	H _{ar}	12.68	19.42	19.23	44.55
Número de carbonos alifáticos	C _{al}	71.73	193.79	135.40	91.73
Numero de hidrógenos alifáticos	H _{al}	225,48	436.62	311.45	334.53
Número de C=C	IP	20.05	12.96	10.39	38.47
Numero de C=O	CO	6.83	--	1.02	--
Número y longitud de cadenas alquílicas	n	9,8	5,4	2,6	8,9

4.3 GENERACION DEL CLUSTER O ESTRUCTURAS AROMÁTICAS POSIBLES

Los valores de C_{ar}, H_{ar}, C_{al}, H_{al}, C_{par}, C_{naft}, se aproximan a entero más próximo y se buscan las combinaciones de C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} para poder calcular RA, SA, RN y C_{ar-p} de modo que den valores enteros y positivos.

Estas posibilidades de combinación solo son posibles estructuras con C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} de números pares, y con los datos de la **Tabla 8** para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 1 solo fue posible encontrar las combinaciones que se muestran en la **Tabla 9**, para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2 las combinaciones se encuentran en la **Tabla 10**, para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 3 las combinaciones se encuentran en la **Tabla 11**, para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 4 las combinaciones se encuentran en la **Tabla 12**.

Tabla 9. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 1
 $C_T=212$, $H_T=238$, $C_{ar}=100$, $H_{ar}=13$, $C_{al}=72$, $IP=20$

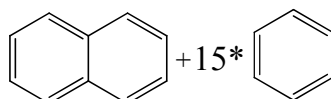
Opción No.	C	H	PREDICHOS			FLEXIBLES			Car	Cal	IP
			RA	SA	RN	Car-p	Car-cc	Car-ccc			
1	212	238	17	16	7	98	2	0	100	112	20
2	212	238	18	14	6	92	8	0	100	112	20
3	212	238	19	12	5	86	14	0	100	112	20
4	212	238	20	10	4	80	20	0	100	112	20
5	212	238	19	13	5	88	10	2	100	112	20
6	212	238	20	11	4	82	16	2	100	112	20
7	212	238	19	14	5	90	6	4	100	112	20
8	212	238	20	12	4	84	12	4	100	112	20
9	212	238	20	13	4	86	8	6	100	112	20
10	212	238	19	13	5	88	10	2	100	112	20
11	212	238	23	11	1	76	10	14	100	112	20
12	212	238	22	11	2	78	12	10	100	112	20
13	212	238	24	10	0	72	12	16	100	112	20

C: Carbonos totales, H: Hidrógenos totales, RA: Número de anillos aromáticos, SA: Número de sistemas aromáticos, RN: Número de anillos nafténicos, C_{ar-p} : carbonos aromáticos periféricos, C_{ar-cc} : Carbonos aromáticos catacondensados, C_{ar-ccc} : carbonos aromáticos pericondensados, C_{ar} : carbonos aromáticos, C_{al} : Carbonos Alifáticos+(2*IP), IP :Número de C=C .

Algunas de las probables estructuras aromáticas que cumplen con los valores de C_{ar-cc} , C_{ar-ccc} , RA, SA, RN y C_{ar-p} de la **Tabla 9** son las siguientes las demás se pueden ver en el ANEXO 1.

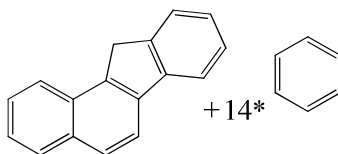
OPCIÓN 1:

1.1



$$UN = 7 + (15 \cdot 4) + RN + IP + (C=O) = 101$$

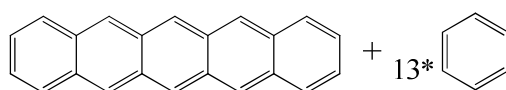
1.2



$$UN=12+(14*4)+RN+IP+(C=O)=99$$

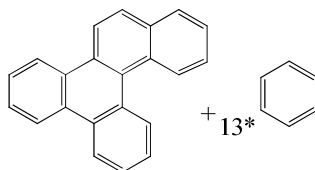
OPCIÓN 2:

2.1



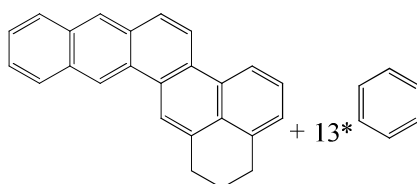
$$UN=16+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

2.2



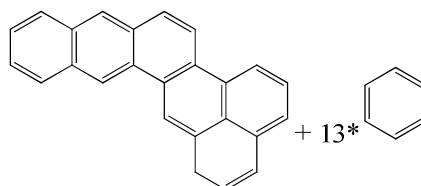
$$UN=16+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

2.3



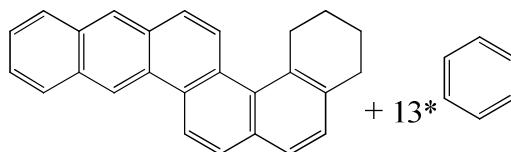
$$UN=16+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

2.4



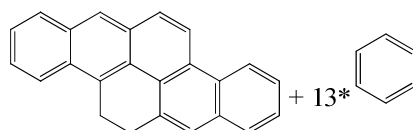
$$UN=18+(13*4)+RN+IP+(C=O)=103$$

2.5



$$UN=17+(13*4)+RN+IP+(C=O)=102$$

2.6



$$UN=16+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

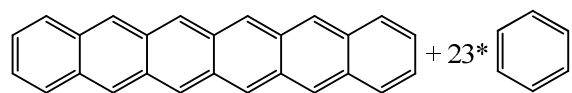
Tabla 10. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2
 $C_T=384$, $H_T=456$, $C_{ar}=164$, $H_{ar}=19$, $C_{al}=194$, $IP=13$

Opción No.	C	H	PREDICHOS			FLEXIBLES			Car	Cal	IP
			RA	SA	RN	Car-p	Car-cc	Car-ccc			
1	384	456	29	24	33	154	10	0	164	220	13
2	384	456	30	22	32	148	16	0	164	220	13
3	384	456	29	25	33	156	6	2	164	220	13
4	384	456	30	24	32	152	8	4	164	220	13
5	384	456	32	23	30	146	8	10	164	220	13
6	384	456	33	22	29	142	10	12	164	220	13
7	384	456	34	21	28	138	12	14	164	220	13

C: Carbonos totales, H: Hidrógenos totales, RA: Número de anillos aromáticos, SA: Número de sistemas aromáticos, RN: Número de anillos nafténicos, C_{ar-p} : carbonos aromáticos periféricos, C_{ar-cc} : Carbonos aromáticos catacondensados, C_{ar-ccc} : carbonos aromáticos pericondensados, C_{ar} : carbonos aromáticos, C_{al} : Carbonos Alifáticos+(2*IP), IP :Número de C=C

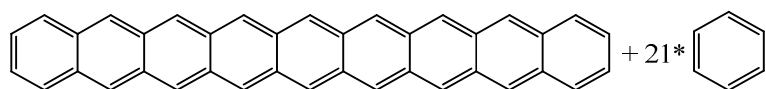
Algunas de las probables estructuras aromáticas que cumplen con los valores de C_{ar-cc} , C_{ar-ccc} , RA, SA, RN y C_{ar-p} de la tabla 10 son las siguientes las, demás se pueden ver en el ANEXO 1.

OPCIÓN 1:



$$UN=19+(23*4)+RN+IP=157$$

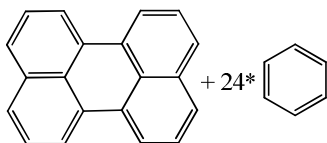
OPCIÓN 2:



$$UN=28+(21*4)+RN+IP=157$$

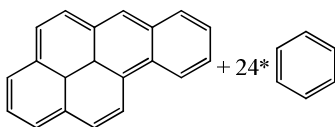
OPCIÓN 3:

3.1



$$UN=15+(24*4)+RN+IP=157$$

3.2



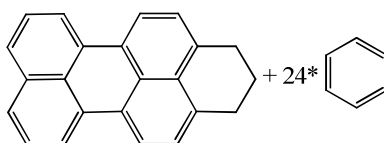
$$UN=15+(24*4)+RN+IP=157$$

3.3



$$UN=16+(24*4)+RN+IP=158$$

3.4



$$UN=15+(24*4)+RN+IP=157$$

Tabla 11. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo
3. $C_T=315$, $H_T=331$, $C_{ar}=159$, $H_{ar}=19$, $C_{al}=135$, $IP=10$

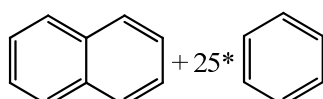
Opcion No.	C	H	PREDICHOS			FLEXIBLES			Car	Cal	IP
			RA	SA	RN	Car-p	Car-cc	Car-ccc			
1	315	331	27	26	34	158	2	0	159	155	10
2	315	331	28	25	33	154	4	2	159	155	10
3	315	331	29	24	32	150	6	4	159	155	10
4	315	331	28	24	33	152	8	0	159	155	10
5	315	331	30	22	31	144	12	4	159	155	10
6	315	331	32	21	29	138	12	10	159	155	10
7	315	331	34	20	27	132	12	16	159	155	10
8	315	331	30	23	31	146	8	6	159	155	10
9	315	331	29	23	32	148	10	2	159	155	10
10	315	331	33	21	28	136	10	14	159	155	10
11	315	331	29	22	32	146	14	0	159	155	10
12	315	331	30	21	31	142	16	2	159	155	10
13	315	331	30	20	31	140	20	0	159	155	10

C: Carbonos totales, H: Hidrógenos totales, RA: Número de anillos aromáticos, SA: Número de sistemas aromáticos, RN: Número de anillos nafténicos, C_{ar-p} : carbonos aromáticos periféricos, C_{ar-cc} : Carbonos aromáticos catacondensados, C_{ar-ccc} : carbonos aromáticos pericondensados, C_{ar} : carbonos aromáticos, C_{al} : Carbonos Alifáticos+(2*IP), IP :Número de C=C

Algunas de las probables estructuras aromáticas que cumplen con los valores de C_{ar-cc} , C_{ar-ccc} , RA, SA, RN y C_{ar-p} de la tabla 11 son las siguientes, las demás se pueden ver en el ANEXO 1.

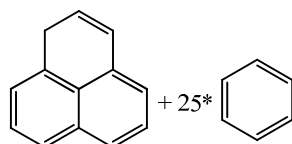
OPCIÓN 1:

1.1



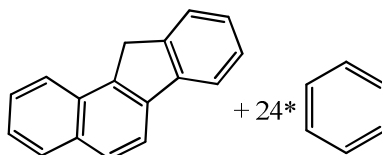
$$UN=7+(25*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

1.2



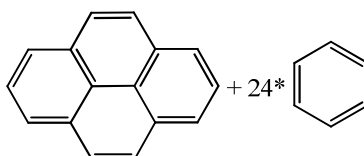
$$UN=9+(25*4)+RN+IP+(C=O)=154$$

1.3



$$UN=12+(24*4)+RN+IP+(C=O)=153$$

OPCIÓN 2:



$$UN=12+(24*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

Tabla 12. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 4
 $C_T=348$, $H_T=380$, $C_{ar}=180$, $H_{ar}=45$, $C_{al}=168$, $IP=38$

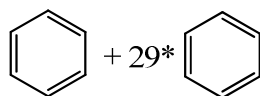
Opcion No.	C	H	PREDICHOS			FLEXIBLES			Car	Cal	IP
			RA	SA	RN	Car-p	Car-cc	Car-ccc			
1	348	380	30	30	1	180	0	0	180	168	38

C: Carbonos totales, H: Hidrógenos totales, RA: Número de anillos aromáticos, SA: Número de sistemas aromáticos, RN: Número de anillos nafténicos, C_{ar-p} : carbonos aromáticos periféricos, C_{ar-cc} : Carbonos aromáticos catacondensados, C_{ar-ccc} : carbonos aromáticos pericondensados, C_{ar} : carbonos aromáticos, C_{al} : Carbonos Alifáticos+(2*IP), IP :Número de C=C

Las probables estructuras aromáticas que cumplen con los valores de C_{ar-cc} , C_{ar-ccc} , RA, SA, RN y C_{ar-p} de la tabla 12 son las siguientes:

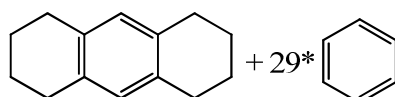
OPCION 1:

1.1



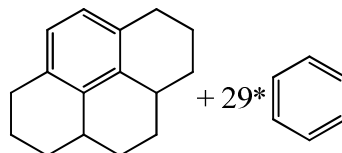
$$UN=4+(29*4)+RN+IP=159$$

1.2



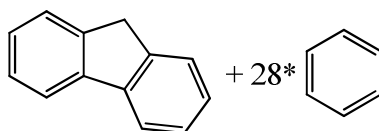
$$UN=4+(29*4)+RN+IP=159$$

1.3



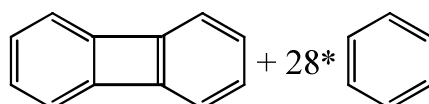
$$UN=4+(29*4)+RN+IP=159$$

1.4



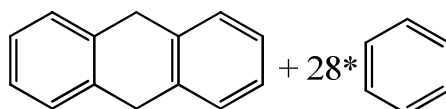
$$UN=8+(28*4)+RN+IP=159$$

1.5



$$UN=8+(28*4)+RN+IP=159$$

1.6



$$UN=8+(28*4)+RN+IP=159$$

4.4 REACCION CATALIZADA CON IONES RUTENIO (RICO) DE LOS ASFALTENOS

La cantidad de muestra utilizada de cada asfalteno y el peso de las sales de ácidos carboxílicos obtenidas en la oxidación RICO se reportan en la Tabla 13.

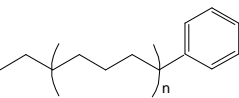
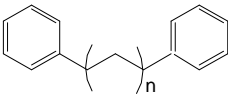
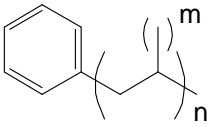
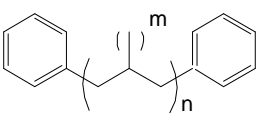
Tabla 13. W muestra asfalteno y W sal ácidos de los cuatro asfaltenos.

MUESTRA	W muestra (g)	W sal ácidos (g)
ASF 1	0.10	2.88
ASF 2	0.10	2.55
ASF 3	0.10	2.08
ASF 4	0.301	2.250

4.4.1. Resultados cualitativos de la metilación de los asfaltenos de los cuatro crudos.

En la **Tabla 14** se encuentran los fragmentos alifáticos obtenidos de la identificación por GC-MS de los asfaltenos.

Tabla 14. Fragmentos identificados en los cuatro asfaltenos de metilación.

Grupos Funcionales	ASF 1	ASF 2	ASF 3	ASF 4
	Con n= 5, ... , 19 Excepción: n=10	Con n= 7, ... , 19. Excepción: n=10,16, y 18	Con n= 5, ... , 23. Excepción: n=10,20, y 21	Con n= 3, ... , 23. Excepción: n=19 y 25
	Con n=2,4,7,8	Con n=4 y 11	Con n=4, ... , 13 Excepción: n=5,6 y 11	Con n=0, ... , 19
Metilos: m 	Ninguno	Ninguno	Ninguno	- Con n=2, ... , 17. Excep.: n=11,13,16 - Sustituciones en C= 2,...,14 m= 1,2,3
Metilos: m 	Con n=2 y 3 m=1,2	Ninguno	Ninguno	- Con n=2, ... , 17 excep.: 11,13,16 -Sustituciones en C= 2,...,14 m=1,2,3
Total de fragmentos alifáticos	22	12	25	77

Por GC-MS del asfalteno 1 se identificaron 22 fragmentos, del asfalteno 2 se identificaron 12 fragmentos, del asfalteno 3 se identificaron 25 fragmentos, del asfalteno 4 se identificaron 77 fragmentos. En la tabla 14 se puede observar que algunos grupos funcionales no se encuentran presentes en todos los asfaltenos. En el anexo 2 se encuentran en tablas los fragmentos identificados en todos los asfaltenos por GC-MS.

4.5 CONJUNTO DE GRUPOS FUNCIONALES

En la **Tabla 15** se presentan los valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno 2, y en la **Tabla 16** se presentan los coeficientes estequiométricos A_{ij} relacionados a los grupos funcionales (aromáticos y alifáticos) de este mismo asfalteno.

Tabla 15. Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2.


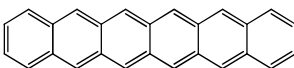
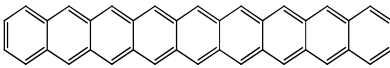
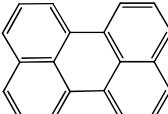
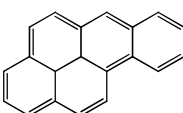

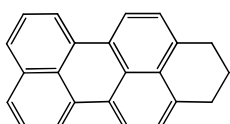
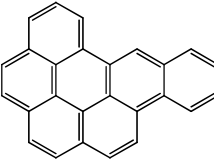
B_i	Descripción	mol/100g muestra
B1	C	7.019
B2	Car	3.475
B3	Cal	1.755
B4	Har	0.355
B5	Hal	7.985
B6	Halfa(5-1.9ppm)	1.848
B7	Hbeta(1.9-1ppm)	4.615
B8	Hgamma(1-0.5ppm)	1.521
B9	Oxígeno	0.178
B10	Azufre	0.094

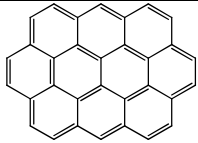
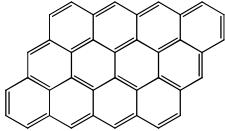
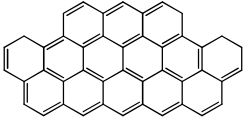
Tabla 16. Coeficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales del asfalteno del fondo de vacío del crudo 2.

B_i	A_{ij}																						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
B1	6	26	38	20	20	23	23	26	32	38	44	7	8	9	11	12	13	14	15	17	19	4	11
B2	6	26	38	20	20	20	20	26	32	38	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	7	8	9	11	12	13	14	15	17	19	4	11
B4	6	16	22	12	12	10	10	14	14	16	18	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2
B5	0	0	0	0	0	4	6	0	0	0	0	15	17	19	23	25	27	29	31	35	39	8	22
B6	0	0	0	0	0	3	4	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4
B7	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4
B8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	13	15	17	21	23	25	27	31	35	0	14
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

El conjunto de grupos funcionales propuesto para el asfalteno 2 junto con las concentraciones encontradas en el algoritmo genético, cuyas estructuras aromáticas son las generadas y reportadas en la tabla 9 y las estructuras alifáticas son las obtenidas por la oxidación RICO e identificadas por GC-MS, se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Concentraciones de grupos funcionales del asfaltenos del crudo 2 precipitados con heptano. (Método: algoritmo genético)

Y_i	Grupo funcional	mol/100g	Y_i	Grupo funcional	mol/100g
1		0,00364955	14	Ar-(CH ₂) ₈ -CH ₃	0,00128174
2		4,7574E-10	15	Ar-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	3,6622E-06
3		2,8267E-11	16	Ar-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	3,8139E-09
4		1,6371E-12	17	Ar-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	5,5879E-11
5		0,135	18	Ar-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	5,9481E-11
6		5,5879E-11	19	Ar-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	7,1526E-09
7		8,9462E-10	20	Ar-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	0
8		5,9052E-05	21	Ar-(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	0

9		0,00061775	22	Ar-(CH ₂) ₄ -Ar+	0,6
10		0,015	23	Ar-(CH ₂) ₁₁ -Ar	0,05953125
11		0,00261566			
12	Ar-(CH ₂) ₆ -CH ₃	0,05249983			
13	Ar-(CH ₂) ₇ -CH ₃	0,01517082			

Las concentraciones de estos grupos funcionales satisfacen los datos de análisis elemental y RMN, con estos datos de B_i y de A_{ij} (Matriz de coeficientes estequiométricos), relacionados a los grupos funcionales.

Se realizaron las corridas del Algoritmo genético para encontrar las concentraciones de estos grupos funcionales de cada uno de los asfaltenos. Para el asfalteno 1, 3 y 4 los resultados se reportan en los anexo 3, 4 y 5 respectivamente.

5. SIMULACIONES DEL ALGORITMO GENÉTICO

Una vez determinadas las características principales del algoritmo genético éste se colocó a prueba para solucionar el sistema de ecuaciones. En las figuras 6, 7, 8 y 9 se grafican estos resultados para los asfaltenos de los crudos 1, 2, 3, 4 respectivamente

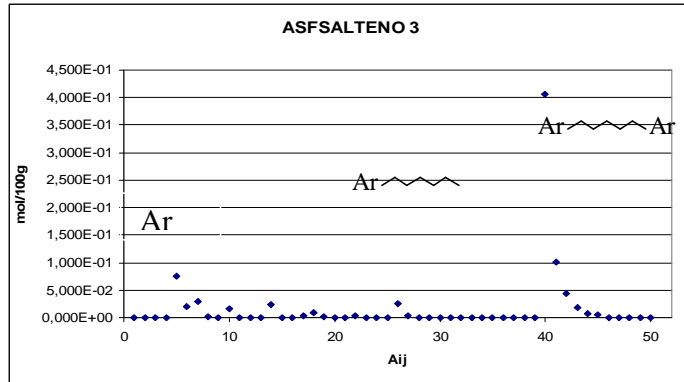


Figura 8. Concentraciones (Y_j) Vs. A_{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalto del fondo de vacío del crudo 3.

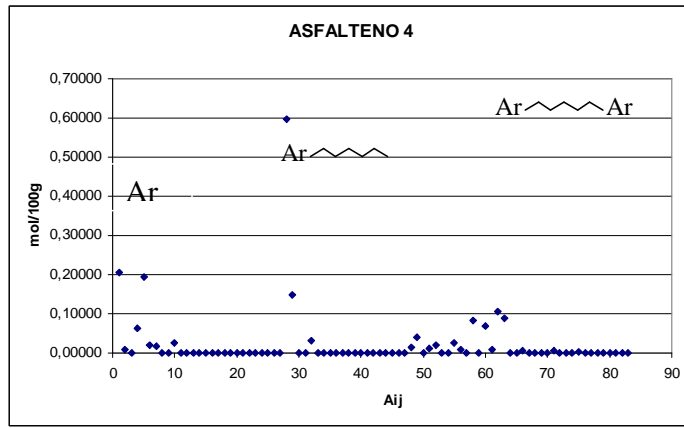


Figura 9. Concentraciones (Y_j) Vs. A_{ij} (grupo funcional) obtenida con el algoritmo genético para el asfalto del fondo de vacío del crudo

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- A partir de RMN de ^{13}C de los asfaltenos extraídos de los fondos de vacío de cuatro crudos colombianos se pudo determinar que el asfalteno 4 es el de mayor aromaticidad y el más alifático el asfalteno 2. El asfalteno del crudo 1 presenta el mayor número de grupos carbonilo.
- Las principales cadenas alifáticas presentes en el asfalteno del crudo 1 precipitado con heptano van desde C5 hasta C19 y de las cadenas alifáticas puente entre dos anillos van desde C2 hasta C8. El número de cadenas identificadas por GC-MS en esta muestra fue de 22.
- Las principales cadenas alifáticas presentes en el asfalteno del crudo 2 precipitado con heptano van desde C7 hasta C19 y las cadenas alifáticas puente entre dos anillos se encontraron únicamente las estructuras con C4 y C11. El número de cadenas identificadas por GC-MS en esta muestra fue de 12.
- Las principales cadenas alifáticas presentes en el asfalteno del crudo 3 precipitado con heptano van desde C5 hasta C23 y las cadenas alifáticas puente entre dos anillos van desde C4 hasta C13. El número de cadenas identificadas por GC-MS en esta muestra fue de 25.
- Las principales cadenas alifáticas presentes en el asfalteno del crudo 4 precipitado con heptano van desde C1 hasta C23 y las cadenas alifáticas puente entre dos anillos van desde C0 hasta C19, siendo esta muestra la que presenta

mayor número de cadenas alifáticas identificadas por GC-MS (77) en su estructura.

-De los fragmentos alifáticos identificados en GC-MS de la oxidación RICO se observó que en los asfaltenos 1, 2 y 3 no se encuentran presentes fragmentos de cadenas alifáticas con sustituciones unidas a un anillo aromático. También se observa que en los asfaltenos 2 y 3 no se identificaron cadenas alifáticas con sustituciones unidas a dos anillos aromáticos. El asfalteno 4 es la única muestra que presenta los diferentes grupos funcionales en los que se clasificaron los fragmentos analizados, siendo esta la de mayor cantidad de fragmentos identificados (77).

-Con la metodología utilizada para generar las estructuras aromáticas posibles se concluye que es poco probable la existencia de *clusters* aromáticos policondensados en el asfalteno del crudo 4. Diferentes son los resultados obtenidos en los asfaltenos 1, 2 y 3, de los cuales se concluye que en estas muestras si es posible determinar la existencia de *clusters* aromáticos policondensados.

- Se concluyó que los asfaltenos estudiados presentan características muy diferentes en cuanto a sus grupos funcionales tanto aromáticos como alifáticos, lo cual incide en la posible estructura que se puede plantear a partir de los datos obtenidos.

-La nueva metodología basada en los datos espectroscópicos y en la descomposición controlada (RICO) para generar los principales grupos funcionales presentes en los asfaltenos, por medio del algoritmo genético, se

ajustó a las cantidades relativas obtenidas de estos análisis. Es importante aclarar que la presencia de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, no han sido tenidos en cuenta en esta metodología y se propone como mejora al método la inclusión de ellos.

- Se propone realizar esta metodología con muestras similares a las ya estudiadas para poder plantear una comparación, es decir por ejemplo, caracterizar con esta metodología otro asfalteno parafínico liviano para ser comparado con el ya estudiado.

- Se propone que con esta metodología, es decir obteniendo los grupos funcionales tanto aromáticos como alifáticos y las concentraciones de ellos en cada muestra sea posible el planteamiento de las posibles estructuras promedio de los diferentes asfaltenos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Peng P., Fu J., Sheng G., Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation of an Immature Asphaltene: Structural Features and Biomarker Distribution, *Energy & Fuels*, 1999, 13 (2), pp 266–277

[2] Vicepresidencia de exploración y producción. Manejo integral para el desarrollo tecnológico de los crudos pesados en Colombia. ECOPETROL-ICP, 2001, Pags.1-3.

[3] Speight, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*, 2nd ed.; Marcel Dekker. New York, 1991, chapter 11.

[4] Ancheyta J., et al., Extraction and characterization of Asphaltenes from Different Crude Oil and Solvents. *Energy & Fuels* 2002, 16, 1121-1127.

[5] ECOPETROL. Crudos Pesados: desarrollo de los campos de crudo pesado de los Llanos. Ecopetrol 2009.

<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?conID=36400&catID=273> <Citado el 23 de febrero de 2010>

[6] Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructure of the asphaltic fraction by various instrumental methods. *Anal. Chem.* 1967, 39, 1847-1852.

[7] Dwiggins, C. W., Jr. A small angle X- Ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. *Phys. Chem.* 1965, 69, 3500-3506.

[8] Pollack S. S., Yen T. F., Structural studies of Asphaltics by X-ray small angle scattering. *Anal. Chem.* 1970, 42, 623-629.

[9] Yen T. F., Structure of petroleum Asphaltenes and its significance. *Energy sources*, 1974, 1, 447.

[10] Molina Daniel R. Composición Molecular Promedio de Crudos Colombianos y sus Fondos de Vacío y Asfaltenos y su Aplicación en el Desarrollo de un Modelo para Optimizar una Unidad de Desasfaltado. Tesis Ph.D. en Química, UIS, 2008.

[11] Buckley J. S. Predicting the Onset of Asphaltenes Precipitation from Refractive Index Measurements. *Energy & Fuels*, 1999, 13, 328-332.

[12] Poveda Juan Carlos. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Trabajo de grado M.Sc. en Química, UIS, 2003.

[13] Strausz O., Peng Ping'an, Murgich J. About the Colloidal Nature Of Asphaltenes and the MW of Covalent Monomeric Units. *Energy & Fuels* 2002, 16, 809-822.

[14] Groenzin, H.; Mullins, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes From Various Sources. *Energy & Fuels* 2000, 14, 677-684.

[15] Strausz O., Safarik, I., Lown E., and Morales-Izquierdo. A., A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Polarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 1156-1166.

[16] Ralston C. Y., Mitra-Kirtley S. and Mullins O. C., Small Population of One to Three Fused-Aromatic Ring Moieties in Asphaltenes, *Energy & Fuels* 1996, 10, 623-630.

[17] Groenzin, H.; Mullins, O. C., Asphaltenes Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A.* 1999, 103, 11237-11245.

[18] Groenzin, H., Mullins, O. C., Eser S., Mathews J., Yang M.G., Jones D., "Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions", *Energy & Fuel* 2003, 17, 498-503.

[19] Kaminski Thomas, et al. Classification of Asphaltenes via Fractionation and Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels* 2000, 14, 25-30.

[20] Zhang Yan, et al. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents. *Energy & Fuels*, 2003, 17, 101-106.

[21] Gillet, S., Delpuech, J. -J., Valentin, P., and Escalier, J.-C. Optimum Conditions for Crude Oil and petroleum Product Analysis by Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 813-817.

[22] Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J.J., Escalier, J-C., and Valentin, P. Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. I. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters. *Fuel*, 1981, 60, 221-225.

[23] Williams, R. B., "Symposium on composition of petroleum Oliz, Determination and evaluation", ASTM Spec. Tech. Publ.,1958, 224,168-94.

[24] Hirsch, E., and Altgelt , K. H. Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. *Anal. Chem.*, 1970, 42, 1330-1339.

[25] Clutter D.R., Petrakis L., Stenger R.L. and Jensen R. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.*1972, 44, 1395-1405.

[26] Ladner, W.R., Snape C. Application of Quantitative 13C nuclear magnetic resonance spectroscopy to coal derived materials. *Fuel*, 1978, 57, 658-662.

[27] Kiet, H., Malthotra, S.L., and Blanchard, L-P. Structure parameter analyses of asphalt fractions by a modified mathematical approach. *Anal. Chem.*, 1978, 50, 1212-1218.

[28] Yoshida, T., Maekawa, Y., Uchino, H., and Yokoyama, S., Derivation of Structural Parameters for Coal-Derived Oil by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1980, 52, 817-820.

[29] Qian, S.-A., Li, C.-F., and Zhang P.Z., Study of structural parameters on some petroleum aromatic fraction by ^1H n.m.r./i.r. and ^{13}C , ^1H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 1984, 63, 268.

[30] Delpuech, J-J., Nicole, D., Daubenfeld, J-M., and Boudel, J-C., Method to evaluate benzonaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels. *Fuel*, 1985, 64, 325-334.

[31] Rongbao, L., Zengmin, S., and Bailing, L., Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*. 1988, 67, 565-569.

[32] Brown, J. K., and Lander, W. R. A study of the hydrogen distribution in coal-like materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy I- the measurement and interpretation of the spectra. *Fuel* 1960, 36, 79-86.

[33] Sheremata J. M., et al. Quantitative Molecular representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltene. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 1377-1384.

[34] Petrakis Leonidas, et al. Analysis of synthetic Fuels for Functional Group Determination. *Anal.Chem.*, 1983, 55,.1557-1564.

[35] Altgelt Klaus H., Boduszynski Mieczyslaw M., Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994, 333-359

[36] Koza, J.R., Genetic Programming. On the Programming of Computers by Means of Natural Selection, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts (USA) 1992, 819.

[37] Holland, J.H., "Adaptation in Natural and Artificial Systems", University of Michigan Press, Ann Arbor, Michigan, 1975, 211.

[38] Goldberg, D.E., Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning, Addison- Wesley Publishing Company, Reading Mass, 1989, 412.

[39] Lawrence, D., Handbook of Genetics Algorithms, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991,385.

[40] Michalewicz Zbigniew. Genetic Algorithms+Data structure= Evolution Programs. Springer-Verlag, Berlin, Third Edition. 1992, 250.

[41] Crew, Rodríguez, Jaspars Organic Structure Analysis. Oxford University Press, Oxford 1998, 10-11.

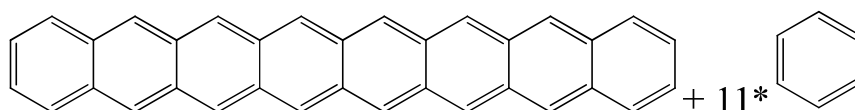
ANEXOS

ANEXO 1. Fragmentos aromáticos propuestos para los asfaltenos de los fondos de vacío de los cuatro crudos.

Tabla 9. Posibles combinaciones para el asfalto del fondo de vacío del crudo 1
 $C_T=220$, $H_T=238$, $C_{ar}=101$, $H_{ar}=13$, $C_{al}=72$, $IP=20$

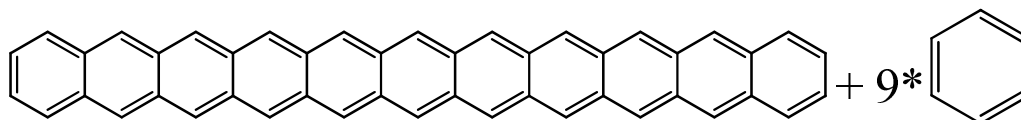
OPCIÓN 3:

3.1



$$UN=25+(11*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

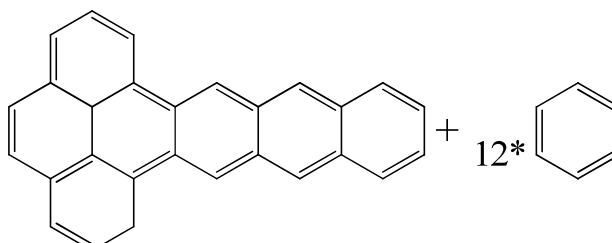
OPCIÓN 4:



$$UN=34+(9*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

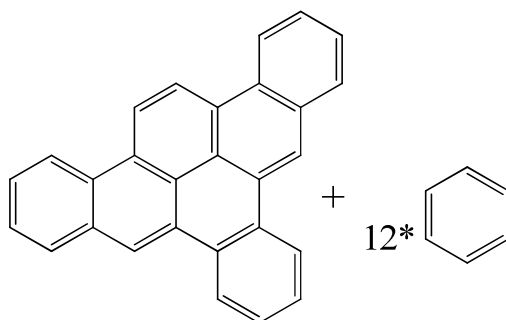
OPCIÓN 5:

5.1



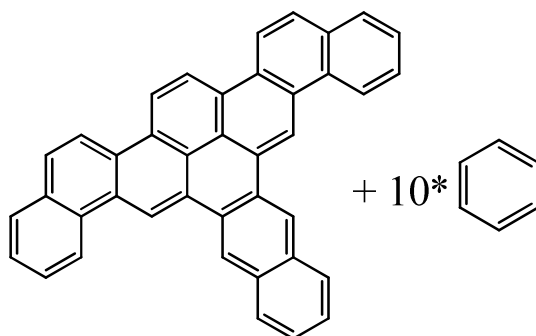
$$UN=21+(12*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

5.2



$$UN=21+(12*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

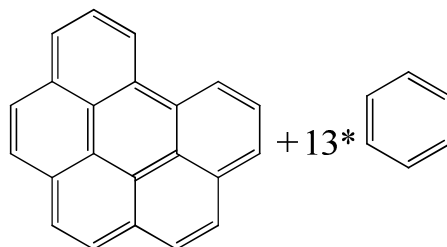
OPCIÓN 6:



$$UN=30+(10*4)+RN+IP+(C=O)=102$$

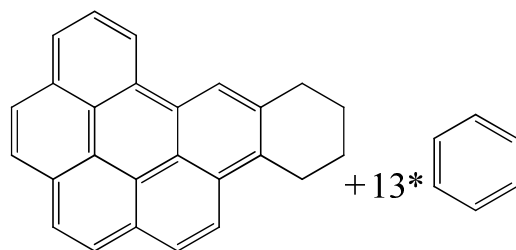
OPCION 7:

7.1



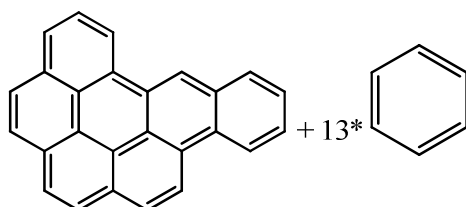
$$UN=17+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

7.2



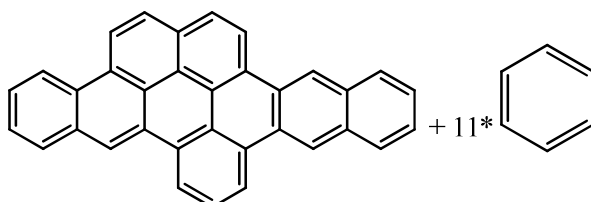
$$UN=17+(13*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

7.3



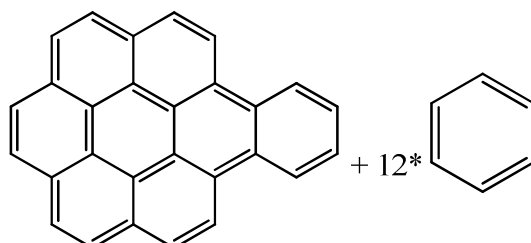
$$UN=19+(13*4)+RN+IP+(C=O)=103$$

OPCIÓN 8:



$$UN=26+(11*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

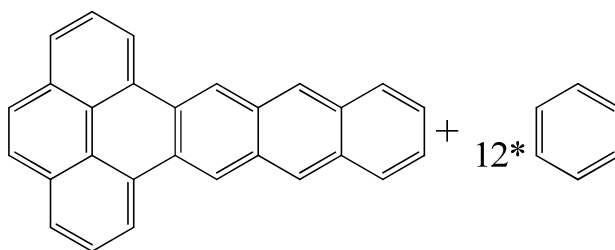
OPCIÓN 9:



$$UN=22+(12*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

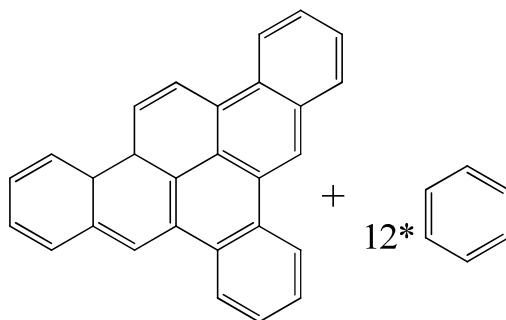
OPCIÓN 10:

10.1



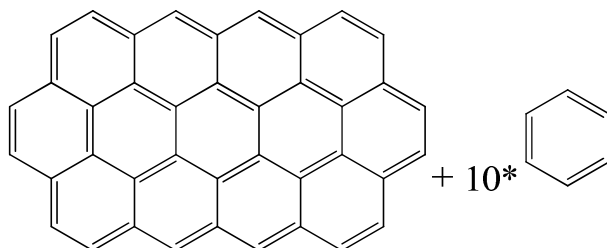
$$UN=21+(12*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

10.2



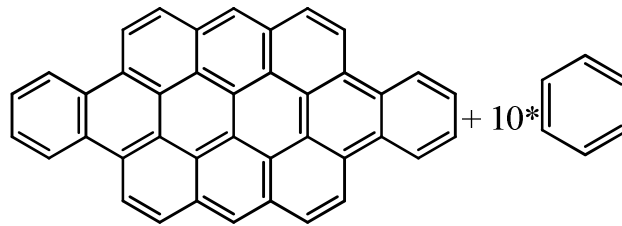
$$UN=20+(12*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

OPCIÓN 11:



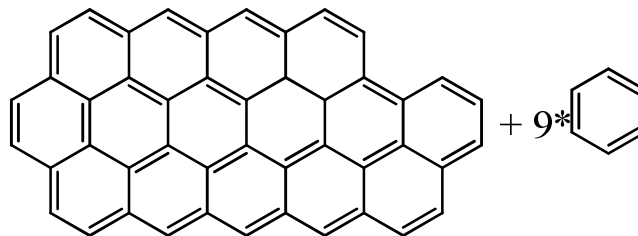
$$UN=33+(10*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

OPCIÓN 12:



$$UN=32+(10*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

OPCIÓN 13:

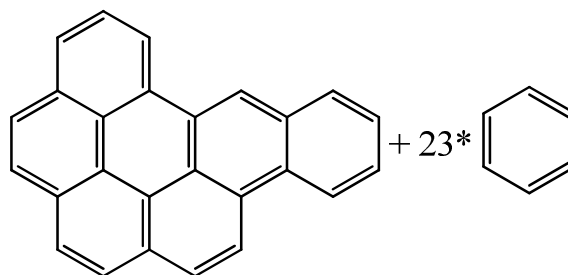


$$UN=38+(9*4)+RN+IP+(C=O)=101$$

Tabla 10. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 2

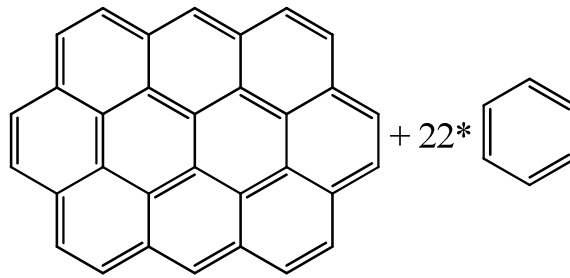
$C_T= 384$, $H_T=456$, $C_{ar}=164$, $H_{ar}= 19$, $C_{al}=194$, $IP=13$

OPCIÓN 4:



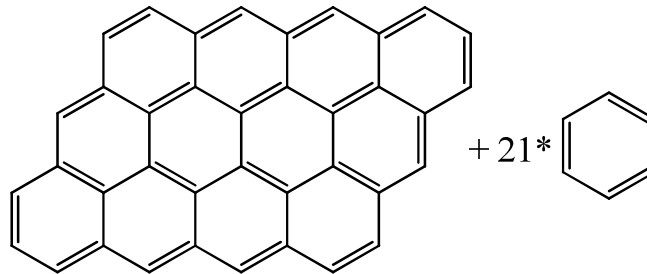
$$UN=20+(23*4)+RN+IP=157$$

OPCIÓN 5:



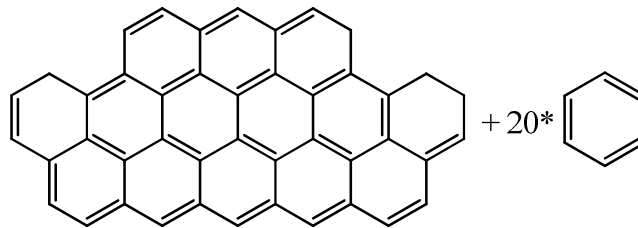
$$UN=26+(22*4)+RN+IP=157$$

OPCIÓN 6:



$$UN=31+(21*4)+RN+IP=157$$

OPCIÓN 7:

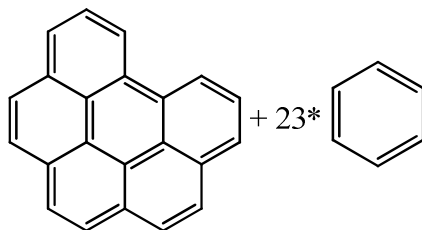


$$UN=36+(20*4)+RN+IP=157$$

Tabla 11. Posibles combinaciones para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 3
 $C_T=315$, $H_T=331$, $C_{ar}=159$, $H_{ar}=19$, $C_{al}=135$, $IP=10$

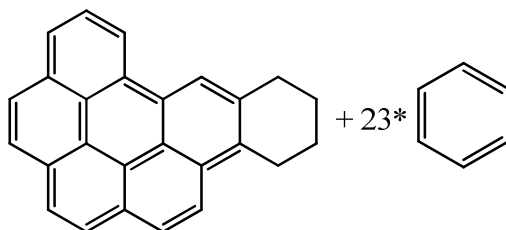
OPCIÓN 3:

3.1



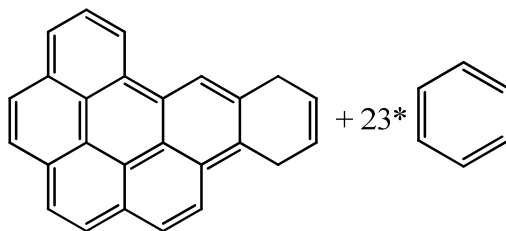
$$UN=17+(23*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

3.2



$$UN=17+(23*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

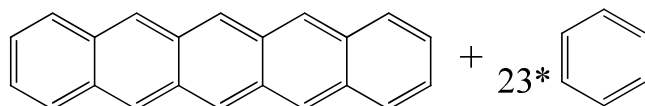
3.3



$$UN=18+(23*4)+RN+IP+(C=O)=153$$

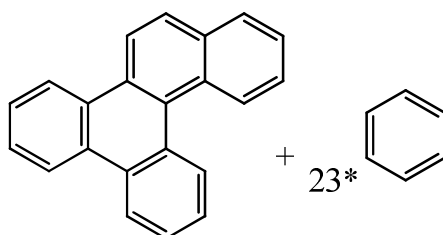
OPCIÓN 4:

4.1



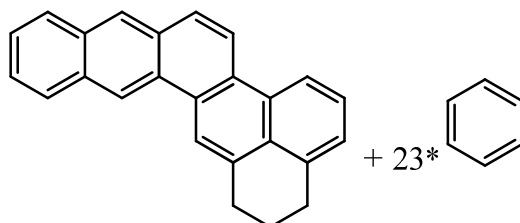
$$UN=16+(23*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

4.2



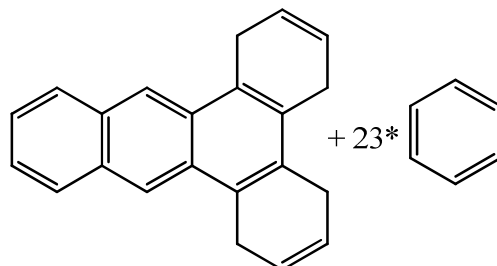
$$UN=18+(23*4)+RN+IP+(C=O)=153$$

4.3



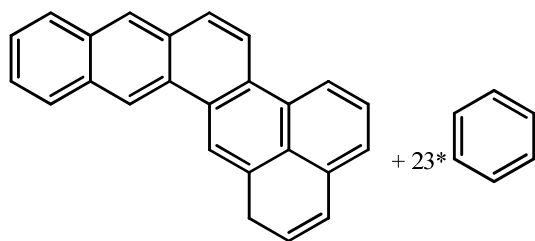
$$UN=16+(23*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

4.4



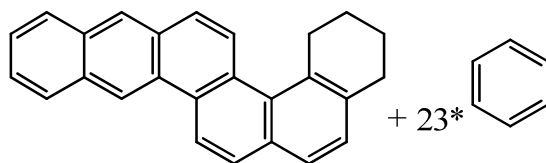
$$UN=14+(23*4)+RN+IP+(C=O)=150$$

4.5



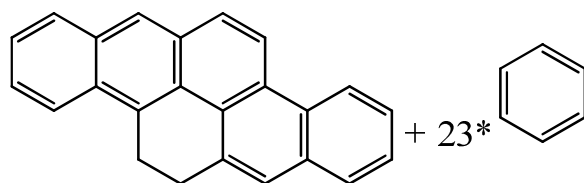
$$UN=17+(23*4)+RN+IP+(C=O)=153$$

4.6



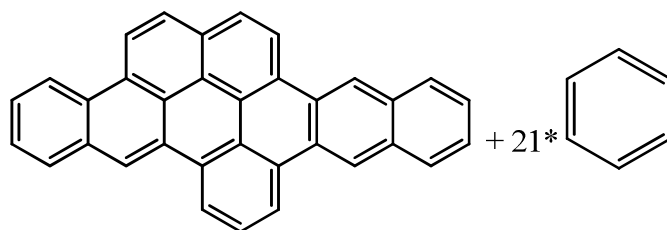
$$UN=16+(23*4)+RN+IP+(C=O)=153$$

4.7



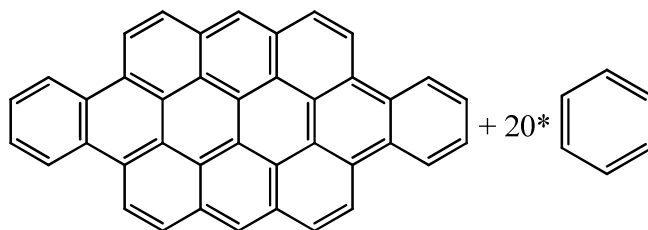
$$UN=16+(23*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 5:



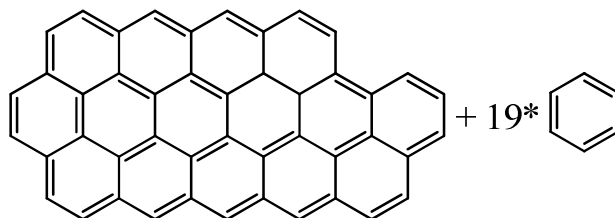
$$UN=26+(21*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 6:



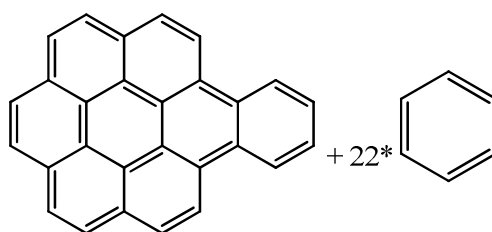
$$UN=32+(20*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 7:



$$UN=38+(19*4)+RN+IP+(C=O)=151$$

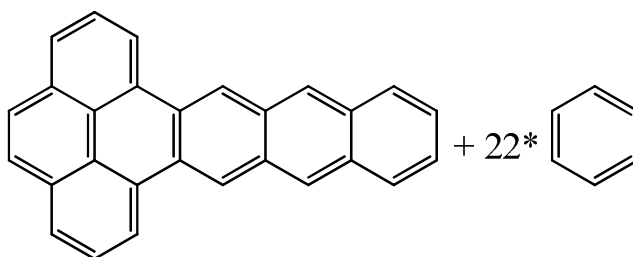
OPCIÓN 8:



$$UN=22+(22*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

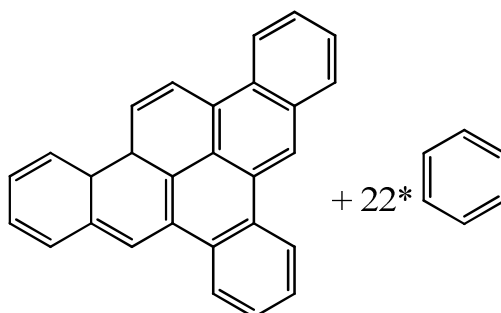
OPCIÓN 9:

9.1



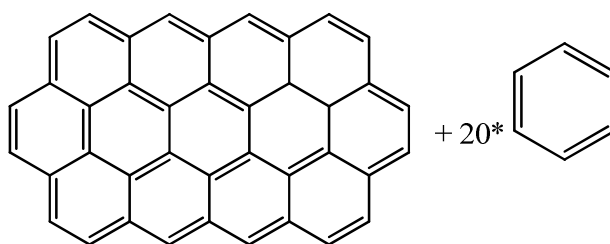
$$UN=21+(22*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

9.2



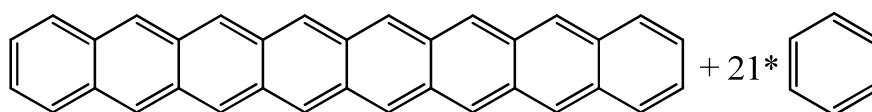
$$UN=21+(22*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 10:



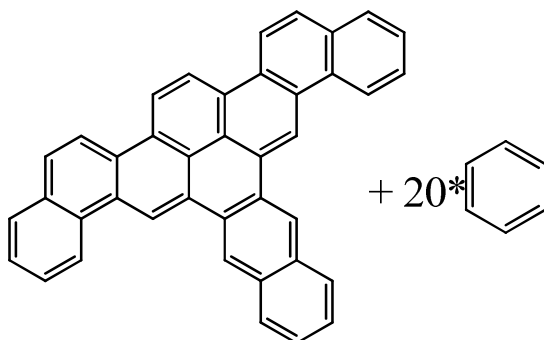
$$UN=33+(20*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 11:



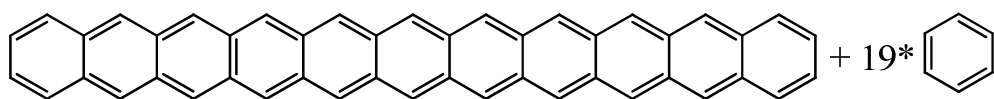
$$UN=25+(21*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 12:



$$UN=30+(20*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

OPCIÓN 13:



$$UN=34+(19*4)+RN+IP+(C=O)=152$$

ANEXO 2. Fragmentos identificados por GC-MS de la metilación realizada a los cuatro asfaltenos.

-Asfalteno Crudo 1: 22 fragmentos

• **Metil ésteres identificados.**

	Tiempo de retención, min.	Compuesto
C5	10,50	Hexanoato de metilo
C2	12,46	Butanodioato de dimetilo
C6	12,65	Heptanoato de metilo
C2	14,71	2,3-dimetilbutanodioato de dimetilo
C7	14,84	Caprilato de metilo
C3	15,53	3-metilglutarato de dimetilo
C3	15,62	2-metilglutarato de dimetilo
C8 y C4	17,06	Nonanoato de metilo y Hexanodioato de dimetilo
C9	19,37	Decanoato de metilo
C11	24,03	Dodecanoato de metilo
C7	24,12	Nonanodioato de dimetilo
C12	26,30	Tridecanoato de metilo
C8	26,41	Decanodioato de dimetilo
C13	28,47	Tetradecanoato de metilo
C14	30,50	Pentadecanoato de metilo
C10	30,63	Dodecanodioato de dimetilo
C15	32,41	Hexadecanoato de metilo
C16	34,15	Heptadecanoato de metilo
C17	35,81	Octadecanoato de metilo
C18	37,35	Nonadecanoato de metilo
C19	38,83	Eicosanoato de metilo

-Asfalteno Crudo 2

• **Metil ésteres identificados: 12 fragmentos identificados.**

	Tiempo de retención, min.	Compuesto
C7	14.84	Caprilato de metilo
C4 y C8	16.06	Hexanodioato de dimetilo y Nonanoato de metilo
C9	19.37	Decanoato de metilo
C11	24.03	Dodecanoato de metilo
C12	26.30	Tridecanoato de metilo
C13	28.47	Tetradecanoato de metilo
C14	30.50	Pentadecanoato de metilo
C15	32.41	Hexadecanoato de metilo

C11	32,63	Tridecanodioato de dimetilo
C17	35.81	Octadecanoato de metilo
C19	38.83	Eicosanoato de metilo

-Asfalteno Crudo 3

- **Metil ésteres identificados:** 25 fragmentos identificados.

	Tiempo de retención, min.	Compuesto
C5	10.50	Hexanoato de metilo
C6	12.65	Heptanoato de metilo
C7	14.84	Caprilato de metilo
C4 y C8	17.06	Hexanodioato de dimetilo y Nonanoato de metilo
C9	19.37	Decanoato de metilo
C11	24.03	Dodecanoato de metilo
C7	24,12	Nonanodioato de dimetilo
C12	26.30	Tridecanoato de metilo
C8	26,41	Decanodioato de dimetilo
C13	28.47	Tetradecanoato de metilo
C9	28,60	Undecanodioato de dimetilo
C14	30.50	Pentadecanoato de metilo
C10	30,63	Dodecanodioato de dimetilo
C15	32.41	Hexadecanoato de metilo
C11	32,52	Tridecanodioato de dimetilo
C16	34.15	Heptadecanoato de metilo
C12	34,27	Tetradecanodioato de dimetilo
C17	35.81	Octadecanoato de metilo
C13	35,93	Pentadecanodioato de dimetilo
C18	37.35	Nonadecanoato de metilo
C14	37,48	Tapsato de dimetilo
C19	38.83	Eicosanoato de metilo
C22	43.16	Tricosanoato de metilo
C23	44.92	Tetracosanoato de metilo

-Asfalteno Crudo 4

- **Metil ésteres identificados:** 77 fragmentos identificados.

	Tiempo de retención, min.	Compuesto
C3	9,10	2-metilbutanoato de metilo
C0	9,72	Oxalato de dimetilo
C4	9,99	Pentanoato de metilo
C4	10,20	2-metilpentanoato de metilo
C4	11,28	3-metilpentanoato de metilo

C4	11,42	4-metilpentanoato de metilo
C1	11,78	Propanodioato de dimetilo
C5	12,14	Hexanoato de metilo
C4	13,13	2,4-dimetilpentanoato de metilo
C4	13,19	3,4-dimetilpentanoato de metilo
C5	13,59	5-metilhexanoato de metilo
C2	14,17	Butanodioato de dimetilo
C6	14,38	Enantato de metilo
C2	15,02	2-metilbutanodioato de dimetilo
C5	15,31	2,4-dimetilhexanoato de metilo
C6	15,82	6-metilheptanoato de metilo
C2	16,38	2,3-dimetilbutanodioato de dimetilo
C3	16,51	Glutarato de dimetilo
C7	16,63	Octanoato de metilo
C3	17,35	3-metilpentanodioato de dimetilo
C3	17,45	2-metilpentanodioato de dimetilo
C7	17,54	2-metiloctanoato de metilo
C3	17,75	2,4-dimetilpentanodioato de dimetilo
C3	17,89	3,3-dimetilglutarato de dimetilo
C3	18,59	2,2-dimetilglutarato de dimetilo
C4 y C8	18,93	Hexanodioato de dimetilo y Nonanoato de metilo
C7	19,08	3,6-dimetiloctanoato de metilo
C8	19,83	2-metilnonanoato de metilo
C5 y C9	21,28	Heptanodioato de dimetilo y Decanoato de metilo
C8	21,68	4,8-dimetilnonanoato de metilo
C5	22,31	4-metilheptanodioato de dimetilo
C10	23,63	Undecanoato de metilo
C6	23,70	Octanodioato de dimetilo
C9	23,91	5,9-dimetildecanoato de metilo
C10	24,49	2-metilundecanoato de metilo
C6	24,59	2-Metiloctano-1,8-dioato de dimetilo
C6	24,94	4-Metiloctano-1,8-dioato de dimetilo
C11	25,95	Dodecanoato de metilo
C7	26,05	Nonanodioato de dimetilo
C11	26,78	2-metildodecanoato de metilo
C10	26,88	2,6,10-trimetilundecanoato de metilo
C11	27,15	4-metildodecanoato de metilo
C11	27,42	10-metildodecanoato de metilo
C12	28,20	Tridecanoato de metilo
C8	28,31	Decanodioato de dimetilo
C11	29,16	3,7,11-trimetildodecanoato de metilo
C13	30,31	Pentadecanoato de metilo
C9	30,43	Undecanodioato de dimetilo
C13	31,03	2-Metiltetradecanoato de metilo
C13	31,76	12-Metiltetradecanoato de metilo
C14	32,28	Pentadecanoato de metilo
C10	32,41	Dodecanodioato de dimetilo
C13	33,15	5,9,13-Trimetiltetradecanoato de metilo
C15	34,13	Hexadecanoato de metilo

C15	34,25	Tridecanodioato de dimetilo
C15	35,16	14-Metilpalmitato de metilo
C15	35,40	15-Metilpalmitato de metilo
C16	35,84	Heptadecanoato de metilo
C12	35,97	Tetradecanodioato de dimetilo
C17	37,46	Octadecanoato de metilo
C13	37,59	Pentadecanodioato de dimetilo
C17	38,73	4,8,12-Trimetiloctadecanoato de metilo
C18	38,99	Nonadecanoato de metilo
C14	39,12	Tapsato de dimetilo
C18	40,06	10-Metilnonadecanoato de metilo
C19	40,43	Aracidato de metilo
C15	40,58	Heptadecanodioato de dimetilo
C16	42,07	Octadecanodioato de dimetilo
C20	43,51	Docosanoato de metilo
C17	43,70	Nonadecanodioato de dimetilo
C22	45,31	Tricosanoato de metilo
C18	45,49	Icosanodioato de metilo
C23	47,39	Tetracosanoato de metilo
C19	47,66	Henicosanodioato de dimetilo
C24	49,85	Pentacosanoato de metilo
C20	50,20	Docosanodioato de dimetilo
C27	56,42	Heptacosanoato de metilo

ANEXO 3. Datos del asfalteno del crudo 1 utilizados en el Algoritmo genético.

Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 1.


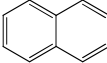
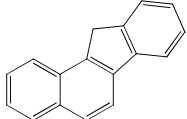
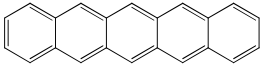
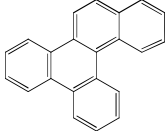
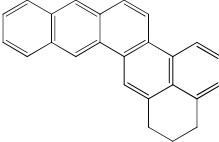
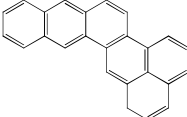
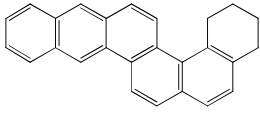
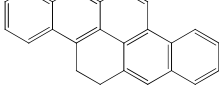
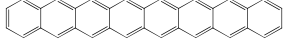
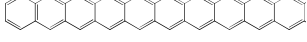
B_i	Descripción	mol/100g muestra
B1	C	7.249
B2	Car	4.659
B3	Cal	2.364
B4	Har	0.418
B5	Hal	7.432
B6	Halfa(5-1.9ppm)	2.149
B7	Hbeta(1.9-1ppm)	2.754
B8	Hgamma(1-0.5ppm)	1.225
B9	Oxigeno	0.189
B10	Azufre	0.041

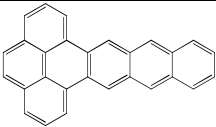
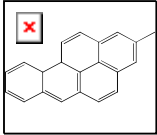
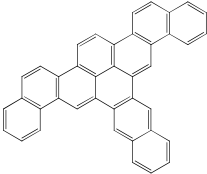
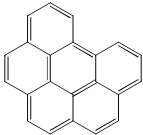
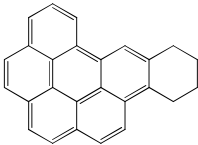
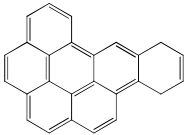
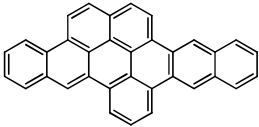
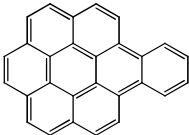
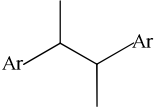
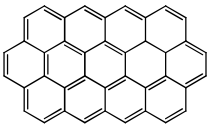
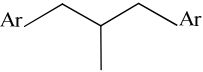
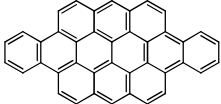
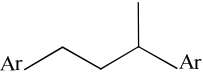
Coefficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales del asfalteno del fondo de vacío del crudo 1.

B_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
B1	6	10	17	22	22	25	25	26	24	34	46	28	28	40	22	26	26	34	28	28	40	40
B2	6	10	16	22	22	22	22	22	22	34	46	28	28	40	22	22	22	34	28	28	40	40
B3	0	0	1	0	0	3	3	4	2	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0	0	0	0
B4	6	8	10	14	14	12	12	12	12	20	26	16	16	22	12	10	10	18	14	16	16	18
B5	0	0	2	0	0	6	4	8	4	0	0	0	0	0	0	8	6	0	0	0	0	0
B6	0	0	2	0	0	4	3	4	4	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0	0	0	0
B7	0	0	0	0	0	2	1	4	0	0	0	0	0	0	0	4	2	0	0	0	0	0
B8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

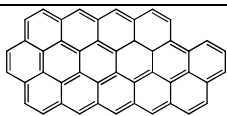
B_i	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
B1	46	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2	4	7	8	10	4	4	4
B2	46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	0	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2	4	7	8	10	4	4	4
B4	18	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2
B5	0	11	13	15	17	19	23	25	27	29	31	33	35	37	39	4	8	14	16	20	8	8	8
B6	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	2	4	3
B7	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0	4	4	4	4	6	4	5
B8	0	7	9	11	13	15	19	21	23	25	27	29	31	33	35	0	0	6	8	12	0	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Concentraciones de grupos funcionales del asfaltenos del crudo 1 precipitados con heptano. (Método: algoritmo genético)

Y_i	Grupo funcional	mol/100g	Y_i	Grupo funcional	mol/100g
1		8,62E-09	24	Ar-(CH ₂) ₅ -CH ₃	0,01969
2		2,96194E-08	25	Ar-(CH ₂) ₆ -CH ₃	0,03797
3		7,39212E-09	26	Ar-(CH ₂) ₇ -CH ₃	0,02871
4		1,8008E-10	27	Ar-(CH ₂) ₈ -CH ₃	0,02115
5		0,03750	28	Ar-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	0,00680
6		0,03375	29	Ar-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	0,00265
7		1,30531E-10	30	Ar-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	0,00071
8		1,2133E-09	31	Ar-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	0,00016
9		0,00047	32	Ar-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	0,00047
10		0,02531	33	Ar-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	6,25441E-05
11		0,00035	34	Ar-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	4,58215E-05

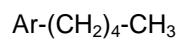
12		2,4946E-07	35	Ar-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	0,000236024
13		6,15677E-09	36	Ar-(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	2,87141E-08
14		5,37262E-05	37	Ar-(CH ₂) ₂ -Ar	0,03023
15		0,00363	38	Ar-(CH ₂) ₄ -Ar	0,03398
16		0,00574	39	Ar-(CH ₂) ₇ -Ar	0,15026
17		0,00047	40	Ar-(CH ₂) ₈ -Ar	0,01972
18		0,00258	41	Ar-(CH ₂) ₁₀ -Ar	0,00844
19		0,00434	42		0,03797
20		0,00199	43		0,05063
21		0,00563	44		0.21

22



0,00984

23



0,01107

ANEXO 4.Datos del asfalteno del crudo 3 utilizados en el Algoritmo genético.

Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 3.


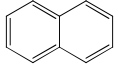
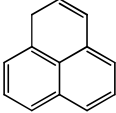
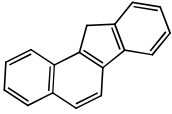
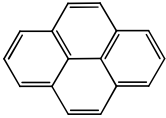
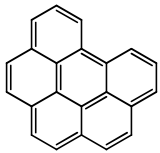
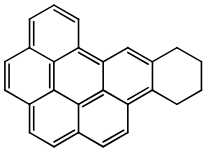
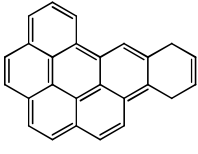
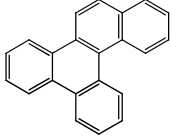
B_i	Descripción	mol/100g muestra
B1	C	7.268
B2	Car	4.132
B3	Cal	3.112
B4	Har	0.442
B5	Hal	7.158
B6	Halfa(5-1.9ppm)	1.736
B7	Hbeta(1.9-1ppm)	4.042
B8	Hgamma(1-0.5ppm)	1.380
B9	Oxigeno	1.136
B10	Azufre	0.045

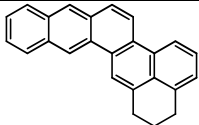
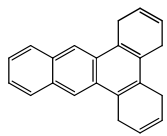
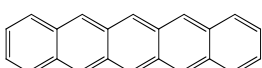
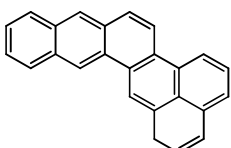
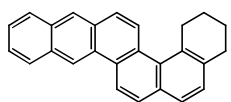
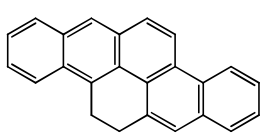
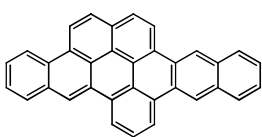
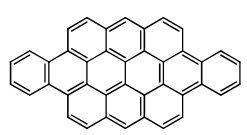
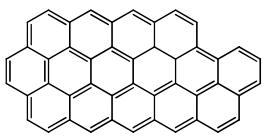
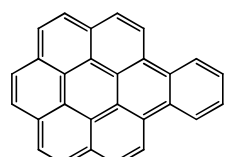
Coefficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales del asfalteno del fondo de vacío del crudo 3.

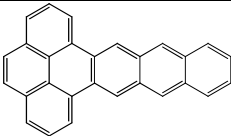
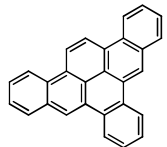
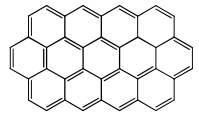
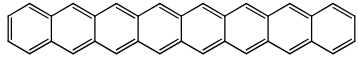
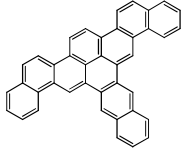
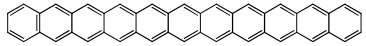
B_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
B1	6	10	13	17	16	22	26	26	22	25	22	22	25	26	24	34	40	46	28	28	28	40	34	40	46
B2	6	10	10	16	16	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	34	40	46	28	28	28	40	34	40	46
B3	0	0	3	1	0	0	4	4	0	3	0	0	3	4	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B4	6	8	6	10	10	12	10	10	14	12	14	14	12	12	12	18	18	18	14	16	16	16	20	22	26
B5	0	0	4	2	0	0	8	6	0	6	0	0	4	8	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B6	0	0	3	2	0	0	4	4	0	4	0	0	3	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B7	0	0	1	0	0	0	4	2	0	2	0	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B8	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B_i	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
B1	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	18	19	4	7	8	9	10	11	22	23	12	13	14
B2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	18	19	4	7	8	9	10	11	22	23	12	13	14
B4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-1	-1	-2	-2	-2
B5	11	13	15	17	19	23	25	27	29	31	33	35	37	39	8	14	16	18	20	22	45	47	24	26	28
B6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	2	2	4	4	4
B7	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	2	2	4	4	4
B8	7	9	11	13	15	19	21	23	25	27	29	32	33	35	0	6	8	10	12	14	41	43	16	18	20
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Concentraciones de grupos funcionales del asfaltenos del crudo 3 precipitados con heptano. (Método: algoritmo genético)

Y_i	Grupo funcional	mol/100g	Y_i	Grupo funcional	mol/100g
1		1,080E-08	26	Ar-(CH ₂) ₄ -CH ₃	0,0262500
2		5,831E-10	27	Ar-(CH ₂) ₅ -CH ₃	0,0042188
3		5,937E-11	28	Ar-(CH ₂) ₆ -CH ₃	0,0004688
4		1,615E-11	29	Ar-(CH ₂) ₇ -CH ₃	0,0004685
5		0,075	30	Ar-(CH ₂) ₈ -CH ₃	0,0004692
6		0,019570	31	Ar-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	3,57E-10
7		0,029062	32	Ar-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	9,30E-10
8		0,002109	33	Ar-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	2,08E-09
9		2,086E-09	34	Ar-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	2,74E-10

10		0,016354	35	Ar-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	1,92E-09
11		1,441E-08	36	Ar-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	9,22E-09
12		1,145E-07	37	Ar-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	7,22E-09
13		2,884E-08	38	Ar-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	1,04E-09
14		0,02338	39	Ar-(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	3,77E-09
15		5,239E-12	40	Ar-(CH ₂) ₂₁ -CH ₃	0,405937
16		1,434E-08	41	Ar-(CH ₂) ₂₂ -CH ₃	0,101250
17		0,003259	42	Ar-(CH ₂) ₄ -Ar	0,045000
18		0,008437	43	Ar-(CH ₂) ₇ -Ar	0,017812
19		0,001289	44	Ar-(CH ₂) ₈ -Ar	0,007856

20		9,939E-10	45	Ar-(CH ₂) ₉ -Ar	0,006071
21		2,348E-10	46	Ar-(CH ₂) ₁₀ -Ar	1,465E-10
22		0,003603	47	Ar-(CH ₂) ₁₁ -Ar	1,483E-09
23		1,523E-08	48	Ar-(CH ₂) ₁₂ -Ar	0,000605
24		5,773E-08	49	Ar-(CH ₂) ₁₃ -Ar	5,8611E-05
25		7,607E-11	50	Ar-(CH ₂) ₁₄ -Ar	0,000117

ANEXO 5. Datos del asfalteno del crudo 4 utilizados en el Algoritmo genético.

Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno del fondo de vacío del crudo 4.

B_i	Descripción	mol/100g muestra
B1	C	7.126
B2	Car	5.254
B3	Cal	1.872
B4	Har	0.909
B5	Hal	6.827
B6	Halfa(5-1.9ppm)	1.779
B7	Hbeta(1.9-1ppm)	3.703
B8	Hgamma(1-0.5ppm)	1.345
B9	Oxigeno	0.004
B10	Azufre	0.143


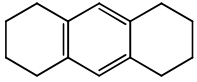
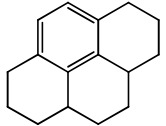
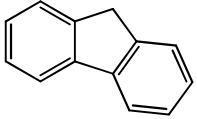
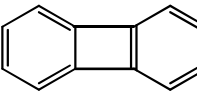
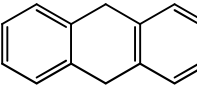
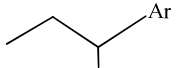
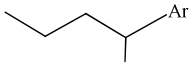
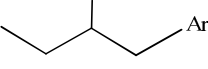
Coefficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales del asfalteno del fondo de vacío del crudo 4.

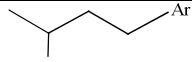
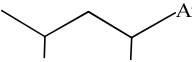
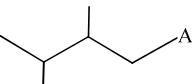
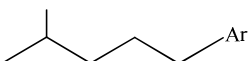
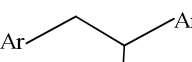
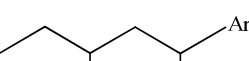
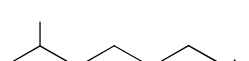
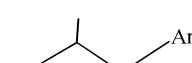
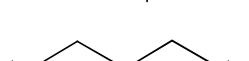



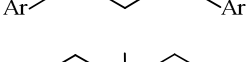

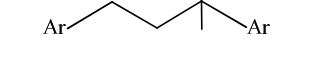
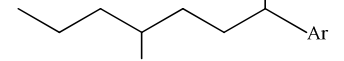
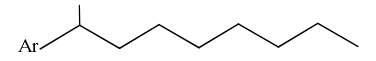
B_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
B1	6	14	14	16	18	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	22	23	24	26	0
B2	6	14	14	14	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	0	0	0	2	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	22	23	24	26	0
B4	6	10	10	8	10	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2
B5	0	0	0	4	2	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	37	39	43	45	47	49	53	0
B6	0	0	0	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
B7	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	0
B8	0	0	0	0	0	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	39	41	43	45	47	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

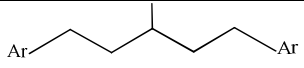
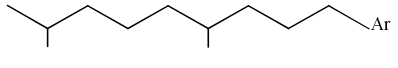
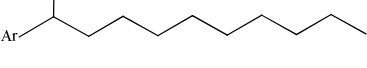
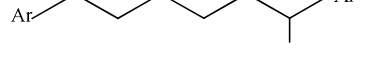
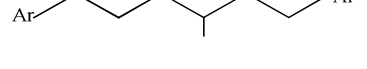
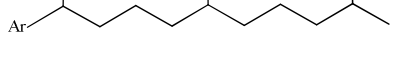
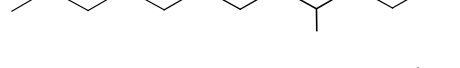
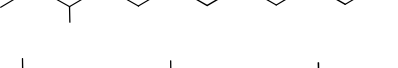
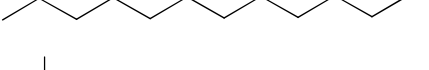
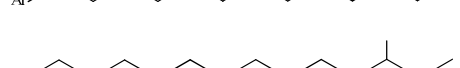
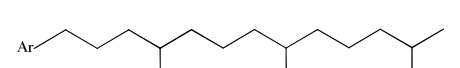
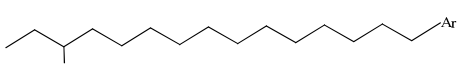
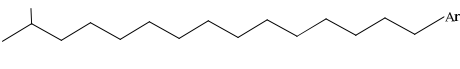
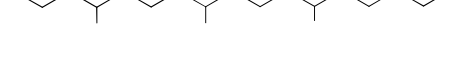
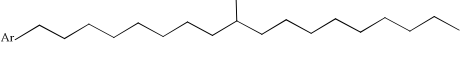
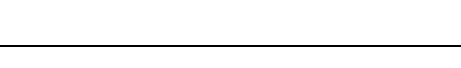
B_i	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
B1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	4	5	5	5	6	6	6	3
B2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	5	5	5	6	6	6	3
B4	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-2
B5	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	9	11	11	11	13	13	13	6
B6	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	1	1	2	2	1	2	2	3
B7	0	0	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	1	2	5	1	2	3
B8	0	0	0	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	3	5	8	7	7	10	9	0
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B _i	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82
B1	7	7	4	4	4	8	5	5	5	9	9	10	6	11	11	7	7	13	12	12	14	14	14	16	16	16	20	19
B2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B3	7	7	4	4	4	8	5	5	5	9	9	10	6	11	11	7	7	13	12	12	14	14	14	16	16	16	20	19
B4	-1	-1	-2	-2	-2	-1	-2	-2	-2	-1	-1	-1	-2	-1	-1	-2	-2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
B5	15	15	8	8	8	17	10	10	10	19	19	21	12	23	23	14	14	27	25	28	28	29	29	33	33	33	41	39
B6	1	2	2	4	3	1	2	2	4	2	1	2	4	2	1	3	4	1	2	1	1	1	2	2	2	2	2	2
B7	5	2	6	1	5	5	8	8	0	4	5	2	4	2	5	7	4	5	2	4	4	5	2	2	2	2	2	2
B8	9	11	0	3	0	11	0	0	6	13	13	17	4	19	17	4	6	21	21	23	23	23	25	29	29	29	37	35
B9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Concentraciones de grupos funcionales del asfaltenos del crudo 4 precipitados con heptano. (Método: algoritmo genético)

Y _i	Grupo funcional	mol/100g	Y _i	Grupo funcional	mol/100g
1		0,20531	43	Ar-(CH ₂) ₁₅ -Ar	8,7971E-08
2		0,00727	44	Ar-(CH ₂) ₁₆ -Ar	6,8946E-07
3		1,7373E-07	45	Ar-(CH ₂) ₁₇ -Ar	1,0943E-08
4		0,06305	46	Ar-(CH ₂) ₁₈ -Ar	1,1244E-08
5		0,19500	47	Ar-(CH ₂) ₁₉ -Ar	4,0654E-09
6		0,02062	48		0,01419
7	Ar-(CH ₂) ₃ -CH ₃	0,01687	49		0,04125
8	Ar-(CH ₂) ₄ -CH ₃	0,00048	50		5,9623E-07

9	Ar-(CH ₂) ₅ -CH ₃	1,5285E-08	51		0,01179
10	Ar-(CH ₂) ₆ -CH ₃	0,02625	52		0,01875
11	Ar-(CH ₂) ₇ -CH ₃	5,0737E-06	53		6,7423E-09
12	Ar-(CH ₂) ₈ -CH ₃	1,109E-08	54		4,7957E-07
13	Ar-(CH ₂) ₉ -CH ₃	6,5005E-08	55		0,02624
14	Ar-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	2,8371E-09	56		0,00797
15	Ar-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃	2,8632E-06	57		3,2416E-08
16	Ar-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	5,2653E-08	58		0,08250
17	Ar-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃	7,1634E-07	59		1,5047E-08
18	Ar-(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	6,7814E-09	60		0,067966
19	Ar-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	1,1484E-08	61		0,008047
20	Ar-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	4,4643E-08	62		0,105000
21	Ar-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃	3,3484E-10	63		0,088125
22	Ar-(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	3,0308E-08	64		2,5791E-07
23	Ar-(CH ₂) ₂₀ -CH ₃	3,1092E-08	65		2,1831E-07
24	Ar-(CH ₂) ₂₁ -CH ₃	8,0076E-09	66		0,00563
25	Ar-(CH ₂) ₂₂ -CH ₃	2,9078E-09	67		6,1391E-08

26	Ar-(CH ₂) ₂₃ -CH ₃	4,4483E-08	68		5,3739E-07
27	Ar-(CH ₂) ₂₄ -CH ₃	6,4872E-08	69		5,0787E-08
28	Ar-Ar	0,5962	70		0,00047
29	Ar-(CH ₂)-Ar	0,1500	71		0,00522
30	Ar-(CH ₂) ₂ -Ar	5,2907E-08	72		2,4896E-07
31	Ar-(CH ₂) ₃ -Ar	0,00094	73		2,2179E-07
32	Ar-(CH ₂) ₄ -Ar	0,03121	74		1,4796E-08
33	Ar-(CH ₂) ₅ -Ar	1,3813E-06	75		0,00422
34	Ar-(CH ₂) ₆ -Ar	9,0584E-08	76		1,1384E-08
35	Ar-(CH ₂) ₇ -Ar	1,2278E-07	77		1,7087E-07
36	Ar-(CH ₂) ₈ -Ar	4,1696E-07	78		5,9943E-08
37	Ar-(CH ₂) ₉ -Ar	7,9715E-10	79		7,3121E-08
38	Ar-(CH ₂) ₁₀ -Ar	8,5281E-10	80		5,6109E-10
39	Ar-(CH ₂) ₁₁ -Ar	2,0313E-09	81		6,1456E-08
40	Ar-(CH ₂) ₁₂ -Ar	2,4523E-07	82		5,5112E-08
41	Ar-(CH ₂) ₁₃ -Ar	2,4711E-08	83		2,9856E-08
42	Ar-(CH ₂) ₁₄ -Ar	1,3804E-07			