

IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MASA  
MOLECULAR PROMEDIO DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PROCESO DE  
DESTILACIÓN MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO UTILIZANDO  
ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI TOF/TOF

NEISY MARCELA CALDERÓN JIMÉNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMNAGA

2013

IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MASA  
MOLECULAR PROMEDIO DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PROCESO DE  
DESTILACIÓN MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO UTILIZANDO  
ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI TOF/TOF

NEISY MARCELA CALDERÓN JIMÉNEZ

Trabajo de Grado para optar el título de Químico

Director  
ENRIQUE MEJÍA OSPINO  
Químico. Ph. D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMNAGA

2013

*A Dios por llevarme de su mano siempre y por darme la sabiduría necesaria para la culminación de esta etapa de mi vida.*

*A mi hija María José Gómez Calderón por ser la mayor motivación en mi vida, por darme tanta felicidad, porque sin darse cuenta ha sido quien más fuerzas me ha dado para concluir este ciclo y para empezar muchos más...*

*A mis padres por su gran esfuerzo para formarme como profesional y por brindarme amor, amistad y comprensión durante toda mi vida, gracias a ellos soy la persona que soy hoy en día.*

*A mi esposo por su amor incondicional, por su apoyo, colaboración y por toda la comprensión que me ha brindado a lo largo de este tiempo  
juntos.*

*A mis hermanos Jhon y Javier por compartir conmigo tantos momentos felices y por hacer más fácil los momentos difíciles.*

*A todas aquellas personas que por sus consejos, conocimientos, compañía, amistad, hicieron posible la realización de esta tesis.*

*Neisy*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander por la oportunidad que me ofreció para mi formación como profesional.

Quiero darle las gracias a mi director de tesis el doctor Enrique Mejía Ospino por la oportunidad que me brindó al permitirme trabajar en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), por su enorme paciencia, conocimientos y en especial por su gran confianza para la realización de este trabajo.

A Diana Catalina Palacio por su colaboración, inmensa paciencia y por compartir conmigo sus conocimientos para llevar a término esta investigación.

A mis grandes amigos Mario Quintero y Yazmin Corredor por su amistad y apoyo incondicional en todo momento durante gran parte de mi formación integral.

A mis padres por su amor, apoyo y paciencia durante toda mi carrera.

A mi esposo Sergio Iván Gómez García por su gran colaboración, por su paciencia y sobre todo por creer siempre en mí .

De igual forma quiero darles las gracias a todas las personas que de una u otra forma hicieron posible la culminación de esta investigación.

## CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	19
1.1 GENERALIDADES DEL PETRÓLEO	19
1.2 CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO	20
1.3 ANÁLISIS COMPOSICIONAL	20
1.3.1. Análisis SARA	23
1.3.1.1 Hidrocarburos Saturados	23
1.3.1.2 Hidrocarburos Aromáticos	24
1.3.1.3 Resinas	25
1.3.1.4 Asfaltenos	25
1.4. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO	28
1.4.1. Destilación Molecular	29
1.4.2. Fondos de vacío	30
1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	31
1.5.1. Espectrometría MALDI TOF/TOF	35
1.5.1.1. Ionización mediante desorción por láser asistida por matriz	35
1.5.1.2. Analizadores de tiempo de vuelo TOF/TOF	37
1.6. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL	39
1.7. ANTECEDENTES	41
2. EXPERIMENTACIÓN	45
2.1. METODOLOGÍA	45
2.1.1. Preparación de las muestras y la matriz	46
2.1.2. Montaje Experimental	48

2.1.3. Determinación de los parámetros para el análisis de las muestras por MALDI TOF/TOF	50
2.1.4. Obtención de espectros	51
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS	56
3.1. Análisis de las muestras T	56
3.2. Análisis de las muestras G	65
3.3. Análisis de las muestras R	71
4. CONCLUSIONES	77
5. RECOMENDACIONES	78
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	83

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfaltenos	28
<b>Tabla 2.</b> Características de los distintos métodos de ionización usados en espectrometría de masas	34
<b>Tabla 3.</b> Características de los analizadores de masas	35
<b>Tabla 4.</b> Caracterización fisicoquímica de los fondos de vacío.	45
<b>Tabla 5.</b> IBP de las muestras analizadas	47
<b>Tabla 6.</b> Masa molecular promedio para las muestras T	65
<b>Tabla 7.</b> Masa molecular promedio para las muestras G	71
<b>Tabla 8.</b> Masa molecular promedio para las muestras R	76

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
<b>Figura 1.</b> Porcentaje de producción del petróleo según el tipo de crudo	22
<b>Figura 2.</b> Modelo 'continental' de la estructura molecular de los asfaltenos	27
<b>Figura 3.</b> Modelo 'archipiélago' de la estructura molecular de los asfaltenos	27
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática del destilador molecular	30
<b>Figura 5.</b> Obtención de Fondos de Vacío	31
<b>Figura 6.</b> Diagrama de la fuente de ionización MALDI	37
<b>Figura 7.</b> Analizadores de tiempo de vuelo	38
<b>Figura 8.</b> Función de distribución Log- normal	40
<b>Figura 9.</b> Espectros que se obtuvieron para la muestras As-MY. (a) espectro sin matriz modo reflectrón, (b) espectro con matriz modo reflectrón, (c) espectro en modo lineal	42
<b>Figura 10.</b> Esquema de la metodología	46
<b>Figura 11.</b> Soluciones de las fracciones de la destilación molecular	47
<b>Figura 12.</b> Espectrómetro de Masas MALDI-TOF/TOF	48
<b>Figura 13.</b> FlexControl	49
<b>Figura 14.</b> Esquema experimental de la obtención de espectros	50
<b>Figura 15.</b> Espectro de la muestra R2T	52
<b>Figura 16.</b> Espectro de la muestra R4T	53
<b>Figura 17.</b> Espectro de la muestra R6T	53
<b>Figura 18.</b> Espectro de la muestra R2R	54
<b>Figura 19.</b> Espectro de la muestra R4R	54
<b>Figura 20.</b> Espectro de la muestra R6R	55
<b>Figura 21.</b> Distribuciones de masa para la muestra R2T	56
<b>Figura 22.</b> Espectro de masas de clusters de carbono obtenido mediante vaporización con láser	58
<b>Figura 23.</b> Espectro de masas de la muestra R2T	59

<b>Figura 24.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2T.	60
<b>Figura 25.</b> Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R2T.	60
<b>Figura 26.</b> Distribuciones de masa para la muestra R4T	61
<b>Figura 27.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4T.	62
<b>Figura 28.</b> Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R4T.	62
<b>Figura 29.</b> Distribuciones de masa para la muestra R6T	63
<b>Figura 30.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R6T.	64
<b>Figura 31.</b> Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R6T.	64
<b>Figura 32.</b> Distribuciones de masas para la muestra R2G	66
<b>Figura 33.</b> Espectro de masas de la muestra R2G	67
<b>Figura 34.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2G.	68
<b>Figura 35.</b> Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R2G.	68
<b>Figura 36.</b> Distribuciones de masas para la muestra R4G	69
<b>Figura 37.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4G.	70
<b>Figura 38.</b> Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R4G.	70
<b>Figura 39.</b> Estructura del Carbono C <sub>60</sub> – Fullerenó	72
<b>Figura 40.</b> Espectro de masas R4R	72
<b>Figura 41.</b> Distribuciones de masas para la muestra R2R	73
<b>Figura 42.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2R.	73

<b>Figura 43.</b> Distribuciones de masas para la muestra R4R	74
<b>Figura 44.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4R.	74
<b>Figura 45.</b> Distribuciones de masas para la muestra R6R	75
<b>Figura 46.</b> Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R6R.	76

## ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Espectros de las muestras G. (a) Espectro R2G, (b) Espectro R4G	83
<b>Anexo B.</b> (a) Gráfica del espectro R2T, (b) Gráfica del espectro R4T, (c) Gráfica del espectro R6T	84
<b>Anexo C.</b> (a) Gráfica del espectro R2G, (b) Gráfica del espectro R4G	85
<b>Anexo D.</b> (a) Gráfica del espectro R2R, (b) Gráfica del espectro R4R, (c) Gráfica del espectro R6R	86

## RESUMEN

**TÍTULO:** IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MASA MOLECULAR PROMEDIO DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PROCESO DE DESTILACIÓN MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO UTILIZANDO ESPECTROMETRÍA MALDI TOF/TOF. \*

**AUTOR:** CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. \*\*

**PALABRAS CLAVES:** MALDI TOF/TOF, FONDOS DE VACÍO, DESTILACION MOLECULAR.

### DESCRIPCIÓN:

Se analizaron 8 fracciones pesadas obtenidas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío, provenientes del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) mediante espectrometría de masas acoplada a un analizador de tiempo de vuelo (TOF/TOF). Los espectros de masas se obtuvieron mediante un instrumento MALDI TOF-TOF equipado con un láser SmartBeam II (Nd: YAG, 355 nm), operado en el modo lineal positivo y una energía máxima del láser de 70%. Las muestras fueron disueltas en cloroformo. Se utilizó como matriz una solución saturada de antraceno.

Las distribuciones de masa molecular (MWD) obtenidas para los residuos G y T fueron muy similares ya que mostraron tres distribuciones de masa. Por otro lado en las muestras R solo se observaron dos distribuciones de masa. Finalmente las muestras T, G y R exhiben distribuciones de masas que se extiende hasta 3500 Da. En la tercera distribución de masa los residuos analizados evidenciaron alto grado de aromaticidad pues la diferencia entre pico y pico fue de 24 Da asociado a fragmentos de C<sub>2</sub>. Mientras que la primera y segunda distribución de masa presentó espaciamientos entre picos de 14 Da probablemente asociado a fragmentos de CH<sub>2</sub>. Las estructuras químicas propuestas en este estudio para las diferentes series homólogas son estructuras hipotéticas.

La espectrometría de masas MALDI-TOF-TOF demostró ser un método eficaz para la ionización de las fracciones pesadas del petróleo.

---

\* Trabajo de Grado.

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino.

## ABSTRACT

**TITLE:** IMPLEMENTATION OF A METHOD FOR DETERMINING THE AVERAGE MOLECULAR WEIGHT FRACTIONS HEAVY MOLECULAR DISTILLATION PROCESS OF FUNDS SPECTROMETRY USING VACUUM MALDI TOF/TOF. \*

**AUTHOR:** CALDERÓN JIMÉNEZ, Neisy Marcela. \*\*

**KEY WORDS:** MALDI TOF/TOF, VACUUM RESIDUE, MOLECULAR DISTILLATION.

### DESCRIPTION:

Analysis of 8 heavy fractions obtained from the molecular distillation process vacuum residue, from the Colombian Petroleum Institute (ICP) mass spectrometry analyzer coupled to a time of flight (TOF-TOF). Mass spectra were obtained on an MALDI TOF-TOF instrument equipped with a SmartBeam II laser (Nd: YAG, 355 nm), in linear positive ion mode and with 70% of the maximum intensity. The samples were dissolved in chloroform. A saturated solution of anthracene was used as matrix.

The molecular weight distributions (MWD) obtained for the residues G and T were very similar as shown three mass distributions. Moreover R in samples only showed two mass distributions. Finally the samples T, G and R exhibit mass distributions which extends over 3500 Da. In the third waste mass distribution analyzed showed high degree of aromaticity as the difference between peak and peak was 24 Da fragments associated with C<sub>2</sub>. While the first and second mass distribution differs in only 14 Da probably fragments associated with CH<sub>2</sub>. The chemical structures proposed in this study for different homologous series are hypothetical structures.

The MALDI TOF-TOF proved to be an effective method for the ionization of heavy oil fractions.

---

\* Work of Investigation.

\*\* Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejia Ospino.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el petróleo es la fuente energética más importante en la producción de energía para todo el mundo. El petróleo crudo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos que muestran una gran variedad en sus estructuras moleculares; está compuesto por carbono, hidrógeno y heteroátomos; distribuidos en estructuras que se agrupan de la siguiente manera: parafinas, naftenos, aromáticos y por último los derivados heterocíclicos.

El petróleo para poder ser utilizado en las diferentes industrias debe sufrir una serie de tratamientos entre ellos, el proceso de refinación, en donde, además de las gasolinas, se extrae otra cantidad de productos entre los que están los fondos de vacío, los cuales provienen de la destilación al vacío del petróleo.

Por otro lado, uno de los grandes problemas presentes en el sector petroquímico relacionado a los crudos usados en las refinerías, es el agotamiento de las reservas de crudos livianos y el auge de reservas en crudos pesados. El término pesado se utiliza para indicar material con alto punto de ebullición. Los petróleos pesados y extrapesados son una importante reserva mundial, el agotamiento de crudos medios y livianos los convierte en una fuente obligada de hidrocarburos.<sup>1</sup>

Las fracciones pesadas poseen metales y compuestos que exigen un mayor esfuerzo para su extracción y producción de derivados convencionales, lo cual genera un aumento en su costo.<sup>2</sup> Actualmente los crudos pesados representan un 70% de las reservas mundiales<sup>3</sup>, lo cual hace que las industrias se interesen por la

---

<sup>1</sup> Moreno González, Diego Hernán. Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN 1H y 13C. Universidad Nacional de Colombia. 2011.

<sup>2</sup> Ballesteros, S. L. Orrego, J. A. Cabanzo, R. Mejía, E. Determinación De La Composición De Fondos De Vacío De Petróleos Colombianos Por Espectroscopia De Fluorescencia Inducida Por Láser (LIF). 2011. Vol. 43, No. 3.

<sup>3</sup> Empresa Colombiana de Petróleos ECOPEPETROL. Reservas de crudo. [En línea] <http://portal.ecopetrol.com.co/especiales/Revistalnova3ed/nuevastec5.htm> [citado el 12 de Agosto de 2012].

explotación y refinación de dichos crudos y de sus residuos, buscando así implementar nuevas técnicas de análisis para optimizar los procesos de refinación del petróleo manteniendo su calidad y especificaciones en cada producto.

Por tanto, el estudio de la composición química de las fracciones pesadas de los fondos de vacío es un trabajo complejo. En la actualidad se han realizados estudios de fracciones del petróleo por medio del análisis de Espectrometría de masa por desorción láser (LD-MS), este tipo de análisis ha arrojado ciertas desventajas, un ejemplo de esto, es que las distribuciones de peso molecular medido mediante esta técnica puede ser inexacta debido a la fragmentación o la ionización incompleta de la muestra. Por otro lado se han observado agregados o macroestructuras, las cuales son formadas por interacciones intermoleculares, siendo esta la principal fuente de error.<sup>4</sup>

Una alternativa para la obtención de espectros de masas que permitan el análisis de la masa molecular promedio de moléculas con alto peso molecular es la Espectrometría MALDI TOF/TOF (ionización/desorción mediante láser asistida por matriz acoplada a time of flight). Esta técnica cuenta con un método de ionización suave haciendo uso de una matriz sólida que protege a la muestra de la fragmentación y facilita su vaporización e ionización cuando la muestra es irradiada con un láser pulsado. El uso de la sigla TOF/TOF se refiere a que este tipo de espectrómetros emplea un tubo con doble tiempo de vuelo para el análisis de las masas iónicas proporcionando con esto un mejor enfoque de los iones y por tanto, mayor resolución y precisión.

Como ya se ha dicho, la composición química de los fondos de vacío es muy variada y compleja, en general, se puede decir, que son una mezcla de compuestos que varían en un amplio rango de pesos moleculares desde

---

<sup>4</sup> Tanaka, Ryuzo. Soto, Shinya. Takanohashi, Toshimasa. Hunt, Jerry. Winans, Randall. Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltenes Using Laser Desorption-Mass Spectrometry. 2004, 18, 1405-1413.

hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta hidrocarburos aromáticos. Es por esto que en éste trabajo se ha planteado como objetivo determinar la masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de fondos de vacío usando espectrometría MALDI TOF/TOF. Los estudios fueron realizados con fracciones de fondos de vacío de distintos crudos colombianos provenientes del Instituto Colombiano de Petróleo. Dichos estudios permitieron obtener información acerca de su masa molecular promedio y de las posibles estructuras de los fondos de vacío.

# 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.

## 1.1. GENERALIDADES DEL PETRÓLEO

Cuando se habla de petróleo es importante resaltar, que en la actualidad es la fuente de energía más importante, además es considerado como materia prima en muchos procesos de la industria química. El origen del petróleo es similar al del carbón. En ambos casos, se hallan en las rocas sedimentarias, pero el petróleo procede de la descomposición de materia orgánica.

El petróleo es un líquido natural oleoso, constituido por una mezcla de cientos de hidrocarburos, que muestran una gran variedad en sus estructuras moleculares. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo.

Las propiedades físicas y químicas del crudo van de acuerdo al número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos. De esta manera, se puede decir, que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y por último los de más de 20 son sólidos a la temperatura ambiente.

Como ya se dijo, el petróleo crudo varía mucho en su composición, lo cual depende del tipo de yacimiento de donde provenga, pero en promedio se puede considerar que contiene (83-87%) de carbono, (11,5-14%) de hidrógeno y (1,5 - 5%) de heteroátomos. Es importante resaltar que mientras mayor sea el contenido de carbón en relación al del hidrógeno, mayor es la cantidad de productos pesados que tiene el crudo.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup> El origen y composición del petróleo [En línea] [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec\\_8.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html) [citado el 11 de Abril de 2013].

## 1.2. CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO.

De acuerdo a sus componentes y su densidad, el crudo se puede clasificar en “pesados y ligeros”, siendo la densidad un parámetro fundamental, puesto que cuando ésta disminuye, la relación hidrógeno-carbono es mayor. La densidad oscila entre 0,7 y 1, pero en el mundo petroquímico, este valor se expresa frecuentemente en grados API (American Petroleum Institute) cuyo valor varía normalmente entre 70 y 5 (Ecuación 1).<sup>6</sup>

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidad relativa estándar } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad (1)$$

De acuerdo con la gravedad API, los crudos se pueden clasificar en:

- ❖ Crudo Liviano: es aquel que tiene gravedades API mayores a 31.1 °API.
- ❖ Crudo Mediano: Gravedad API entre 22,3 y 31,1 °API.
- ❖ Crudo Pesado: defino como aquel que tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.
- ❖ Crudo Extrapesado: son aquellos que tienen gravedades API menores que 10 °API.

La gravedad API, es una medida de densidad que describe que tan ligero o pesado es el petróleo en comparación con el agua.<sup>7</sup> Los crudos ligeros son los más apetecidos en la industria petroquímica, al mismo tiempo, los de mayor valor, debido a que tienen menor viscosidad, escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse, por tanto los costos de extracción como refinación son menores en comparación con petróleos pesados. Así, se da una relación directa entre la gravedad API y la calidad del petróleo. Un crudo con una baja gravedad específica

---

<sup>6</sup> Wauquier, J.P. El refino del petróleo. Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España. Editorial Díaz de Santos. 2004. P 1-15.

<sup>7</sup> Luna, C. Sonia., Lipez, P. Yuly. Algoritmo para la inferencia de la propiedad fisicoquímica gravedad API de crudos a partir de la lectura de RMN utilizando redes neuronales artificiales con entrenamiento basado en optimización bioinspirada. Universidad Industrial de Santander. 2011.

presentará un alto valor comercial debido al mayor porcentaje de fracciones livianas que de él pueden extraerse, entre las cuales se encuentran las gasolinas.<sup>8</sup> Cuando se habla de crudos pesados, se hace referencia a material con alto punto de ebullición. Los petróleos pesados y extrapesados son una importante reserva mundial y el agotamiento de crudos medios y livianos los convierte en una fuente obligada de hidrocarburos. Por otro lado los crudos pesados han tenido una participación promedio en la producción total de petróleo de alrededor 39%. Es importante resaltar que la participación de estos tipos de crudo ha venido aumentando año tras año, pasando del 36% en 2006 a 43.5% en lo corrido de 2009. Por otro lado, la extracción de crudos pesados ha venido aumentando de igual manera; la tasa de crecimiento promedio anual para el periodo ha sido del 15.1%. La producción del primer semestre del 2009 es un 51% más que la producción total de 2006.<sup>9</sup>

Los crudos pesados y extrapesados presentan dos características composicionales importantes y vinculadas entre sí:

- ❖ Un alto residuo cuando se destilan por encima de 360°C
- ❖ Una cantidad importante de contaminantes en procesos de refinación de gasolinas como Azufre, Vanadio y Níquel, además por la presencia elevada de Asfaltenos.<sup>10</sup>

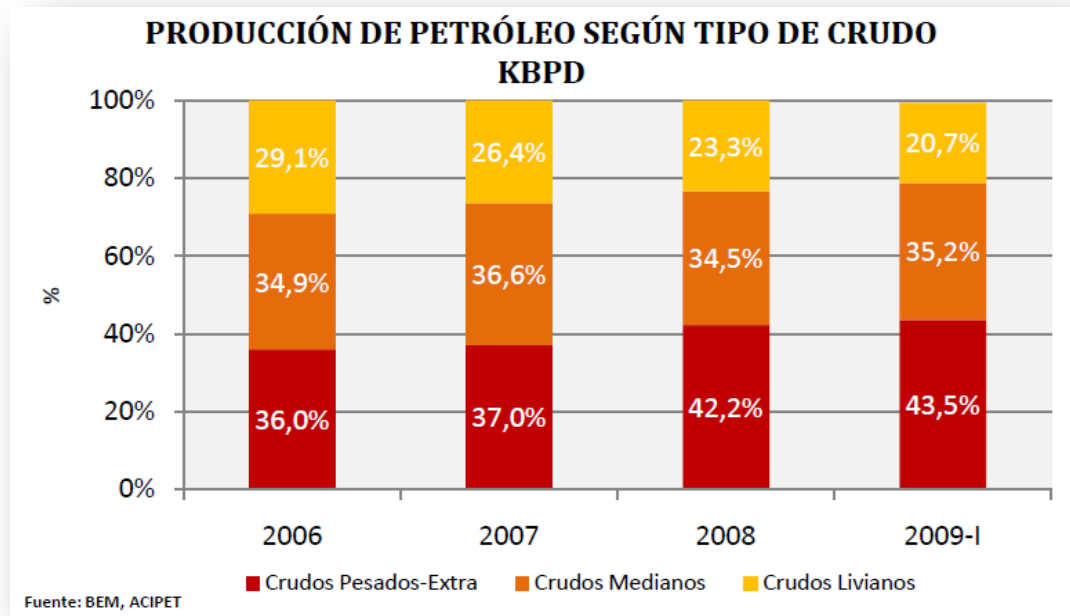
---

<sup>8</sup> Leguizamo Castellanos, Cristian Ferney. Mejía Ospino, Enrique. Orrego Ruiz, Jorge Armando. Predicción del análisis elemental por espectroscopia fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Universidad Industrial de Santander. 2012.

<sup>9</sup> Cámara Colombiana de Servicios Petroleros – CAMPETROL. La Producción de los Distintos Tipos de Crudo en Colombia. [En línea]. <http://www.oilproduction.net/cms/files/estadisticaspcp.pdf> [citado el 10 de Mayo de 2013].

<sup>10</sup> Moreno González, Diego Hernán. Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN 1H y 13C. Universidad Nacional de Colombia. 2011.

**Figura 1.** Porcentaje de producción del petróleo según el tipo de crudo



Fuente: [En línea]. <http://www.oilproduction.net/cms/files/estadisticaspcp.pdf>

### 1.3. ANÁLISIS COMPOSICIONAL

Como ya se mencionó, el petróleo es una mezcla muy compleja que contiene principalmente hidrocarburos, compuestos con heteroátomos y bajas concentraciones de constituyentes metálicos. Sin embargo, debido a la gran variedad y el número elevado de componentes que lo forman, conocer la composición química exacta del petróleo es casi imposible.

Con el fin de conocer la calidad de los carburantes se utilizan un gran número de técnicas de ASTM, entre ellas está la clasificación total (Análisis Composicional) del tipo de crudo. Basados en la naturaleza del petróleo existen varias maneras de expresar la composición de un crudo. Entre las más importantes están:<sup>11</sup>

<sup>11</sup> Aparicio, M. S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral. Universidad de Rovira y Virgili. Tarragona. 2002

- ❖ PONA (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos)
- ❖ PNA (parafinas, naftenos y aromáticos)
- ❖ PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos)
- ❖ SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)
- ❖ Análisis elemental (C, H, N, O, S)

### **1.3.1. Análisis SARA**

El análisis SARA, se realiza normalmente en fracciones pesadas (residuos atmosféricos o de vacío, destilación de vacío) con el fin de conocer las cantidades ponderadas de los cuatro tipos de compuestos, que supone una importante información para el refino del petróleo. La mayoría de las técnicas de fraccionamiento hacen una primera separación de los crudos mediante precipitación con hidrocarburos saturados de bajo peso molecular (n-heptano o n-pentano). A la fracción insoluble se le denomina asfaltenos y a la soluble máltenos. Los máltenos se dividen en saturados, nafteno-aromáticos y polares o resinas.

#### **1.3.1.1. Hidrocarburos Saturados**

El termino saturado significa que cada carbono se encuentra unido en forma covalente a otros cuatro átomos, mediante enlaces sencillos. Los hidrocarburos se pueden clasificar en dos tipos, los cuales son, alifáticos y aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos, a su vez se pueden clasificar en alcanos, alquenos y alquinos dependiendo de los tipos de enlace que unen entre sí los átomos de carbono.

❖ Hidrocarburos alifáticos saturados o alcanos.

El nombre alcanos es el genérico para esta clase de compuestos y se refiere a su naturaleza no reactiva, conociéndose también como parafinas. La fórmula condensada general de las cadenas hidrocarbonadas saturadas es  $C_nH_{2n+2}$ .

Un conjunto de cadenas hidrocarbonadas forman una serie homóloga si difieren una de otra en una forma regular. Entre alcanos cada miembro de la serie difiere del que está antes o después de él en una unidad metileno ó  $-CH_2-$ . El n-pentano,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ , es el siguiente homólogo del n-butano,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ .

❖ Hidrocarburos cíclicos saturados, cicloalcanos o naftenos.

Son hidrocarburos cíclicos saturados, derivados del ciclopropano ( $C_3H_6$ ) y del ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ). En estos hidrocarburos hay una ciclación total o parcial del esqueleto carbonado. El número de átomos de carbono del anillo formado puede ser variable. Estos hidrocarburos tienen temperaturas de ebullición y densidades superiores a los del mismo número de átomos de carbono. Muchos de estos hidrocarburos contienen grupos metilo en contacto con cadenas parafínicas ramificadas. Su fórmula general es  $C_nH_{2n}$ .<sup>12</sup>

### 1.3.1.2. Hidrocarburos Aromáticos

El principal compuesto en esta serie es el benceno, materia prima fundamental en la industria petroquímica. Los hidrocarburos aromáticos son aquellos hidrocarburos que poseen las propiedades especiales asociadas con el núcleo o anillo del benceno, en el cual hay seis grupos de carbono-hidrógeno unidos a cada uno de los vértices de un hexágono. Los enlaces que unen estos seis grupos al anillo presentan características intermedias, respecto a su comportamiento, entre

---

<sup>12</sup> Allinger, Cava. De Jongh. Química Orgánica. Reverte. Barcelona. 1974. P 180-189

los enlaces simples y los dobles. Así, aunque el benceno puede reaccionar para formar productos de adición, como el ciclohexano, la reacción característica del benceno no es una reacción de adición, sino de sustitución, en la cual el hidrógeno es reemplazado por otro sustituto, ya sea un elemento univalente o un grupo.<sup>13</sup>

### 1.3.1.3. Resinas

Las resinas son definidas como la fracción del crudo constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, estos compuestos son muy similares a los asfaltenos, tienen mayor relación parafina/aromático y menor tamaño que los asfaltenos, son solubles en parafinas e insolubles en propano líquido. Las resinas presentan cierto carácter polar. Estos compuestos contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Son sólidos negros, brillantes, quebradizos y constituyen el componente polar no volátil del petróleo.

### 1.3.1.4. Asfaltenos

Los asfaltenos se definen como la fracción del crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano pero solubles en compuestos aromáticos. Ferworn (1997) definió el término asfálteno como aquellos sólidos precipitados de un crudo debido a la adición de un exceso de n-pentano. Otra definición (Alayon, 2004) considera que los asfaltenos son moléculas planas, poliaromáticas y policíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica y se encuentran polidispersos, es decir, su tamaño varía. Los asfaltenos son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su

---

<sup>13</sup> Propiedades de los hidrocarburos aromáticos. [En línea]. <http://www.facmed.unam.mx/deptos/salud/censenanza/spivst/2012/104-07.pdf> [citado el 15 de Mayo de 2013].

color va desde el negro hasta el café oscuro, son solubles en tolueno y otros solventes aromáticos, como di-sulfuro de carbono y cloroformo u otros solventes de hidrocarburos clorados que están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquilas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno.

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cuál provienen. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica hidrógeno/carbono de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, razón por la cual las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas.

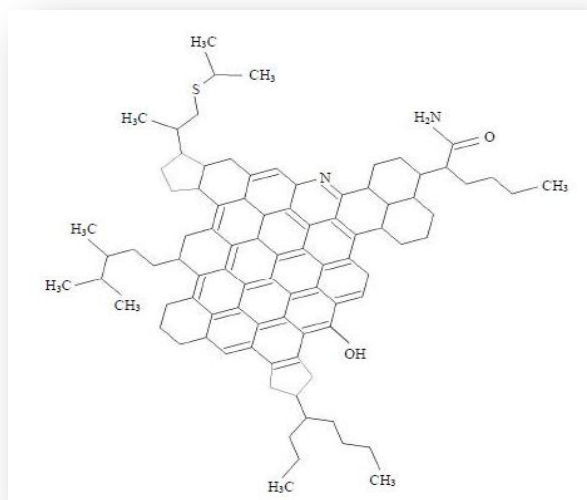
Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos, se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas, el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos.<sup>14, 15</sup>

---

<sup>14</sup>Ramírez Ledesma, Nadia Alejandra. "Efecto del diámetro del estrangulador sobre la depositación de Asfaltenos en líneas superficiales. Caso de aplicación". Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.

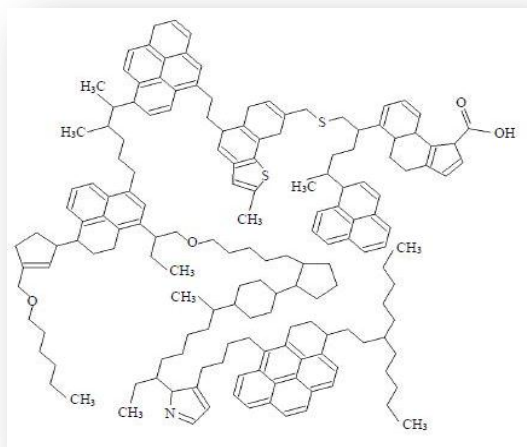
<sup>15</sup> Niño Sandoval, Angelica. Chavarría Gil, Sandra del Pilar. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. Universidad Industrial de Santander. 2010.

**Figura 2.** Modelo 'continental' de la estructura molecular de los asfaltenos



**Fuente:** Durand, E. Clemancey, M. Lancelin, J. Verstraete, J. Espinat, D. Quoineaud, A. Energy and Fuels, 2010, 24, 1051.

**Figura 3.** Modelo 'archipiélago' de la estructura molecular de los asfaltenos



**Fuente:** Durand, E. Clemancey, M. Lancelin, J. Verstraete, J. Espinat, D. Quoineaud, A. Energy and Fuels, 2010, 24, 1051.

La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales y pares no polares constituidas por las cadenas alifáticas, lo cual permite presentar una dualidad polar- no polar dándole propiedades interfaciales.

**Tabla 1.** Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfaltenos

<b>ELEMENTO (% peso)</b>	<b>INTERVALO</b>	<b>VALORES TÍPICOS</b>
<b>Carbón</b>	78-90	82-84
<b>Hidrógeno</b>	6.1-10.3	6.5-7.5
<b>Nitrógeno</b>	0.5-3	1.0-2.0
<b>Azufre</b>	1.9-10.8	2.0-6.0
<b>Oxígeno</b>	0.7-6.6	0.8-0.2
<b>Vanadio(ppm)</b>	0-1200	100-300
<b>H/C</b>	0.8-1.5	1.0-1.2

Fuente: Nalco/Exxon Energy Chemical, L.P. February, 1998

#### **1.4. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO**

Una refinería es un enorme complejo donde el petróleo crudo se somete, en primer lugar, a un proceso de destilación o separación física y luego a procesos químicos tales como el craqueo, reformado, alquilación, polimerización e isomerización, los cuales permiten extraerle buena parte de la gran variedad de los componentes que contiene.

Los productos que se sacan del proceso de refinación se llaman derivados y los hay de dos tipos: los combustibles, como la gasolina, A.C.P.M., etc.; y los petroquímicos, tales como polietileno, benceno, etc.

Las refinerías son muy distintas unas de otras, según las tecnologías y los esquemas de proceso que se utilicen, así como su capacidad. Las hay para

procesar crudos livianos, crudos pesados o mezclas de ambos. Por consiguiente, los productos que se obtienen varían de una a otra.<sup>16</sup>

#### **1.4.1. Destilación Molecular**

La destilación molecular es un proceso basado en la evaporación de los componentes más volátiles, su posterior condensación y enfriamiento, produciendo un destilado con menor contenido de componentes volátiles, es decir, con menos grasa saturada. En otras palabras se puede decir que es un proceso de separación no convencional empleado en mezclas líquidas homogéneas que contienen sustancias termo-sensibles (sustancias susceptible a los cambios de temperatura) de alto peso molecular y baja volatilidad.

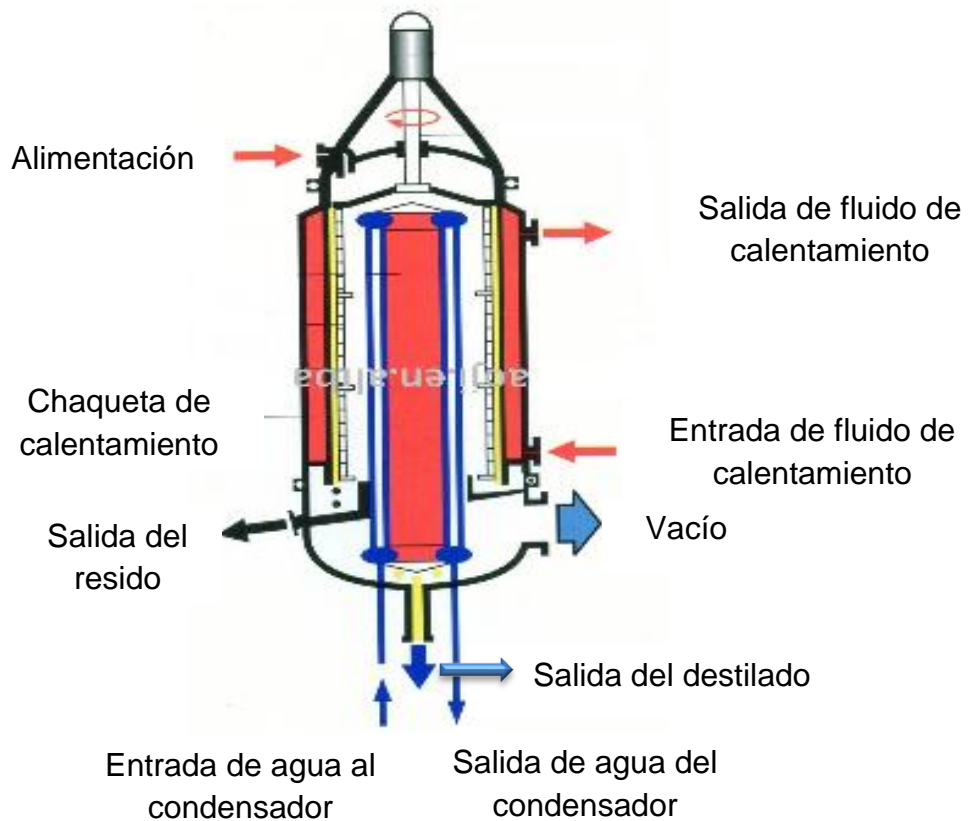
En el proceso de destilación, la mezcla es alimentada a un destilador que posee un evaporador dotado de un condensador. El evaporador es el encargado de proporcionar el calor necesario para que parte de las moléculas alimentadas se volatilicen, además este intercambiador de calor opera a alto vacío. Las moléculas que se volatilizaron migran para el condensador, donde tienden a licuarse y son retiradas del equipo. Por tanto, este proceso origina dos corrientes efluentes que son retiradas del proceso. Una corriente constituida de material que no se volatilizó, llamada residuo y otra formada por moléculas que se volatilizaron durante el proceso, llamada destilado.

Una importante característica del proceso de destilación molecular, es que trabaja a condiciones de alto vacío, es decir, intervalo de presión entre 1 mbar y 0,001 mbar, Esto hace que se pueda trabajar a bajas temperaturas, lo cual es muy beneficioso en la separación de compuestos termolábiles.

---

<sup>16</sup> Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL. Reservas de crudo. [En línea] <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetroleoysumundo/refinacion3.htm> [citado el 16 de Junio de 2013].

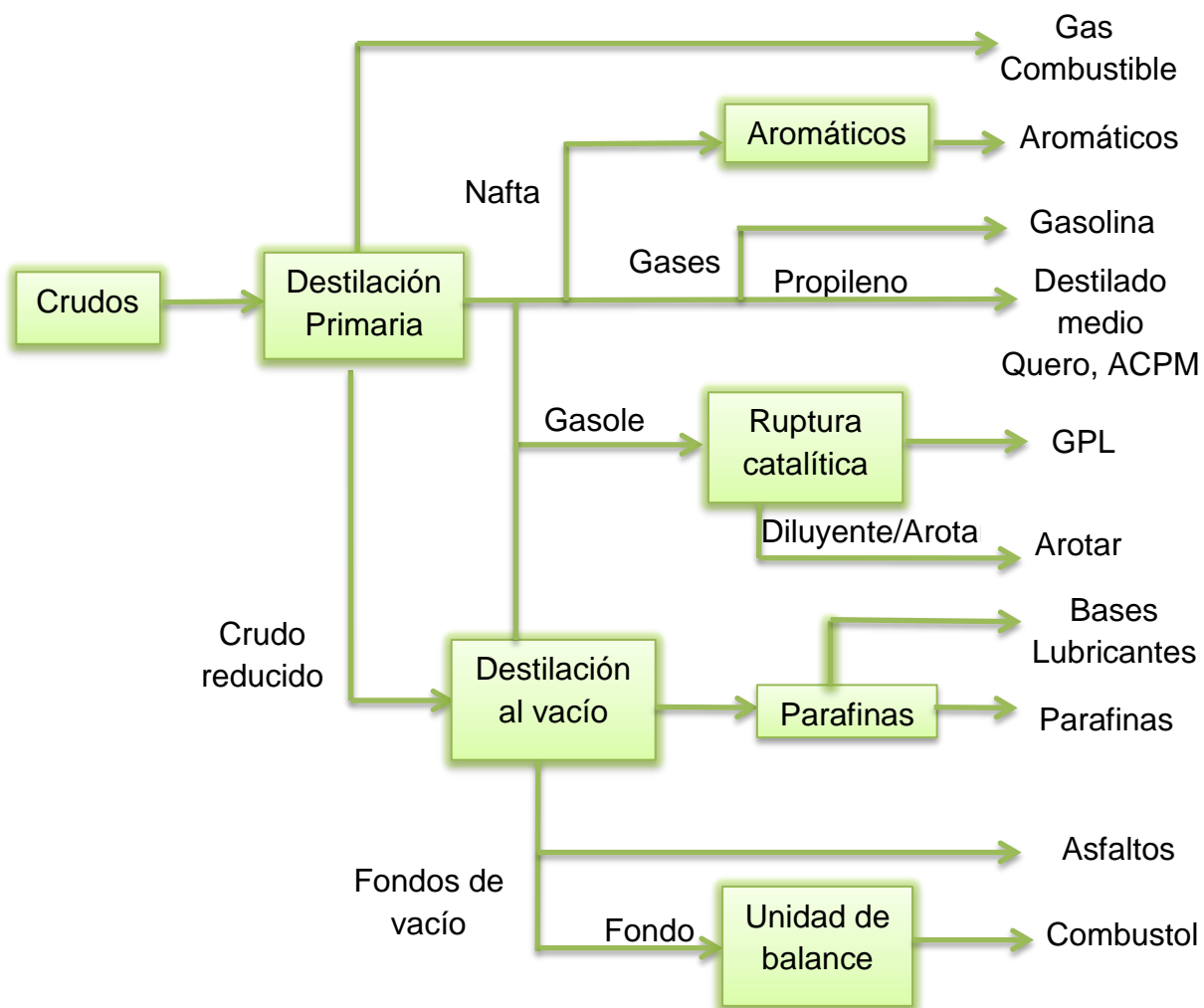
**Figura 4.** Representación esquemática del destilador molecular



#### 1.4.2. Fondos de vacío

Son fracciones pesadas del crudo, obtenidas de la destilación al vacío del petróleo. Los fondos de vacío presentan diversas estructuras químicas entre las cuales están los hidrocarburos poliaromáticos, parafínicos y por último los nafténicos. Su uso es muy limitado debido a que afectan el medio ambiente por su contenido de nitrógeno y azufre.

**Figura 5. Obtención de Fondos de Vacío**



## 1.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas (EM) es una técnica de análisis basada esencialmente en generar iones en forma gaseosa y separarlos mediante la aplicación de campos eléctricos o magnéticos según su relación carga/masa. Se trata de una técnica extremadamente sensible, de gran versatilidad y cuyos campos de aplicación experimentan un crecimiento vertiginoso en nuestros días, puesto que el método de ionización y de análisis de los iones ha permitido realizar el estudio de prácticamente todo tipo de moléculas tanto orgánicas como

inorgánicas en cualquiera de sus estados de agregación. La espectrometría de masas suministra información muy valiosa sobre los compuestos químicos: la masa molecular, la fórmula global y a partir del patrón de fragmentación, la estructura molecular. Así como la composición isotópica en sustancias naturales o marcadas. Esta técnica es la preferida para la determinación de trazas en los controles antidopaje y en química ambiental.<sup>17</sup>

En los años 80 se realizaron los primeros estudios que demostraron la existencia de partículas que podían ser deflectadas por campos eléctricos y magnéticos. El primer estudio fue realizado por Goldstein en el año de 1886, el demostró la existencia de un nuevo tipo de radiación, de lo cual se pudo concluir que no era más que partículas cargadas positivamente. Por otro lado Wien en 1898 demostró que estas cargas positivas podían ser deflectadas bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos.<sup>18</sup>

Wien encontró que los rayos canales tenían carga opuesta y una razón masa/carga muy superior a las del electrón, determinada ese mismo año por J.J.Thomson. Thomson en 1913 logra separar iones con diferente razón masa/carga, determinando la existencia de los dos isótopos del neón <sup>20</sup>Ne y <sup>22</sup>Ne y con ello la creación del primer espectrómetro de masas. Aunque en un comienzo estos instrumentos fueron de vital importancia en el estudio de isótopos, la comercialización de estos instrumentos en los años 40's permitió ampliar el campo de aplicación de esta técnica para estudiar sustancias orgánicas. Los primeros espectrómetros de masas comerciales aparecieron al finalizar la segunda guerra mundial. En 1946 Stephens presenta el concepto de espectrometría de masas con un analizador de tiempo de vuelo. A finales de los años cuarenta del siglo XX, la aplicación de la espectrometría de masas a los compuestos orgánicos y el estudio

---

<sup>17</sup> Espectrometría de masas. [En línea] [http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo\\_1\\_PDF/Masas1.pdf](http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PDF/Masas1.pdf) [citado el 25 de Julio de 2012].

<sup>18</sup> A. El-Aneed, A. Cohen, y J. Banoub, Mass Spectrometry, Review of the basics: Electrospray, Maldi, and Commonly Used Mass Analyzers, Applied Spectroscopy Reviews, 44 (2009) 210-230.

de las fragmentaciones como fuente de información estructural se desarrolló rápidamente. En el año de 1966 se introduce el concepto de la ionización química y en 1968 Dole desarrolla la ionización por electronebulización. En 1974 Comisarow y Marshall diseñaron el espectrómetro de masas mediante resonancia ión ciclotrón-transformada de Fourier y en el año de 1976 Mc Farlane y colaboradores desarrollan la espectrometría de masas por desorción de plasma.

Pese a la diferencia que existe entre las diversas técnicas, todos los espectrómetros de masas comparten un conjunto de elementos, los cuales son:

- ❖ Problema a tratar
- ❖ Estrategia de medición
- ❖ Preparación de la muestra
- ❖ Modo de ionización
- ❖ Manipulación de los iones (Analizador)
- ❖ Detección
- ❖ Recolección de datos
- ❖ Interpretación

Los espectrómetros de masas se pueden clasificar según el tipo de fuente de ionización y el tipo de analizador de iones. En las tablas 2 y 3 se muestran las características principales de las técnicas de ionización y los analizadores de masas más usados.<sup>19</sup>

---

<sup>19</sup> Palacio Lozano, Diana Catalina. Diseño y montaje de un analizador de tiempo de vuelo lineal para el estudio de la ionización multifotónica en moléculas orgánicas simples. Universidad Industrial de Santander. 2012.

**Tabla 2.** Características de los distintos métodos de ionización usados en espectrometría de masas

<b>Técnica de Ionización</b>	<b>Naturaleza del analito</b>	<b>Introducción de la muestra</b>	<b>Rango de masas</b>	<b>Breve descripción</b>
<b>Impacto electrónico (EI)</b>	Volátiles; térmicamente estables	Cromatografía de gases	<1000 Da	Método duro: básicamente fragmentación de iones
<b>Ionización química (CI)</b>	Volátiles; térmicamente estables	Cromatografía de gases	<1000 Da	Método suave; ion molecular
<b>Bombardeo de átomos rápidos (FAB)</b>	Componentes órgano-metálicos	Cromatografía de líquidos; entrada directa	<5000 Da para un rango óptimo	Método suave; requiere matriz
<b>Ionización/ desorción laser asistida por matriz MALDI</b>	Biomoléculas (proteínas, ADN, entre otros)	La muestra es cocrystalizada en una matriz	Puede ir más allá de los 500.000	Método muy suave
<b>Ionización por electrospray (ESI)</b>	Componentes orgánicos e inorgánicos	Muestra en solución	Desde muy bajas a muy altas	Método muy suave

**Tabla 3.** Características de los analizadores de masas

<b>Analizador de masas</b>	<b>Rango de masas</b>	<b>Resolución</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Sector magnético</b>	1-15.000 m/z	$10^2-10^5$	Alta resolución	Baja sensibilidad Costoso
<b>Cuadrupolo</b>	1-15.000 m/z	$10^3-10^4$	Fácil de usar Poco costoso Alta sensibilidad	Baja resolución Bajo rango de masas
<b>Trampa de iones</b>	1-15.000 m/z	$10^3-10^4$	Poco costoso Alta sensibilidad	Bajo rango de masas
<b>Tiempo de vuelo</b>	Ilimitado	$10^3-10^4$	Alto rango de masas Diseño simple	Baja resolución
<b>Resonancia ciclotrónica de iones</b>	Superior a los 70 KDa	$10^4-10^6$	Alta resolución y rango de masas	Alto costo Alto conocimiento técnico

### 1.5.1. Espectrometría MALDI TOF/TOF

#### 1.5.1.1. Ionización mediante desorción por láser asistida por matriz (MALDI).

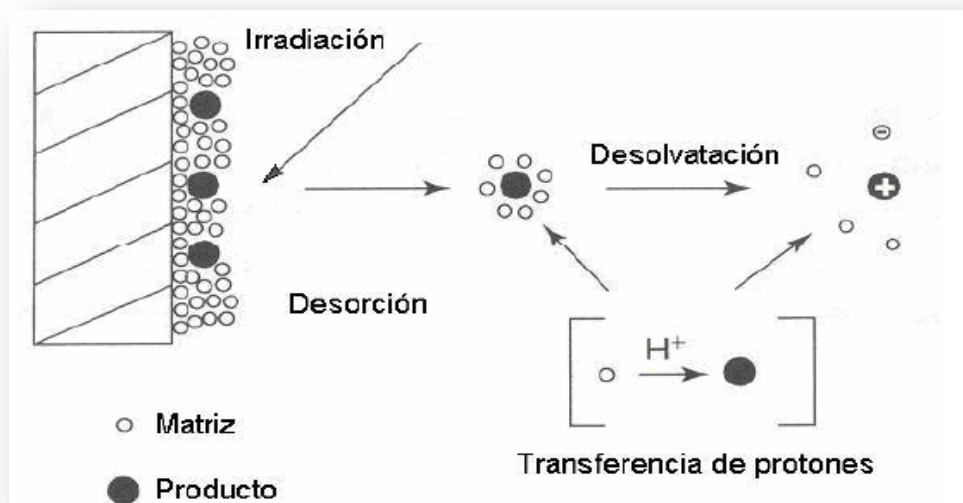
El proceso de ionización utilizando una fuente de ionización MALDI (ionización/desorción mediante láser asistida por matriz). Se realiza en dos etapas.

En la primera etapa, el compuesto que se analiza se mezcla con un disolvente que contiene moléculas orgánicas pequeñas en disolución, el cual se utiliza como matriz. Estas moléculas deben presentar una absorción fuerte a la longitud de onda del láser. La mezcla se seca antes del análisis, permitiendo así remover todo el disolvente líquido utilizado, para así poder obtener un sólido formado por las moléculas orgánicas pequeñas (matriz) empapado del compuesto que se analiza. Las moléculas de la muestra se encuentran completamente aisladas unas de otras en la matriz sólida.

El segundo paso corresponde a la aplicación de pulsos intensos y cortos del láser sobre la disolución sólida. La irradiación con el láser induce un rápido calentamiento de los cristales debido a la acumulación de una gran cantidad de energía en la fase condensada a través de la excitación de las moléculas de la matriz. El rápido calentamiento causa la sublimación localizada de los cristales de la matriz y la expansión de ésta en la fase gaseosa, lo cual permite la entrada del compuesto intacto en la matriz extendida. Se transfiere poca energía interna a las moléculas del compuesto estudiado y por tanto éstas pueden enfriarse durante el proceso de expansión. Las reacciones de ionización pueden ocurrir en cualquier momento durante este proceso.

El mecanismo de formación de iones más aceptado es la transferencia protónica en fase gaseosa desde las moléculas de la matriz fotoionizadas. En la Figura 6 se muestra un diagrama del proceso MALDI.

**Figura 6.** Diagrama de la fuente de ionización MALDI.



La fuente de ionización MALDI es más sensible que otras técnicas de ionización por láser, debido a diferentes factores. El número de moléculas de la matriz es mayor que el número de moléculas de la muestra analizada, por tanto, las separa y así evita la formación de agrupaciones moleculares que pueden inhibir la aparición de iones moleculares. La matriz también sirve para minimizar el daño que puede causar el pulso de láser a la muestra, absorbiendo la mayor parte de la energía incidente e incrementando la eficiencia de la transferencia de energía del láser a la muestra.<sup>20</sup>

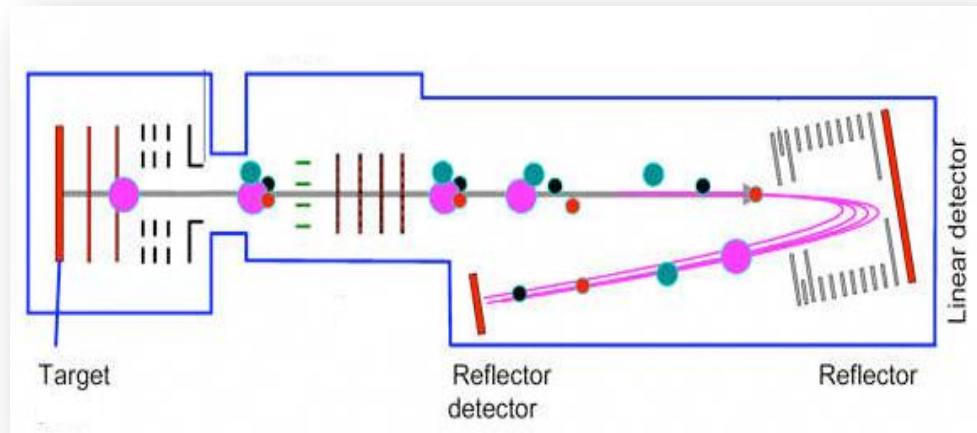
#### 1.5.1.2. Analizadores de tiempo de vuelo (TOF/TOF)

Los analizadores TOF/TOF (time of flight) (figura 7) proporcionan un mejor enfoque de los iones y por tanto, mayor resolución y precisión másicas. Este tipo de analizadores constan principalmente de tres secciones: un TOF lineal, una región de colisión que sirve como fuente de iones y un TOF reflector. En el primer

<sup>20</sup> Espectrometría de masas. [En línea] [http://karin.fg.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo\\_1\\_PDF/Masas1.pdf](http://karin.fg.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PDF/Masas1.pdf) [citado el 25 de Julio de 2012].

TOF, los iones son extraídos en pulsos de la fuente de ionización e inmediatamente son acelerados mediante la acción de un campo eléctrico para lograr la uniformidad en sus energías cinéticas antes de que entren al analizador. El tiempo necesario para que los iones atraviesen la longitud del tubo depende del valor de la razón  $m/z$  de cada ión.

**Figura 7.** Analizadores de tiempo de vuelo



En el TOF lineal los iones son acelerados mediante un campo eléctrico, de manera que la energía cinética que adquieren viene dada por:

$$\frac{mv^2}{2} = zeE \quad (2)$$

Despejando  $v$  se obtiene:

$$v = \left( \frac{2zeE}{m} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Si  $d$  es la distancia de la fuente de ionización al detector, entonces el tiempo necesario para que un ión atraviese el tubo de corrimiento será

$$t = \frac{d(m/z)^{1/2}}{(2eE)^{1/2}} \quad (4)$$

Si E es constante el tiempo de vuelo es:

$$t \approx (m/z)^{1/2} \quad (5)$$

Es decir, el tiempo de vuelo t es proporcional a la raíz cuadrada de m/z.

En la segunda región de tiempo de vuelo, el reflectrón, se crea un campo retardador que actúa como un espejo y envía los iones de retorno hacia el tubo de vuelo. El reflectrón introduce una corrección en la energía de dispersión de los iones que salen de la fuente de ionización y que tienen el mismo valor de la razón m/z. Los iones con más alta energía cinética penetrarán más profundamente en el reflectrón y por lo tanto estarán un tiempo mayor en el mismo. Así, estos iones impactarán al detector al mismo tiempo que aquellos iones más lentos que tienen el mismo valor de m/z y penetran menos en el mismo. El reflectrón incrementa la resolución espectral a expensas de la sensibilidad dado que muchos iones se pierden en su área y además introduce una limitación en el alcance de masas.

Una de las grandes ventajas de los analizadores TOF, es que no existe un límite en el rango de valores de masa. Los analizadores TOF tienen una transmisión iónica eficaz por lo que son instrumentos muy sensibles. Además su tiempo de análisis es extraordinariamente corto, convirtiéndolo en componentes ideales en los equipos acoplados con cromatógrafos.

## **1.6. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL**

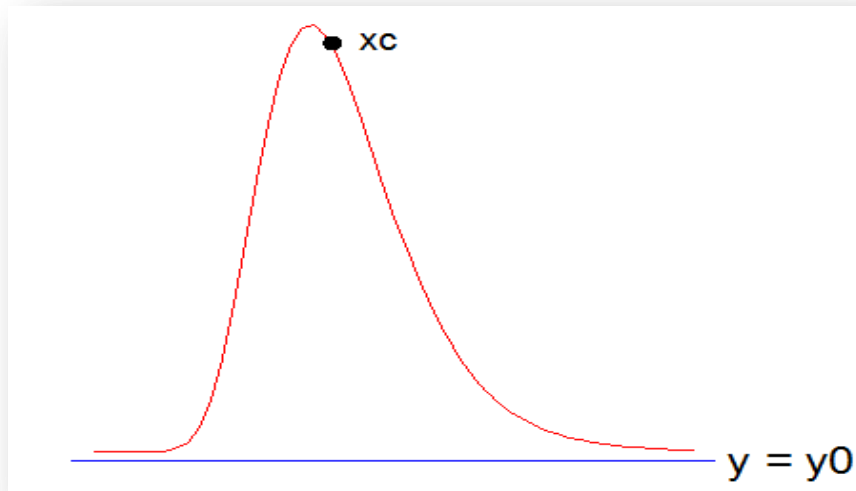
Esta distribución fue usada en la determinación de la masa molecular de los asfaltenos, porque al graficar los picos de los espectros de masa de las muestras se observa que el histograma presenta una asimetría positiva muy similar a la de esta distribución, razón por la cual esta función de distribución fue la que se utilizó para el ajuste de las gráficas de las muestras analizadas.

La distribución log-normal (figura 8), es una probabilidad utilizada para expresar el comportamiento de observaciones con asimetría positiva, la cual comienza a partir de cero, aumenta hasta llegar a un máximo y luego va disminuyendo lentamente hacia el infinito. Esta función de distribución está relacionada con la distribución normal, es decir, una variable (X) tiene una distribución log-normal si la variable  $Y = \ln(X)$  sigue una distribución normal.<sup>21</sup>

Una función de densidad de probabilidad (FDP) de la distribución log-normal está dada por:

$$y = y_0 + \frac{A}{wx\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x/x_c)^2}{2w^2}} \quad \text{Para } 0 \leq x \leq \infty \quad (6)$$

**Figura 8.** Función de distribución Log- normal



Los parámetros necesarios para especificar la función son:

- ❖  $y_0$  : es el punto de inicio de la función Log-normal.
- ❖  $x_c$  : representa el valor medio de la función.

<sup>21</sup> Penman, Jim. Kruger, Dina. Galbally, Ian. Orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Anexo 3. 2000.

- ❖  $w$ : es la desviación estándar, la cual permite determinar el promedio aritmético de fluctuación de los datos respecto a su punto central.
- ❖  $A$ : es el área bajo la curva de la función de distribución.

## 1.7. ANTECEDENTES

Se han hecho muchos estudios acerca de la caracterización de las fracciones pesadas del petróleo. En el año 2002, Carmen María Romero y Alberto Gómez hicieron un estudio en la determinación del peso molecular de los asfaltenos usando MALDI TOF/TOF y los métodos de descenso crioscópico, de este estudio se concluyó que el método crioscópico permite efectuar determinaciones precisas de pesos moleculares con un equipo simple y económico y sin perturbar la naturaleza de la muestra, sin embargo no puede distinguir la formación de agregados como si sucede con el método de MALDI TOF/TOF, puesto que este es adecuado para la determinación de pesos moleculares de asfaltenos si la preparación de la matriz se modifica adicionando un promotor de ionización como trifluoroacetato de plata.<sup>22</sup>

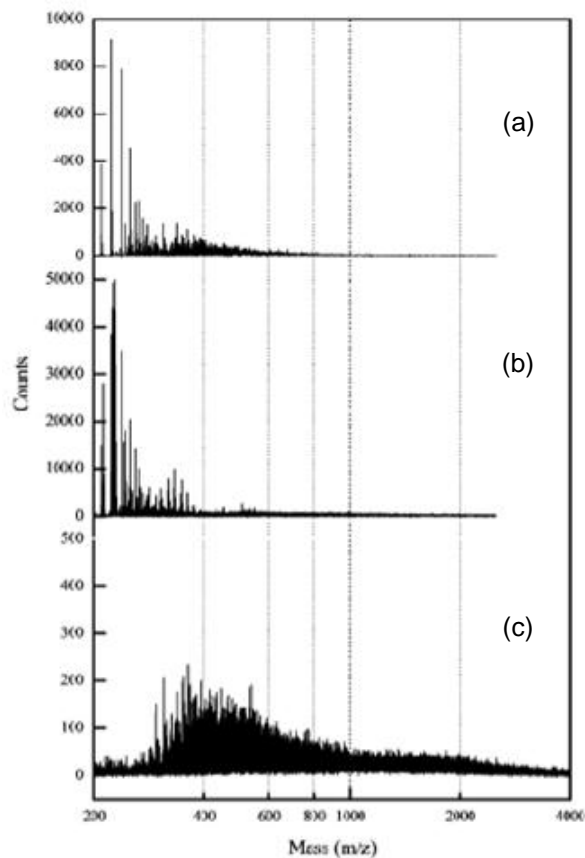
En el año 2004, Ryuzo Tanaka y colaboradores realizaron estudios sobre la distribución del peso molecular de los asfaltenos del petróleo utilizando espectrometría de masas con desorción por láser, este estudio se realizó con asfaltenos Maya, Khafji e Iran (As-MY, As-KF y As-IL), los cuales se obtuvieron a partir de residuos de la destilación al vacío. Los asfaltenos fueron aislados adicionando n-heptano a 25° C en relación 20:1. Estos asfaltenos con o sin matriz fueron disueltos en cloroformo, la matriz usada fue el dithranol. De este estudio se concluye que la distribución de los máltenos es relativamente estable, sin embargo, la forma de la distribución de los asfaltenos depende fuertemente de las condiciones experimentales. Del análisis de los espectros mostrados en la figura

---

<sup>22</sup> Romero, Carmen María. Gómez, Alberto. Determinación del peso molecular de Asfaltenos. Universidad Nacional de Colombia. 2002.

9, se tiene que, en el modo reflector (a), hay baja relación señal-ruido y picos menos definidos en el rango de alto peso molecular en comparación con el espectro en modo lineal (c). En la figura (1b) se muestra que la adición de una matriz mejora la resolución de los picos de bajo peso molecular, además parece presentarse una ionización selectiva en presencia de dithranol. En consecuencia, todos los datos se tomaron en modo lineal sin reflexión.<sup>23</sup>

**Figura 9.** Espectros que se obtuvieron para la muestras As-MY. (a) Espectro sin matriz modo reflectrón, (b) espectro con matriz modo reflectrón, (c) espectro en modo lineal.



Por otro lado en el año 2007, Hortal, Hurtado y colaboradores analizaron muestras de asfaltenos de petróleo UG8, el cual fue preparado de crudo Kuwaiti usando una

<sup>23</sup> Tanaka, Ryuzo. Soto, Shinya. Takanohashi, Toshimasa. Hunt, Jerry. Winans, Randall. Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltenes Using Laser Desorption-Mass Spectrometry. 2004, 18, 1405-1413.

relación de 40:1 de n-heptano/crudo para la precipitación. Los análisis con MALDI se realizaron usando como matriz ácido 2,4-dihydroxybenzoico. Para las medidas LDI y MALDI se prepararon muestras en tolueno con concentraciones en el rango de 2-400 mg/mL. Es importante resaltar que todas las muestras se analizaron en modo lineal, usando una intensidad del láser de 10-100  $\mu\text{J}$ . De este estudio se concluyó que por medio del análisis por LDI, los asfaltenos de petróleo no fueron sensibles a energías de láser inferiores a 30  $\mu\text{J}$ , probablemente debido a la baja absorción de estos asfaltenos en 266 nm.

Sin embargo, con esta energía se puede obtener un peso molecular representativo de los asfaltenos, sin descartar la posible fragmentación o agregación.<sup>24</sup>

En el año 2011, Diego Moreno y colaboradores realizaron estudios sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos colombianos por medio de RMN 1H y 13C. Estos estudios permitieron obtener información estructural relevante para el rendimiento de procesos con el fin de implementar esquemas de caracterización de fracciones pesadas basados en parámetros estructurales que permitan apoyar el uso y el aprovechamiento de dichas fracciones.<sup>10</sup>

Finalmente, este estudio planteó la posibilidad de realizar correlaciones de los resultados de estructura obtenidos a través de RMN 1H y 13C con las propiedades físicas de las fracciones de petróleo y su aplicación con base en la reactividad de las estructuras inmersas en las fracciones de crudos, dicha correlación puede ser utilizada para predecir usos eficientes de fracciones complejas de crudos en la planeación de operaciones de refinado. Todo esto con el objetivo de aportar al conocimiento de la composición y estructura de fondos de vacío utilizando RMN

---

<sup>24</sup> Hortal, Ana R. Hurtado, Paola. Martinez, Bruno. Mullins, Oliver. Molecular - Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. 2007, 21, 2863-2868.

de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ , para lo cual, se aplicaron nuevas metodologías de regiones en los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para la caracterización de fracciones complejas de petróleo productos de destilación molecular.

Otra parte importante en el análisis de las fracciones pesadas de los fondos de vacío por espectrometría de masas, es la identificación de ciertos picos representativos de estructuras ya conocidas como es el caso del  $\text{C}_{50}$ ,  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$ . Estos picos son conocidos como fullerenos o clusters de carbono, la historia de los fullerenos inicia en el año de 1984 con el estudio de los clusters de carbono producidos mediante bombardeo de grafito con una fuente de láser y un análisis posterior de los fragmentos producidos con un espectrómetro de masas, de este estudio se concluyó que a partir de un número de átomos de carbono mayor de 40 sólo se detectan señales con un número par de carbonos y que el pico representativo para el  $\text{C}_{60}$  era el de mayor abundancia. Por otro lado, en el año de 1985 Robert F. Curl, Richard E. Smalley y colaboradores realizaron también estudios sobre reacciones en clusters de carbono. Ellos utilizaron un aparato que consistía en un haz de láser que vaporizaba carbono grafito, luego transportaban el vapor con una corriente de hielo hasta un haz supersónico, cuya expansión enfriaba los átomos produciendo su condensación. Los clusters así obtenidos se pasaban posteriormente por un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Los resultados de este estudio coincidieron con los resultados obtenidos en 1984, ya que se observó que bajo ciertas condiciones, el pico de masa 720 ( $\text{C}_{60}$ ) aparecía con extraordinaria abundancia.<sup>25</sup>

---

<sup>25</sup> Bracamonte. C, Alfredo. Mayorga. C, Ada. Fullerenos: la tercera forma alotrópica del carbono. Revista de Química. VIII. I. 1994.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

Se estudiaron 8 fracciones pesadas (residuos) del proceso de destilación molecular de tres fondos de vacío R, T y G. Todos los fondos de vacío fueron obtenidos siguiendo los métodos de destilación estándar ASTM 2892 y ASTM 5236-06. El fraccionamiento mediante destilación molecular se llevó a cabo en un destilador KD-6-1S de la empresa Chem Tech Services. Estos fondos de vacío son procedentes de diferentes zonas de explotación petrolífera de Colombia los cuales fueron suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

La tabla 4 reporta la caracterización fisicoquímica de los tres fondos de vacío. Esta caracterización fue realizada por la medición de la densidad (ASTM D70), el contenido de azufre (ASTM D1552), el contenido de residuo de carbón micro (ASTM D4530) y el análisis SARA (ASTM D2549, D2007 e IP143).

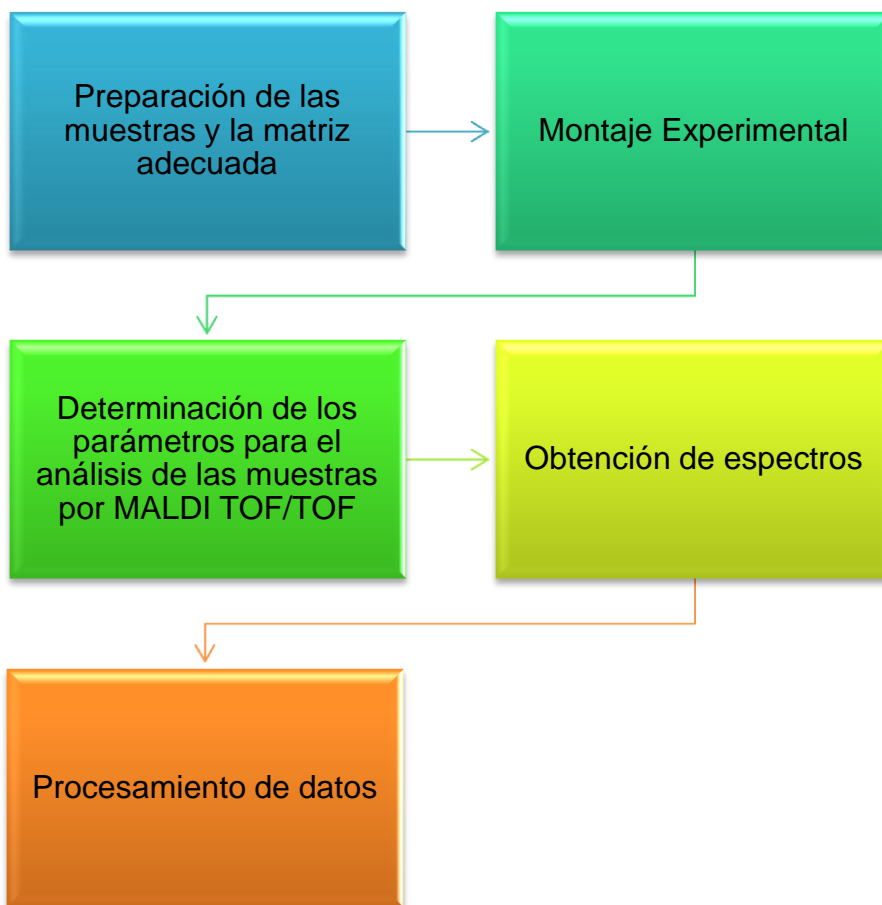
**Tabla 4.** Caracterización fisicoquímica de los fondos de vacío.

Propiedades	R	G	T
°API	2.0	9.9	11.6
Azufre (%w)	2.11	1.85	2.20
MCR(%w)	35.1	18.3	18.3
S(%w)	13.0	16.7	21.7
A(%w)	39.5	50.9	50.8
R(%w)	18.2	26.0	21.4
A(%w)	29.3	6.4	6.1

### 2.1. METODOLOGÍA

El esquema de la metodología empleado para la realización de este proyecto, se ilustra en la figura 10.

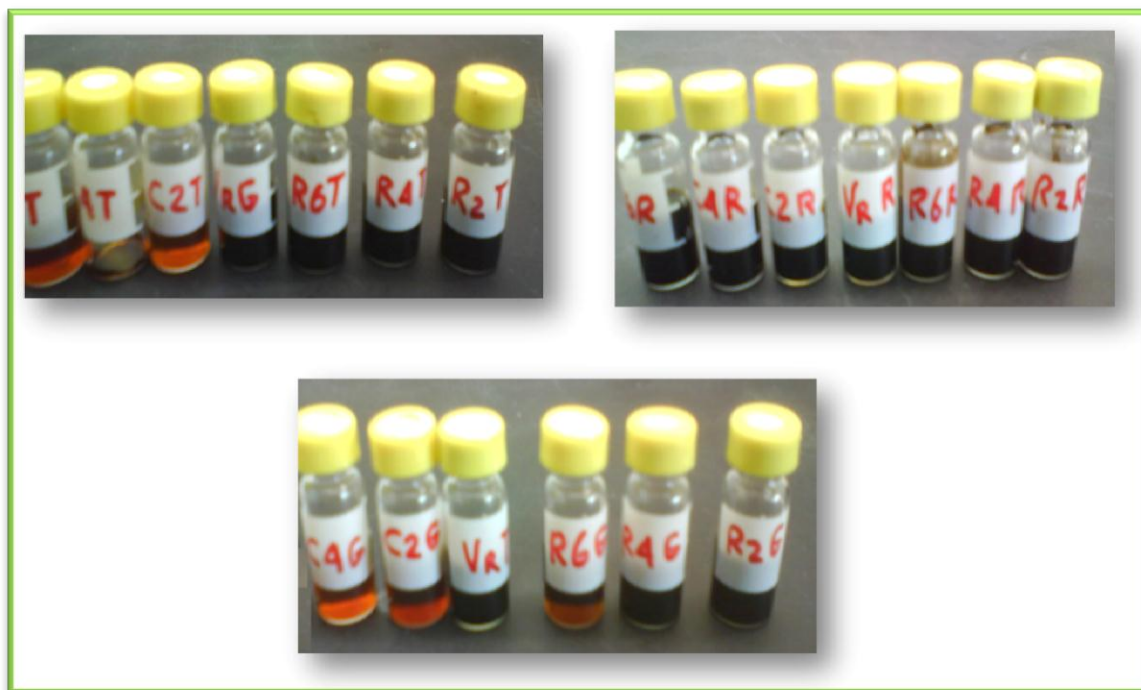
**Figura 10.** Esquema de la metodología



### **2.1.1. Preparación de las muestras y la matriz**

Se prepararon 20 soluciones diluidas en cloroformo con las fracciones de la destilación molecular de los fondos de vacío. Las soluciones que se obtuvieron se observan en la figura 11. La matriz que se utilizó para el análisis fue una solución saturada de antraceno, esta solución se preparó disolviendo 0,0218 g de antraceno en 2 ml de tolueno.

**Figura 11.** Soluciones de las fracciones de la destilación molecular



Para la determinación de la masa molecular promedio por espectrometría de masas, solo fueron analizados los residuos, los cuales fueron obtenidos a diferentes temperaturas durante el proceso de destilación molecular, estas temperaturas se reportan en la tabla 5.

**Tabla 5.** IBP de las muestras analizadas

(IBP) °C	Muestras
603	R2
645	R4
687	R6

IBP es el punto inicial de ebullición, el cual se define, como la temperatura a la cual se colecta la primera gota de líquido.

### 2.1.2. Montaje Experimental

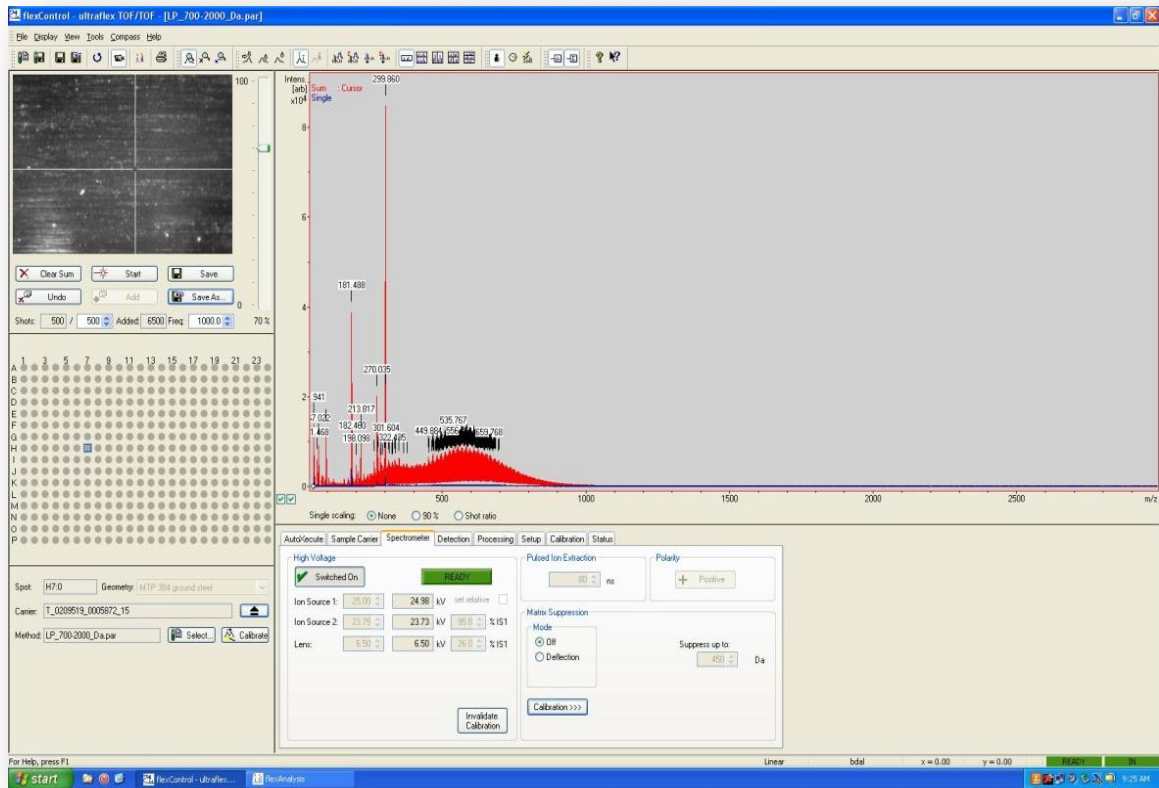
Los espectros de masas se obtuvieron de un instrumento MALDI TOF/TOF marca Ultraflex extreme de Bruker (figura 12). Este equipo puede ser operado en modo lineal o en modo reflectrón. Para éste análisis el equipo se operó en modo lineal. La fuente de ionización que se utilizó en este trabajo es un láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd:YAG, 355 nm). Por lo general estos láseres son estables y anchos de pulso del orden de nanosegundos. Además, este instrumento cuenta con un software (FlexControl) con el que se obtienen los espectros, este programa, permite variar los parámetros de tal forma que se pueda obtener un espectro de masa de buena resolución a la hora del análisis (figura 13).

**Figura 12.** Espectrómetro de Masas MALDI-TOF/TOF



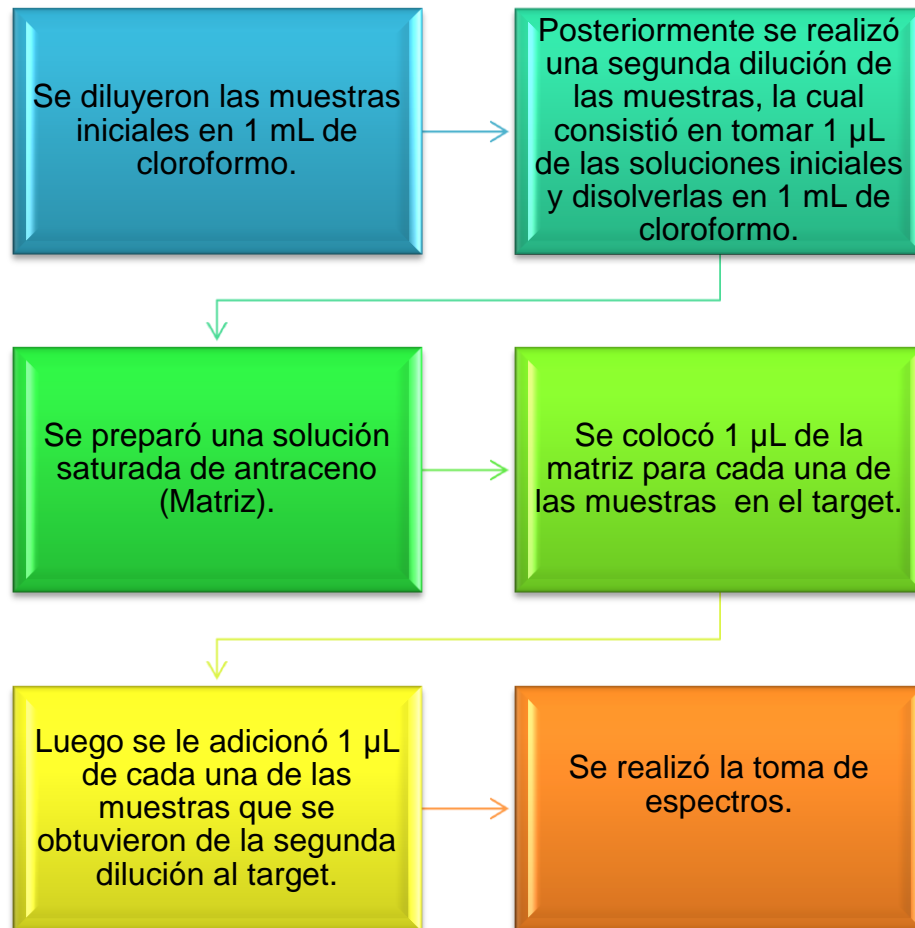


Figura 13. FlexControl



El proceso para el análisis de los fondos de vacío se observa paso a paso en la figura 14.

**Figura 14.** Esquema experimental de la obtención de espectros



### 2.1.3. Determinación de los parámetros para el análisis de las muestras por MALDI TOF/TOF

Los parámetros que se fijaron para el espectrómetro de masas fueron los siguientes:

❖ Método empleado en el análisis

El análisis se realizó en el modo lineal positivo, pues a pesar de ser el método de más baja resolución, es el más sensible a la detección de masas de alto peso molecular, como es el caso de los fondos de vacío.

❖ Rango de masas

El rango de masas que se utilizó para realizar la toma espectros fue de 0 a 3500 Da, en este rango es donde se observaron las distribuciones de masas de los residuos.

❖ Energía del pulso del láser

La intensidad del láser empleada en el análisis de las muestras fue de 70 %, cabe resaltar que cada disparo del láser es la acumulación de 500 disparos en diferentes lugares de la muestra. Es muy importante tener en cuenta que si la intensidad del láser es muy alta se puede producir fragmentación en la muestra o dar la formación de dímeros, trímeros, etc.<sup>26</sup> Por otro lado, a intensidades bajas, estas, pueden no resultar suficientes para la desorción de la muestra. Esta intensidad de la radiación está directamente relacionada con la intensidad total del espectro.<sup>27</sup>

#### 2.1.4 Obtención de espectros

Los espectros de todas las muestras fueron tomados bajo las condiciones mencionadas anteriormente. En general los residuos de las muestras T y G presentan tres posibles distribuciones de masas muy similares, figura 15, 16 y 17 mientras que en los residuos de las muestras R solo se observan dos

---

<sup>26</sup> Hortal, Ana R. Hurtado, Paola. Martínez, Bruno. Mullins, Oliver. Molecular - Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. 2007, 21, 2863-2868.

<sup>27</sup> Rodríguez, Cobo. Eldara. Síntesis, Propiedades y Funcionalización de Clústeres Metálicos. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Química. Departamento de Química Orgánica. 2012.

distribuciones de masa, figura 18, 19 y 20. Los espectros de los residuos G se ilustran en el anexo A.

**Figura 15.** Espectro de la muestra R2T

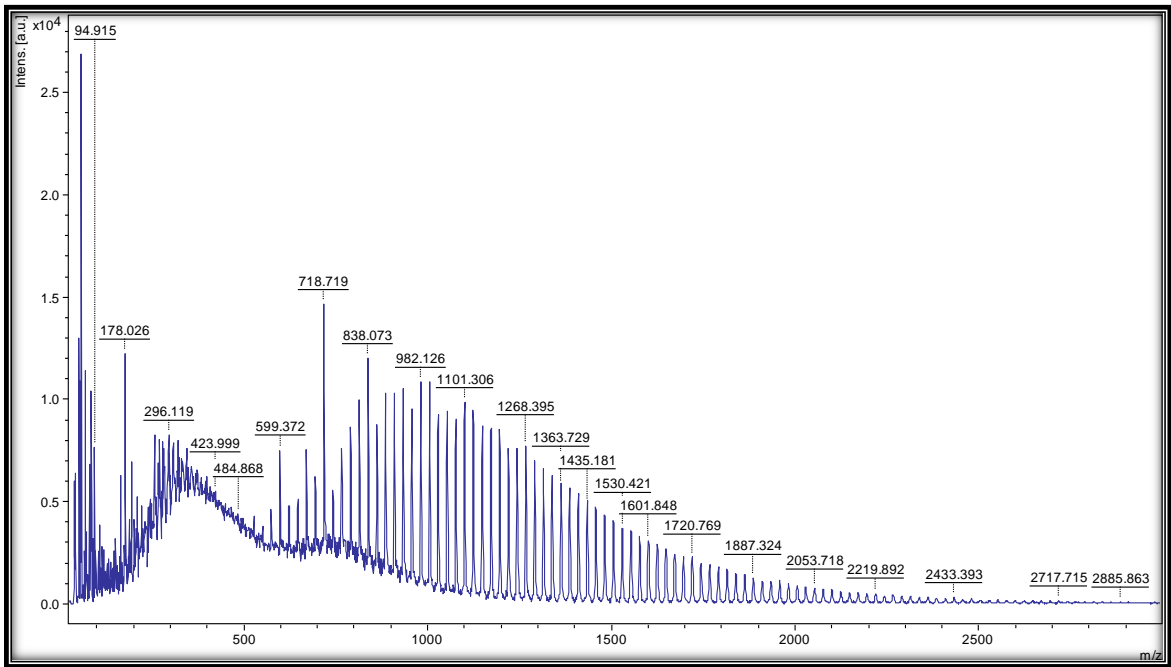


Figura 16. Espectro de la muestra R4T

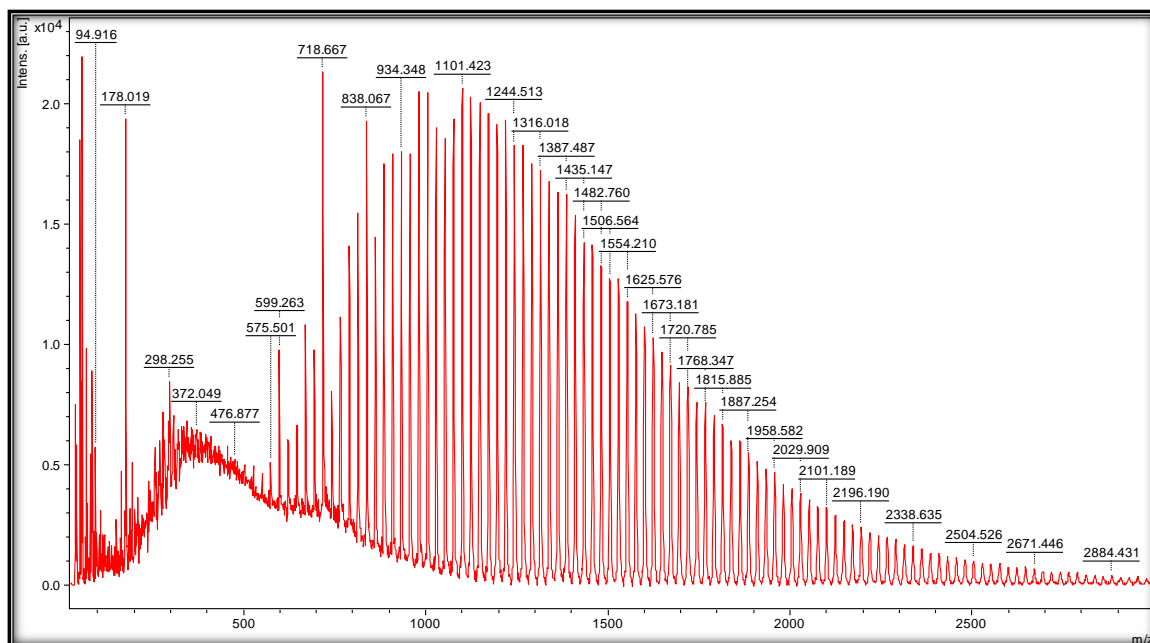
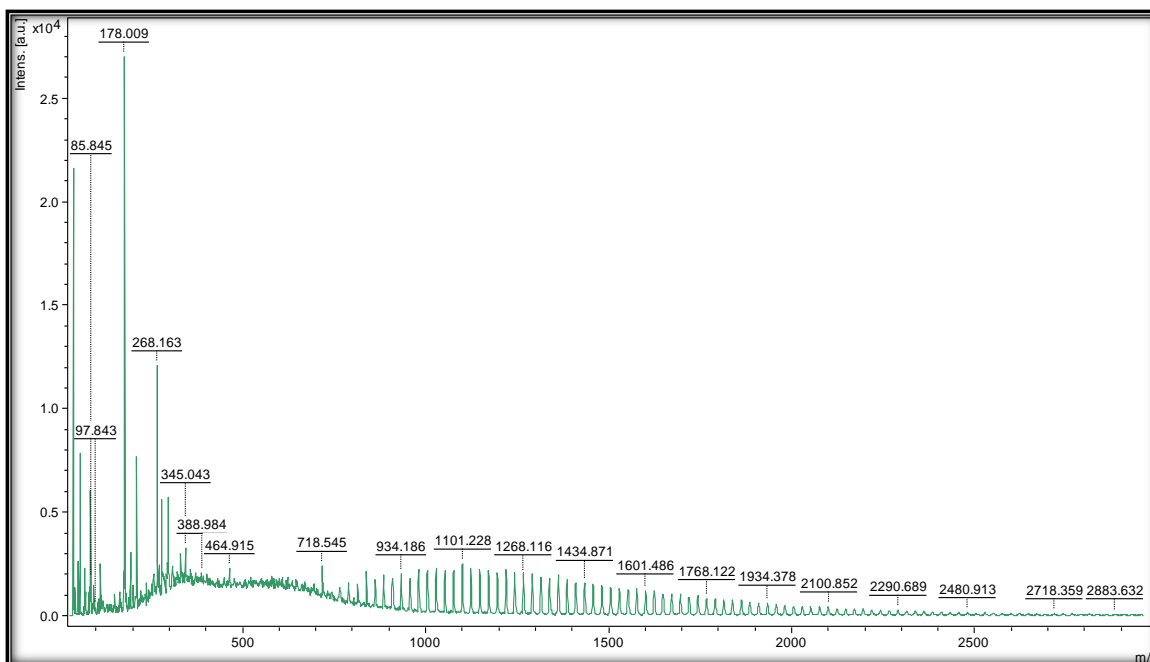
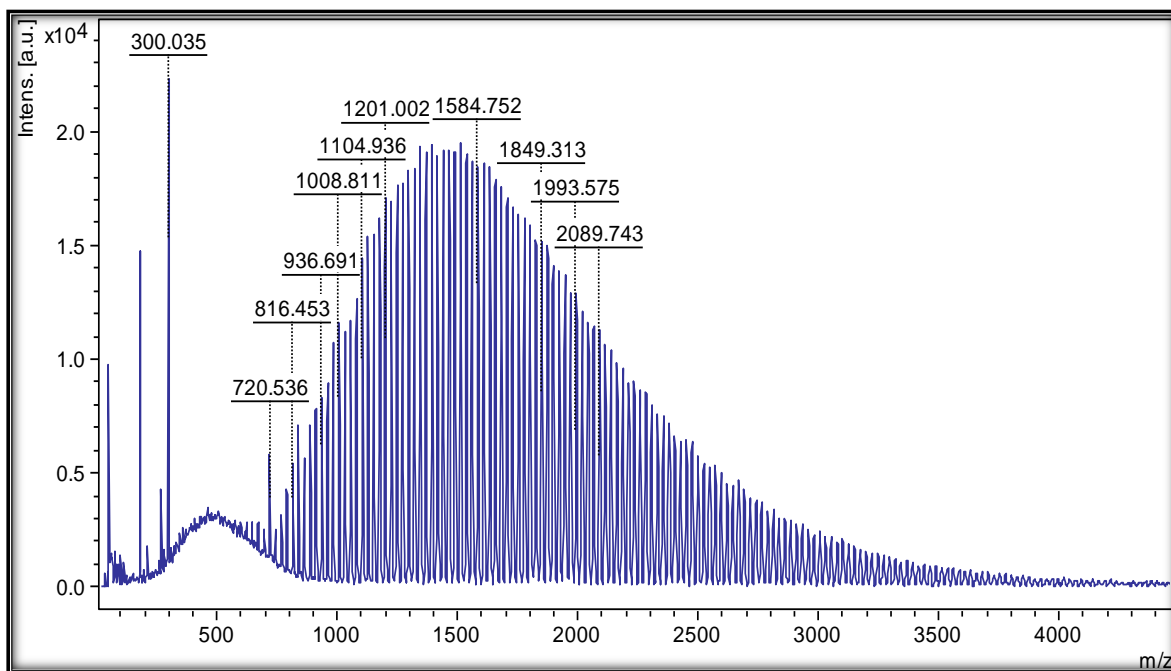


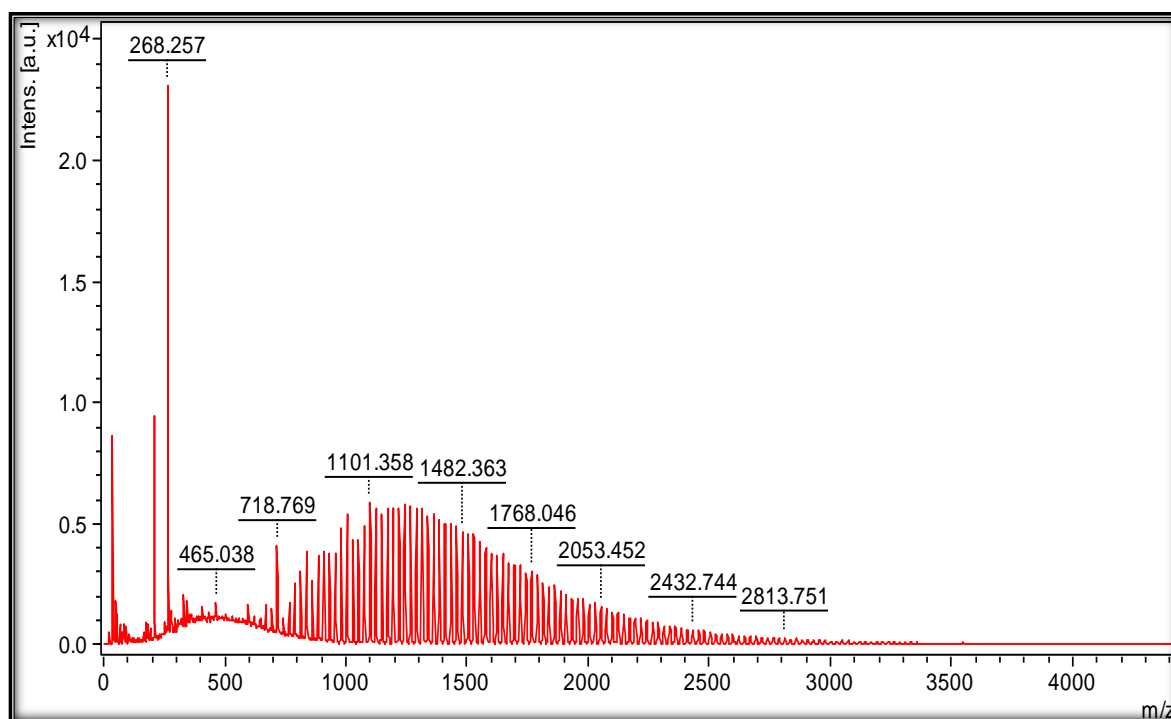
Figura 17. Espectro de la muestra R6T



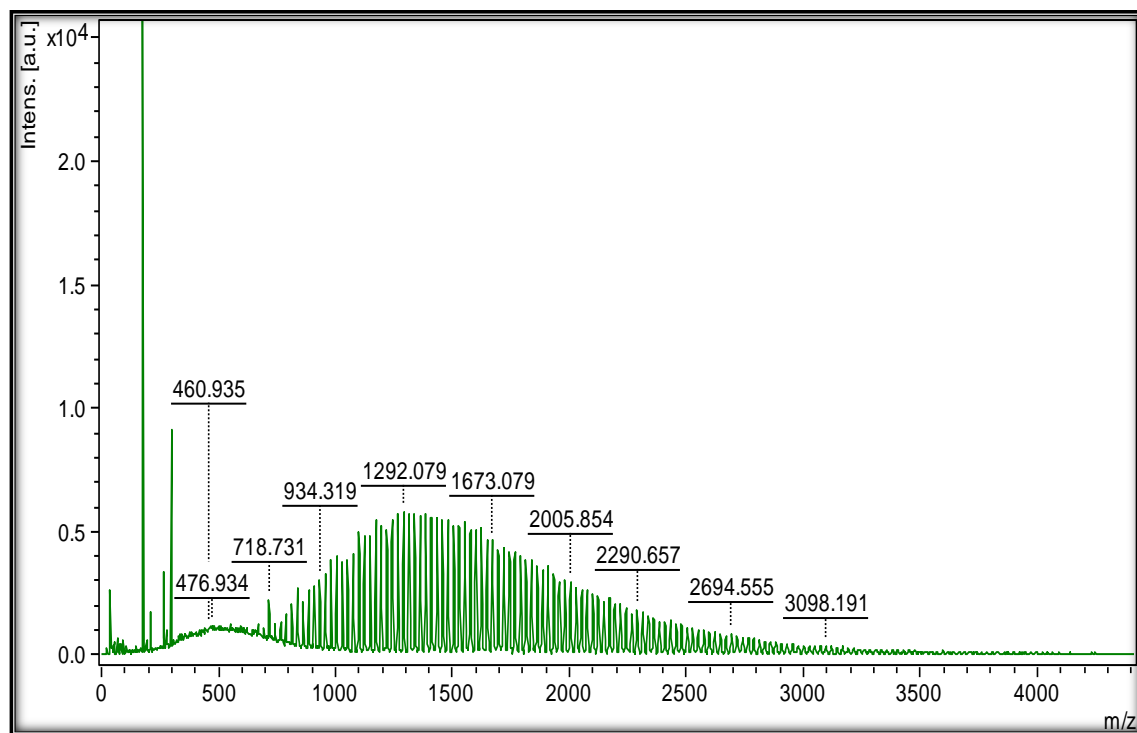
**Figura 18.** Espectro de la muestra R2R



**Figura 19.** Espectro de la muestra R4R



**Figura 20.** Espectro de la muestra R6R



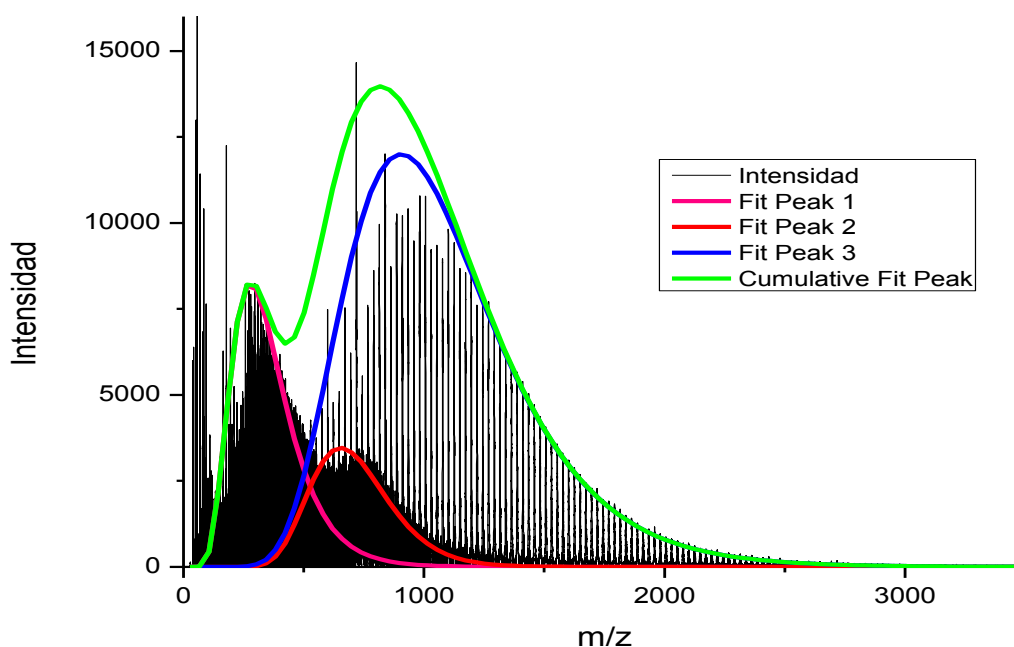
### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La masa molecular promedio de las fracciones pesadas del proceso de destilación molecular de los fondos de vacío, fue determinada usando el mejor ajuste de la función log-normal, ya que esta función se adapta bien a las gráficas de los espectros de las muestras de los fondos de vacío. Anexo B, C y D.

#### 3.1. Análisis muestras T

Las gráficas ajustadas que se obtuvieron para las muestra T se ilustran en las gráficas mostradas en las figuras 21, 26 y 29.

**Figura 21.** Distribuciones de masa para la muestra R2T



En la gráfica anterior se observa que las distribuciones de masas se extiende hasta 3000 Da. Las muestras R2T, R4T y R6T exhiben 3 posibles distribuciones de masa, esto se observa en las figuras 21, 26 y 30.

La primera y segunda distribución de masa de la muestra R2T presentan una serie de picos de masas ( $m/z$ ) iguales a 254, 268, 282, 296, entre otros, con espaciamentos de 14 Da, esta diferencia de masas entre picos puede asociarse a fragmentos de  $\text{CH}_2$ , es decir, posiblemente sus estructuras sean cadenas alifáticas, como es de esperarse, según estudios previos realizados a estructuras derivadas del petróleo. Morgan T. J. y colaboradores<sup>28</sup> caracterizaron fracciones de alquitrán de hulla. En ese análisis se utilizó espectrometría de masas LD-MS, GC-MS y cromatografía de exclusión por tamaño. El análisis por medio de la espectrometría de masas por desorción láser, arrojó como resultado espectros de masa, donde se observa que dichas fracciones también presenta una diferencia entre picos de 14 Da, esta diferencia fue asociada a fragmentos de  $\text{CH}_2$ .

En cuanto a la tercera distribución de masa, se encontraron picos muy representativos, entre esos están el  $m/z$  igual a 600, 720 y 840 Da, en esta distribución a diferencia de las dos primeras, el espaciamento entre pico y pico es de 24 Da, es decir, presentan evaporaciones consecutivas de  $\text{C}_2$ . Estas características evidencian la presencia de clusters de carbono o estructuras de fullerenos. Es posible que los fullerenos o clusters de carbono sean producidos por la vaporización láser con el instrumento usado en este trabajo. En efecto, la vaporización láser (desorción) de grafito es bien conocida como un método para producir la familia de fullerenos o un alto número de clusters de carbono.<sup>29</sup>

Este análisis se hace en base a muchos estudios ya realizados por espectrometría de masas donde se evidencian picos relativamente intensos a  $m/z$  600, 720, y 840 correspondientes a  $\text{C}_{50}$ ,  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$  respectivamente. Entre estos estudios se

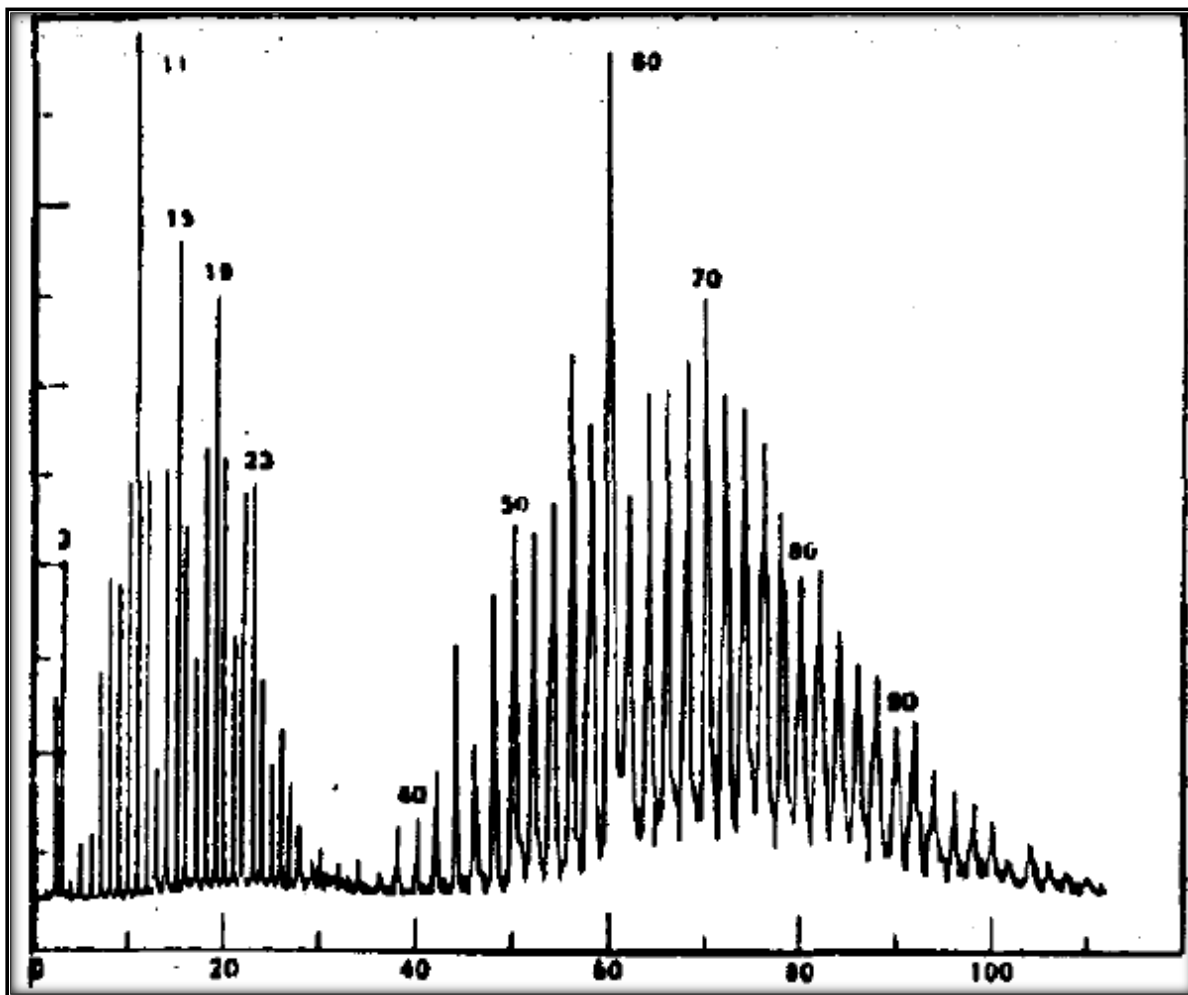
---

<sup>28</sup> Morgan, T. J. George, A. Alvarez, P. Millan, M. Herod, A. A. Kandiyoti, R. Characterization of Molecular Mass Ranges of Two Coal Tar Distillate Fractions (Creosote and Anthracene Oils) and Aromatic Standards by LD-MS, GC-MS, Probe-MS and Size-exclusion Chromatography. 2008, 22, 3275–3292.

<sup>29</sup> Takayama, Mitsuo. Tachibana, Masaru. Uchida, Takashi. Kawamoto, Hironorio. Nishikaze, Takashi. Kawabata, Shin-ichiro. Nishimoto, Tetsuro. Fujikawa, Naohiro. Awata, Kazuhiko. Kojima, Kenichi. Evidence for the Presence of Fullerene in Diesel Soot Using Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. 2006. Vol. 54, No. 2.

encuentra el realizado por Alfredo Bracamonte y colaboradores,<sup>30</sup> quien estudio los clusters de carbono y dedujo que a partir de un número de átomos de carbono mayor de 40 sólo se detectan señales con un número par de carbonos y que el pico con 60 átomos de carbonos fue el que mayor abundancia presento (figura 22).

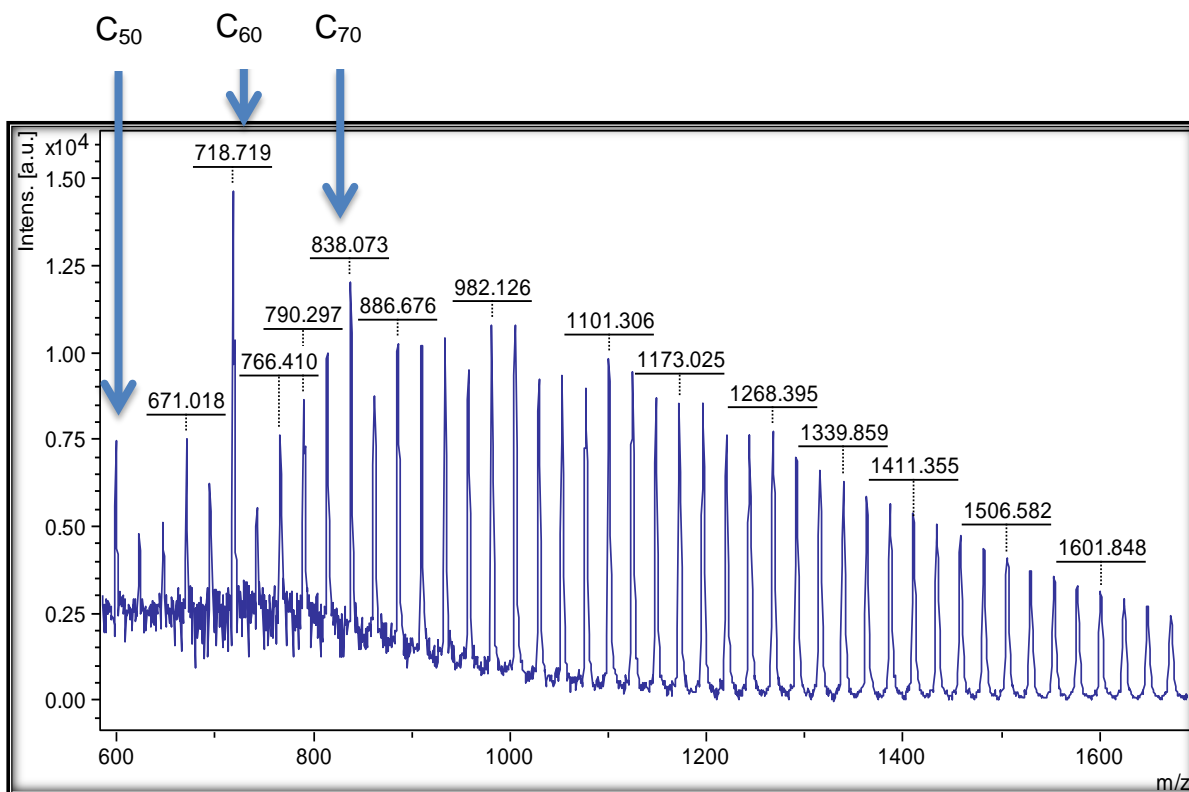
**Figura 22.** Espectro de masas de clusters de carbono obtenido mediante vaporización con láser



<sup>30</sup> Bracamonte. C, Alfredo. Mayorga. C, Ada. Fullerenos: la tercera forma alotrópica del carbono. Revista de Química. VIII. I. 1994.

En la figura 22 se observa claramente que en la segunda distribución los picos de mayor abundancia equivalen al  $C_{60}$  y al  $C_{70}$ , este espectro de masas es muy similar a la tercera distribución de masa observada en la figura 23 para la muestra R2T, aquí los picos equivalentes al  $C_{50}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$  aparecen en 600 Da, 718 Da y 838 Da respectivamente, el corrimiento de los valores de estos picos es debido a que los espectros de masa se calibraron linealmente porque aún no se cuenta con los calibrantes necesarios para este tipo de muestras, esta calibración lineal, aunque no es la mejor, hace un buen ajuste de los picos.

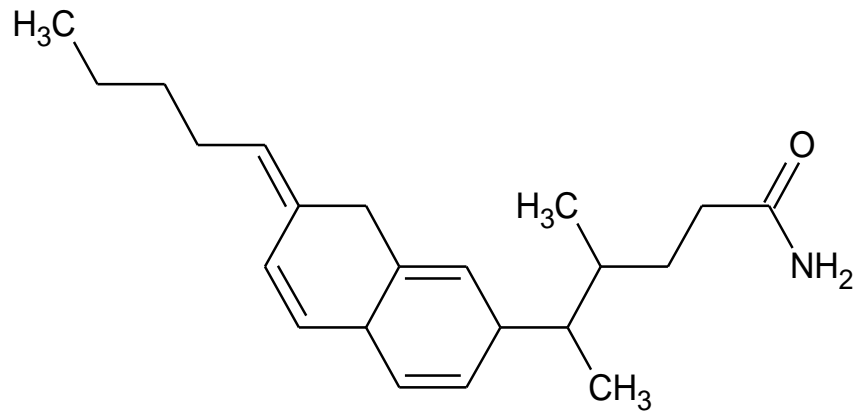
**Figura 23.** Espectro de masas de la muestra R2T



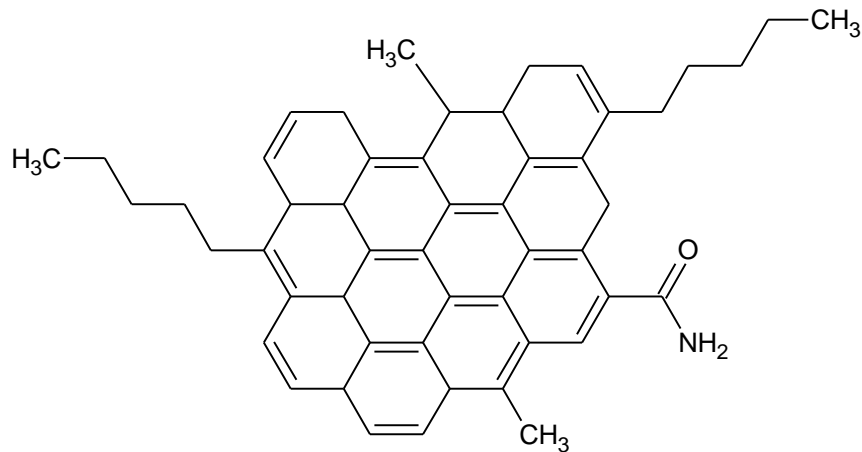
A continuación se proponen dos posibles estructuras para la primera y segunda distribución de masa de las muestras T. Es importante resaltar que dichas estructuras son hipotéticas, las cuales fueron elaboradas solo teniendo en cuenta la masa molecular promedio de cada una de las distribuciones de masas y la

presencia de heteroátomos, pues al ser residuos las muestras analizadas, estos tienen en mayor parte asfaltenos.

**Figura 24.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2T.



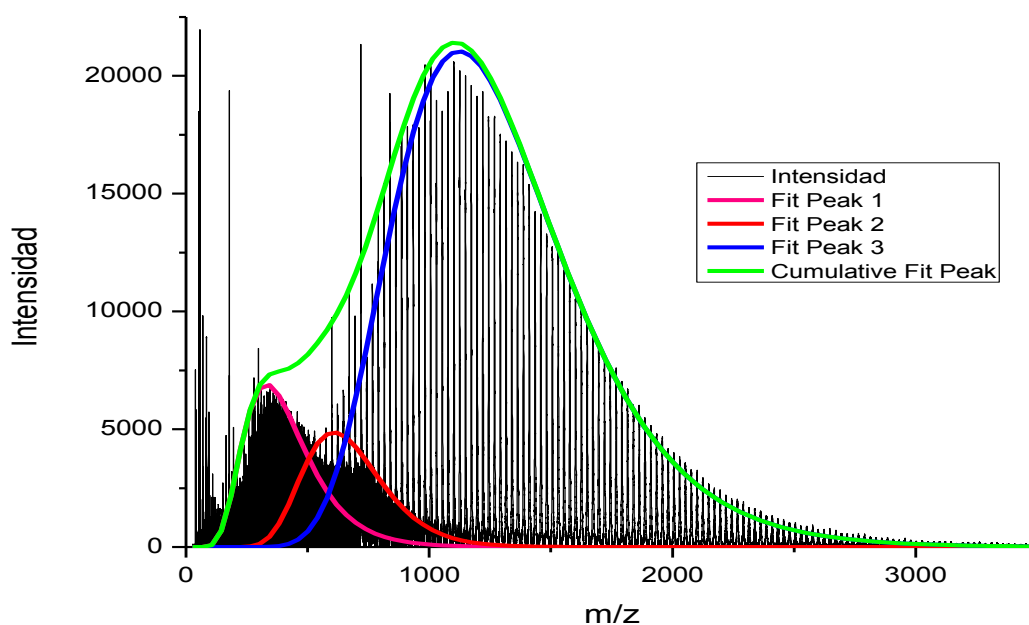
**Figura 25.** Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R2T.



Cabe resaltar que esta y todas las estructuras propuestas en este trabajo son estructuras hipotéticas.

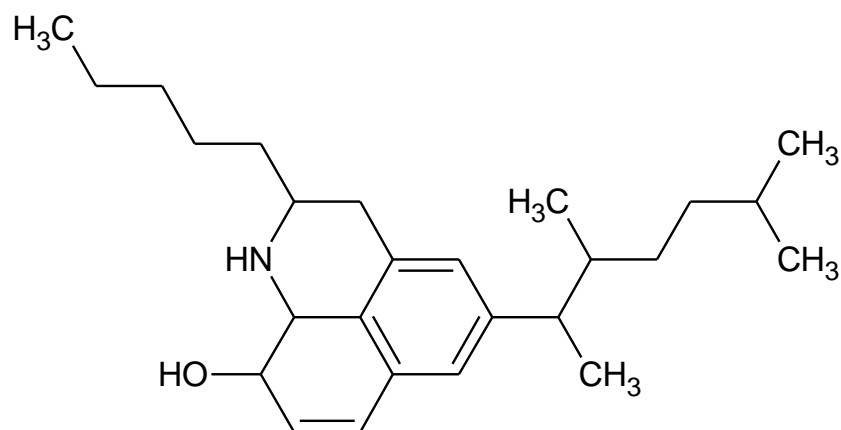
La fórmula molecular de la estructura mostrada en la figura 24, es  $C_{22}H_{33}NO$ , esta estructura tiene un peso molecular equivalente a 327 Da. Por otro lado la fórmula molecular de la estructura mostrada en la figura 25 para la segunda distribución, es  $C_{51}H_{51}NO$ , esta tiene un peso molecular igual a 693 Da.

**Figura 26.** Distribuciones de masa para la muestra R4T



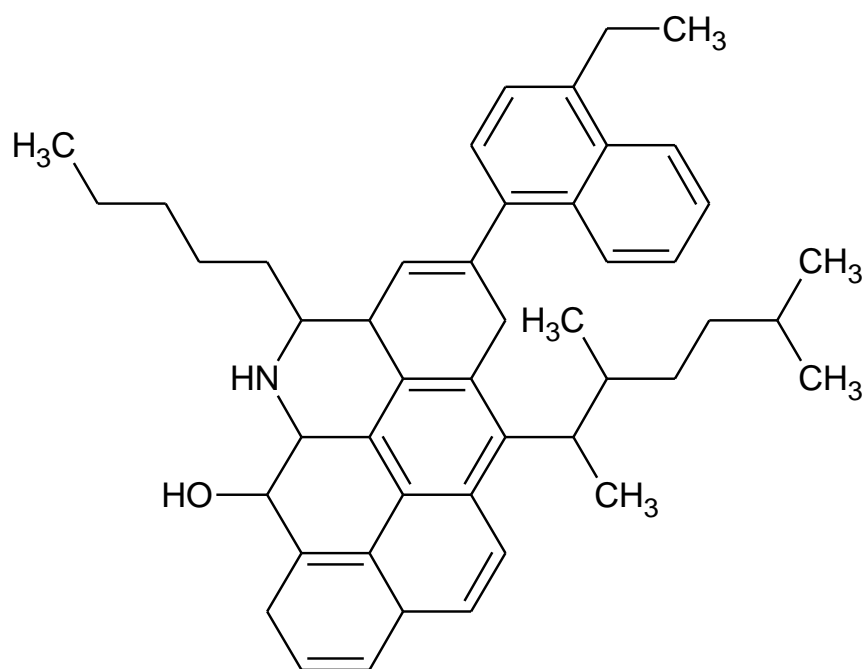
A continuación se proponen 2 posibles estructuras para la primera y segunda distribución de masa de la muestra R4T.

**Figura 27.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4T.



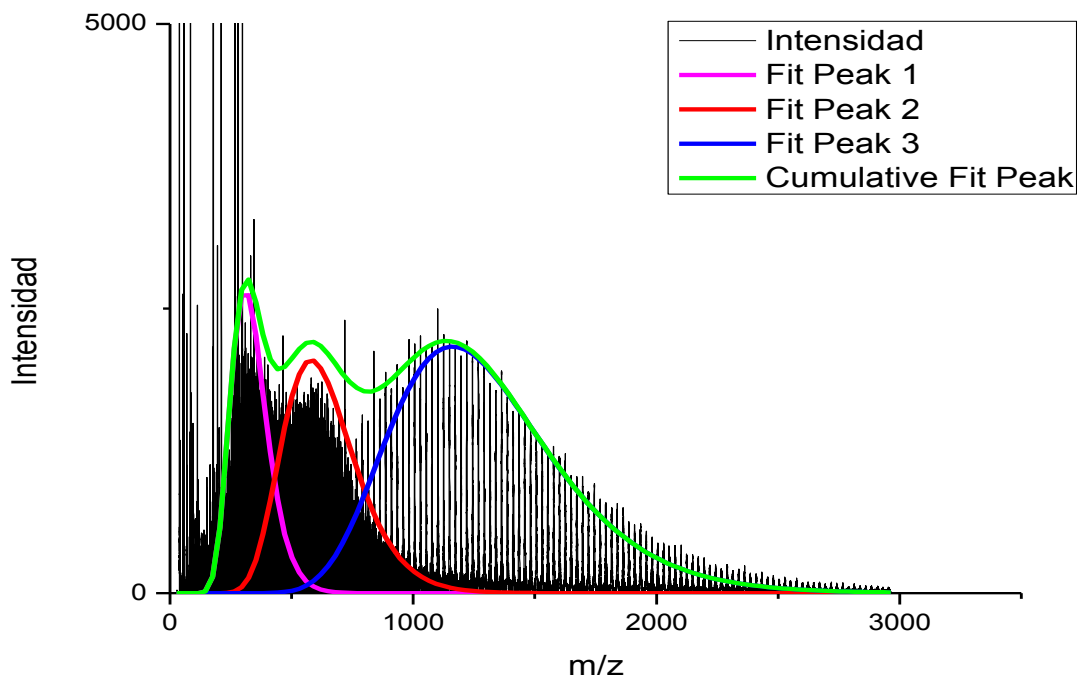
La fórmula molecular para la figura 27 es  $C_{26}H_{41}NO$  y por tanto su peso molecular es de 383 Da.

**Figura 28.** Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R4T.



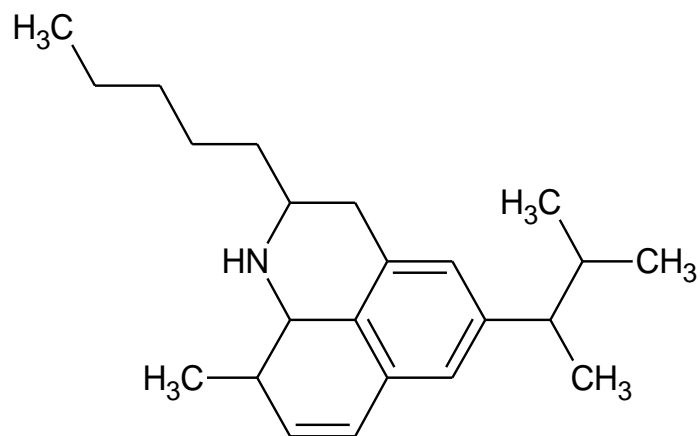
La fórmula molecular para la figura 28 es  $C_{47}H_{57}NO$  y el peso molecular es equivalente a 651Da.

**Figura 29.** Distribuciones de masa para la muestra R6T



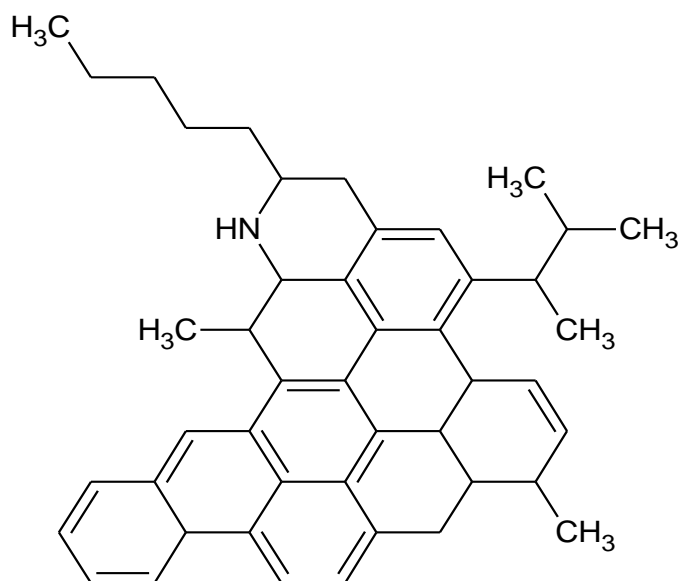
A continuación se proponen dos posibles estructuras para la primera y segunda distribución de masa de la muestra R6T.

**Figura 30.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R6T.



La fórmula molecular representativa para la figura 30 es C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N. Esta estructura tiene un peso molecular igual a 325 Da.

**Figura 31.** Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R6T.



La fórmula molecular para la figura 31 es  $C_{46}H_{51}N$ . Esta estructura tiene un peso molecular igual a 617 Da.

La masa molecular promedio de las muestras T determinadas usando el mejor ajuste de la función de distribución Log-normal se reportan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Masa molecular promedio para las muestras T

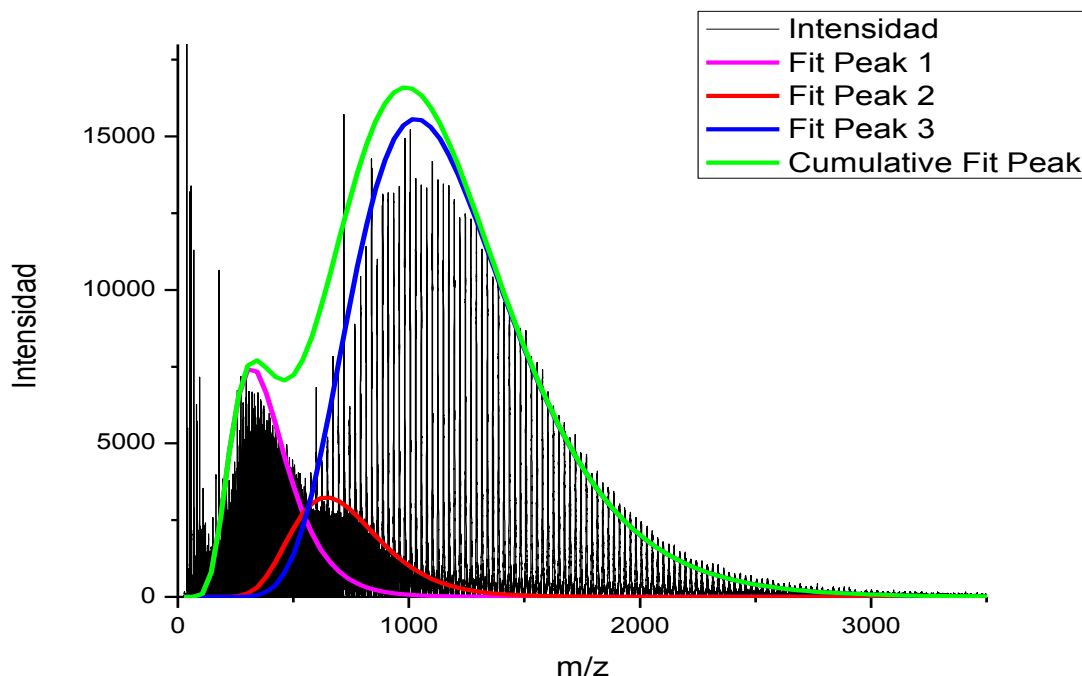
Muestras T	Distribución 1	Error Estándar	Distribución 2	Error Estándar	Distribución 3	Error Estándar
R2	327,27	3,21	693,96	5,03	1016,31	2,33
R4	383,17	5,96	651,73	10,01	1235,09	3,22
R6	325,99	1,39	617,79	3,65	1252,69	3,70

### 3.2. Análisis de las muestras G

Las gráficas ajustadas por medio de la función Log-normal, que se obtuvieron para las muestra G se ilustran en las gráficas mostradas en las figuras 32 y 36.

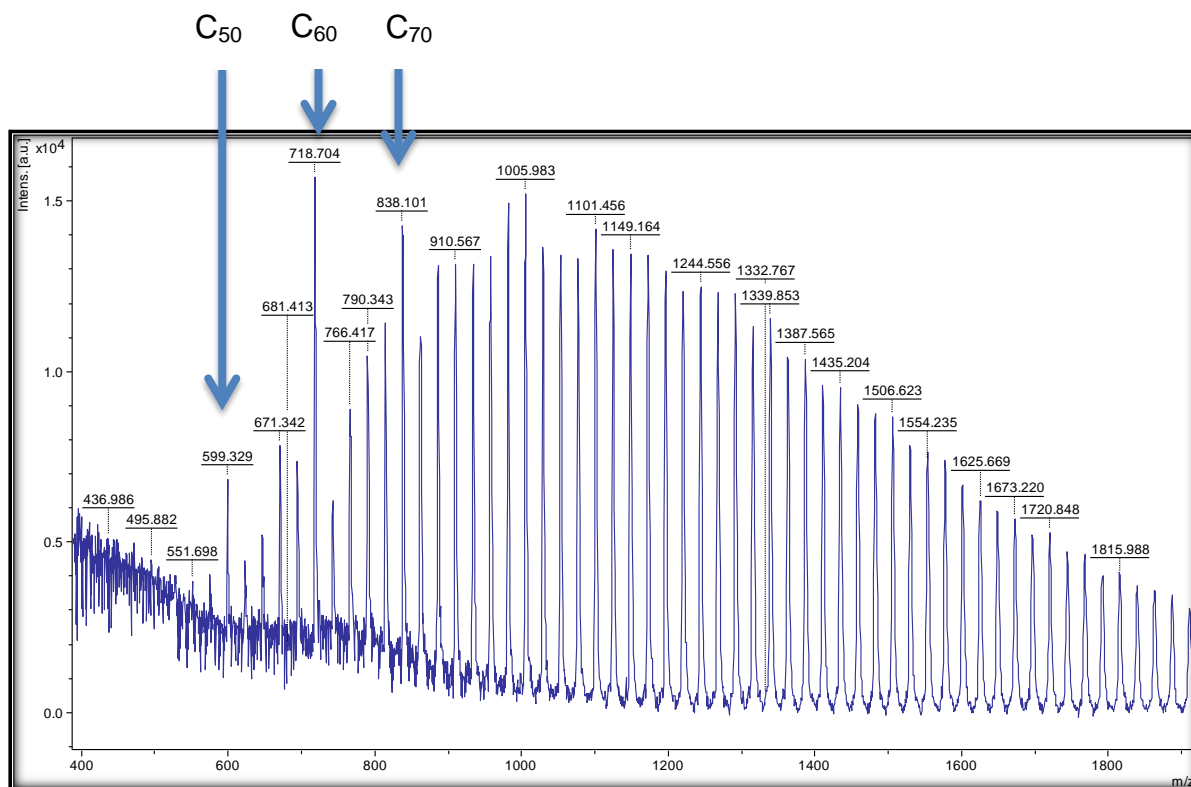
Al igual que en las muestras T, aquí también se obtuvieron tres posibles distribuciones de masa para las muestras R2G y R4G, estas distribuciones de masa se extienden hasta los 3500 Da en los espectros de masas.

**Figura 32.** Distribuciones de masas para la muestra R2G



En la figura 32 (muestra R2G) y figura 36 (muestra R4G) se observan claramente las tres distribuciones de masa, sin embargo aquí al igual que en las muestras T, la distribución tres es asociada a clusters de carbono, es decir, familias de fullerenos, puesto que esta distribución tiene las mismas características de la tercera distribución de masa de las muestras T, es decir, sus espectros de masas presentan picos representativos en  $m/z$  igual a 600, 720 y 840 Da, correspondientes a  $C_{50}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , respectivamente. El espectro de masas mostrado en la figura 33 muestra claramente estos picos. Aquí también se observa que la diferencia entre pico y pico es de 24 Da, esta diferencia es asociada a fragmentos de  $C_2$ , como ya se mencionó.

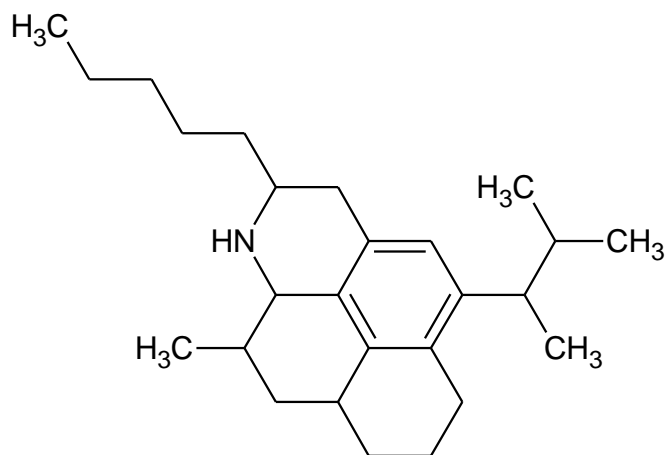
Figura 33. Espectro de masas de la muestra R2G



El corrimiento de los picos es debido a la calibración de los espectros, pues esta fue realizada en modo lineal, es decir, solo con un pico base y por tanto su calibración no es total.

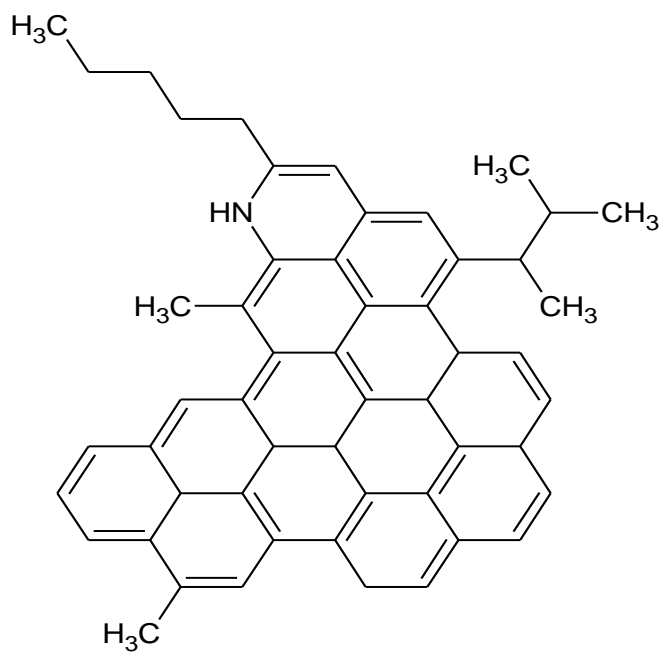
En cuanto a la distribución uno y dos de las muestras G, es decir, R2G y R4G, estas presentan una diferencia entre picos de 14 Da, asociada a fragmentos de CH<sub>2</sub>. A continuación se proponen 2 posibles estructuras aludidas a la primera y segunda distribución de masa de la muestra R2G.

**Figura 34.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2G.



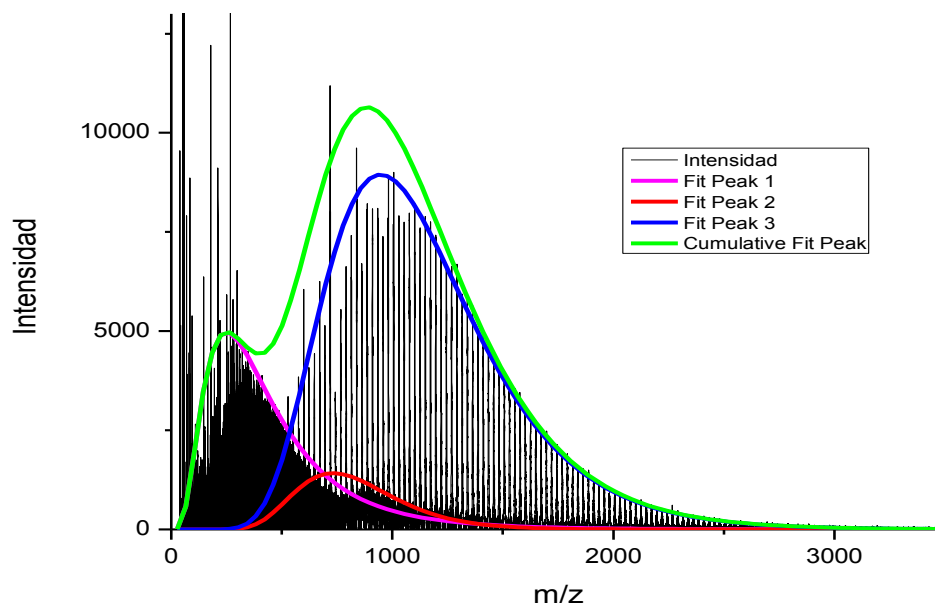
La fórmula molecular de la figura 34 es  $C_{26}H_{41}N$ . Esta estructura tiene un peso molecular igual a 367 Da.

**Figura 35.** Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R2G



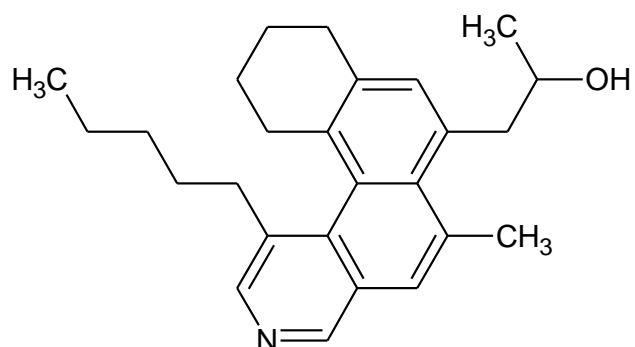
La fórmula molecular de la figura 35 es  $C_{53}H_{49}N$ . Esta estructura tiene un peso molecular igual a 699 Da.

**Figura 36.** Distribuciones de masas para la muestra R4G



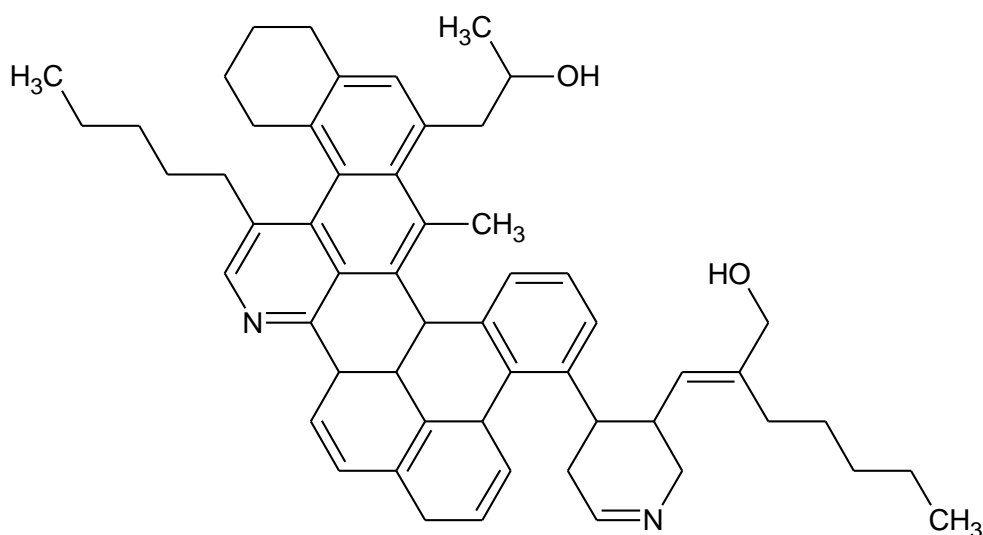
A continuación se proponen dos posibles estructuras para la primera y segunda distribución de masa.

**Figura 37.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4G



La fórmula molecular de la figura 37 es C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO. Esta estructura tiene un peso molecular igual a 375 Da.

**Figura 38.** Estructura molecular para la segunda distribución de masa de la muestra R4G



La fórmula molecular de la figura 38 es C<sub>56</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta estructura tiene un peso molecular equivalente a 799 Da.

La masa molecular promedio de las muestras G determinadas usando el mejor ajuste de la función de distribución Log-normal se reportan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Masa molecular promedio para las muestras G

Muestras G	Distribución 1	Error Estándar	Distribución 2	Error Estándar	Distribución 3	Error Estándar
R2	367,06	3,78	699,64	7,74	1147,45	2,34
R4	375,72	5,50	799,99	14,72	1072,59	2,85

### 3.3. Análisis de las muestras R

Las gráficas ajustadas por medio de la función Log-normal que se obtuvieron para las muestra R, se ilustran en las gráficas mostradas en las figuras 41, 43 y 45.

En las muestras R a diferencia de las muestras T y G se observan solo dos distribuciones de masa, donde la primera distribución tiene características similares a las distribuciones uno y dos de las muestras G y T, mientras que la segunda distribución de masa de la muestra R es equivalente a la tercera distribución de masa de las muestras G y T, es decir, la primera distribución de masa presenta un espaciamiento entre picos de 14 Da, este espaciamiento es asociado a fragmentos de CH<sub>2</sub>, mientras que la segunda distribución tiene una diferencia entre picos de 24 Da, como ya se mencionó este valor es asociado a fragmentos de C<sub>2</sub> y a familias de fullerenos o clusters de carbono.

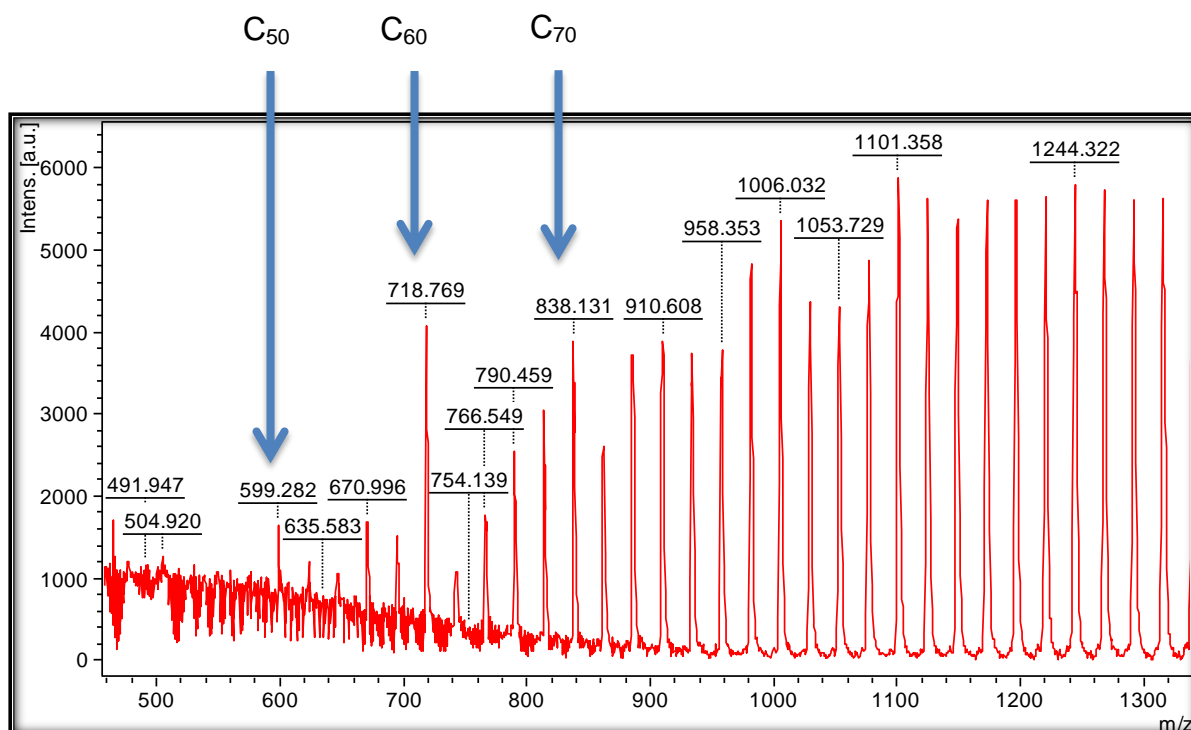
Es importante resaltar que la estabilidad especial del C<sub>60</sub>, se debe a su estructura geométrica (figura 39).<sup>31</sup> Las dos distribuciones de masa de las muestras R se extienden hasta los 3500 Da. En la figura 40 se observan los picos representativos de la segunda distribución de masa aludidos a clusters de carbono.

<sup>31</sup> Lifshitz, Chava. Carbon clusters. 2000. 423–442.

Figura 39. Estructura del Carbono C<sub>60</sub> - Fullerenio

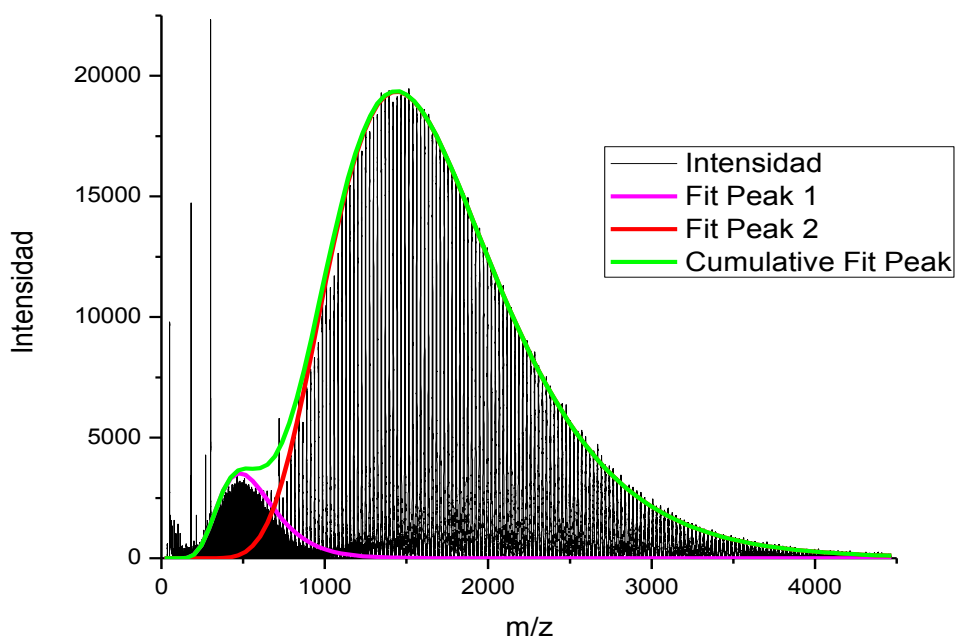


Figura 40. Espectro de masas R4R



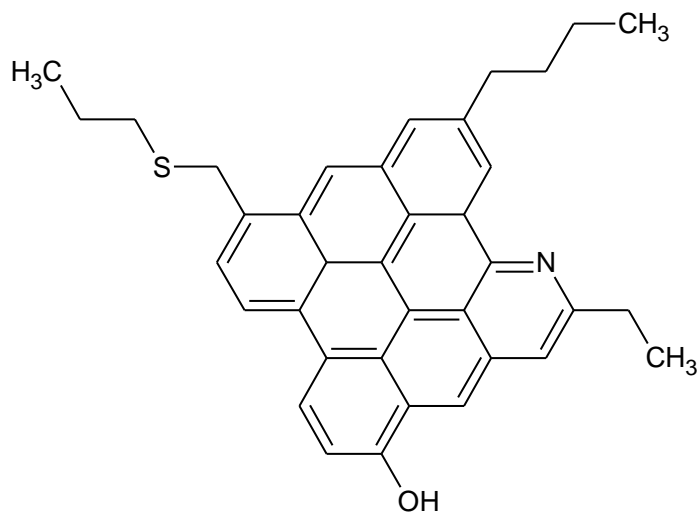
Al igual que en los anteriores espectros, el corrimiento de los picos es debido a la calibración.

**Figura 41.** Distribuciones de masas para la muestra R2R



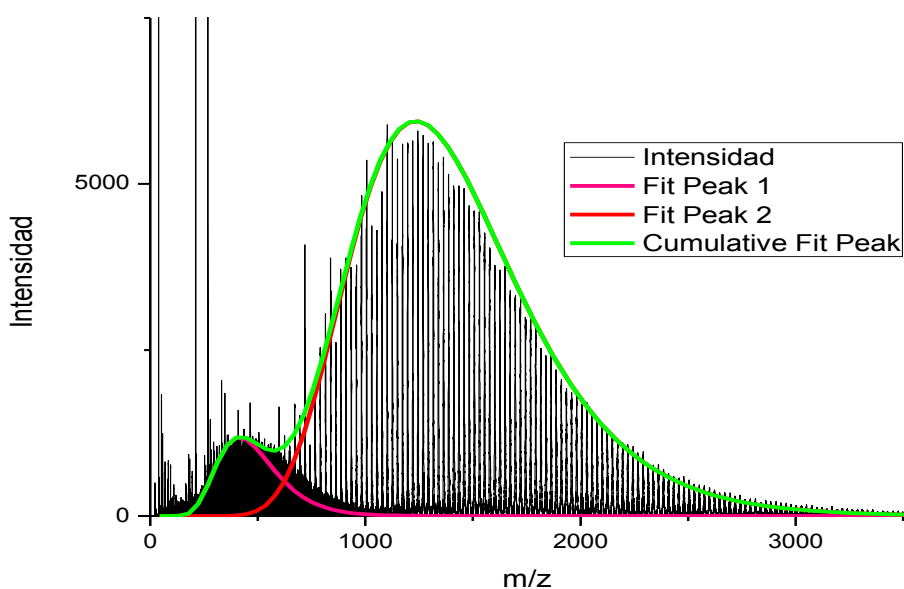
A continuación se propone una posible estructura para la primera distribución de masa de la muestra R2R.

**Figura 42.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R2R



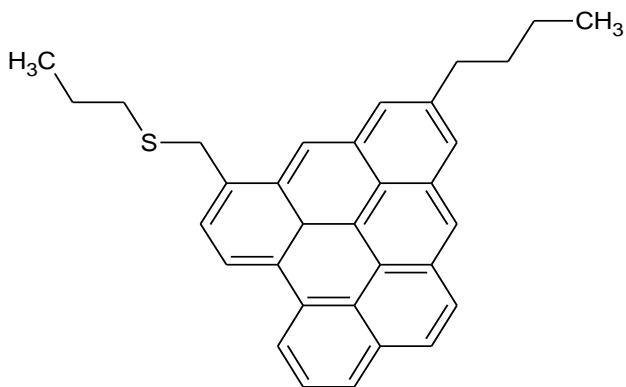
La fórmula molecular de la figura 42 es  $C_{37}H_{35}NOS$ . Esta estructura tiene un peso molecular equivalente a 541Da.

**Figura 43.** Distribuciones de masas para la muestra R4R



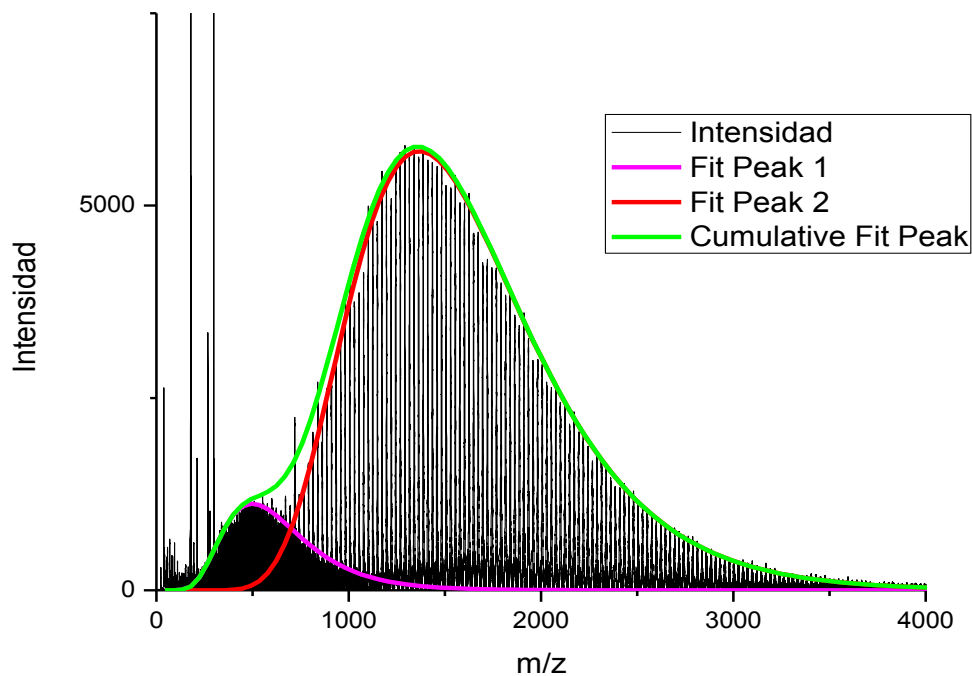
A continuación se propone una posible estructura aludida a la primera distribución de masa de la muestra R4R, puesto que la segunda distribución es asociada a clusters de carbono.

**Figura 44.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R4R



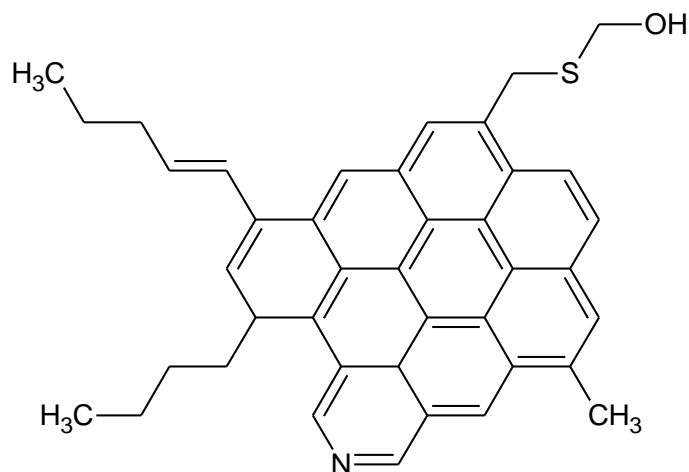
La fórmula molecular de la figura 44 es  $C_{33}H_{30}S$ . Esta estructura tiene un peso molecular equivalente a 458 Da.

**Figura 45.** Distribuciones de masas para la muestra R6R



A continuación se propone una posible estructura para la primera distribución de masa de la muestra R6R.

**Figura 46.** Estructura molecular para la primera distribución de masa de la muestra R6R



La fórmula molecular de la figura 46 es  $C_{41}H_{37}NOS$ . Esta estructura tiene una masa molecular igual a 591 Da.

La masa molecular promedio de las muestras R determinadas usando el mejor ajuste de la función de distribución Log-normal se reportan en la tabla 8.

**Tabla 8.** Masa molecular promedio para las muestras R

Muestras R	Distribución 1	Error Estándar	Distribución 2	Error Estándar
R2	541,21	8,80	1626,49	2,50
R4	458,31	5,27	1359,52	1,81
R6	591,38	12,11	1532,96	2,72

#### 4. CONCLUSIONES

Las muestras T, G y R exhiben distribuciones de masas que se extiende hasta 3500 Da.

La ultima distribución de las muestras analizadas evidenciaron alto grado de aromaticidad pues la diferencia entre pico y pico fue de 24 Da asociado a fragmentos de  $C_2$ . Esta distribución de masa muestra picos representativos ya estudiados en espectrometría de masas tales como el  $C_{50}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , correspondientes a picos relativamente intensos con  $m/z$  igual a 600, 720, y 840 Da respectivamente, los cuales son asociados a familias de fullerenos.

La primera y segunda distribución difiere solo en 14 Da probablemente asociado a fragmentos de  $CH_2$ , es decir, sus estructuras posiblemente presenten cadenas alifáticas. Las estructuras químicas propuestas en este estudio para las diferentes series homólogas son estructuras hipotéticas.

La espectrometría de masas MALDI TOF-TOF al ser una técnica sensible demostró ser un método eficaz para la ionización de las fracciones pesadas del petróleo.

## 5. RECOMENDACIONES

El trabajo realizado a las fracciones pesadas obtenidas del proceso de destilación molecular puede mejorarse, si se hace a diferentes energías de láser, pues así se puede tener una idea más clara de que tanto afecta esta energía en la ionización a las determinadas muestras en cuanto a la formación de clusters.

Es necesario realizarle técnicas como LIFT a los picos más representativos de las distribuciones de masas, para así reconstruir la estructura molecular perteneciente a las determinadas series homologas presentes en las muestras, esto puede hacerse con ayuda de pruebas como la de aromaticidad, entre otras.

Caracterizar las fracciones pesadas analizadas para determinar si los fullerenos están o se forman en el proceso de ionización láser.

## BIBLIOGRAFÍA

Allinger, Cava. De Jongh. Química Orgánica. Reverte. Barcelona. 1974. P 180-189.

A. El-Aneed, A. Cohen, y J. Banoub, Mass Spectrometry, Review of the basics: Electrospray, Maldi, and Commonly Used Mass Analyzers, Applied Spectroscopy Reviews, 44 (2009) 210-230.

Aparicio. M, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral. Universidad de Rovira y Virgili. Tarragona. 2002.

Ballesteros, S. L. Orrego, J. A. Cabanzo, R. Mejía, E. Determinación De La Composición De Fondos De Vacío De Petróleos Colombianos Por Espectroscopia De Fluorescencia Inducida Por Láser (LIF). 2011. Vol. 43, No. 3.

Bracamonte. C, Alfredo. Mayorga. C, Ada. Fullerenos: la tercera forma alotrópica del carbono. Revista de Química. VIII. I. 1994.

Cámara Colombiana de Servicios Petroleros – CAMPETROL. La Producción de los Distintos Tipos de Crudo en Colombia. [En línea]. <http://www.oilproduction.net/cms/files/estadisticaspcp.pdf> [citado el 10 de Mayo de 2013].

Durand, E. Clemancey, M. Lancelin, J. Verstraete, J. Espinat, D. Quoineaud, A. Energy and Fuels, 2010, 24, 1051.

El origen y composición del petróleo [En línea] [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec\\_8.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html) [citado el 11 de Abril de 2013].

Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL. Reservas de crudo. [En línea] <http://portal.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec5.htm> [citado el 12 de Agosto de 2012].

Espectrometría de masas. [En línea] [http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo\\_1\\_PDF/Masas1.pdf](http://karin.fq.uh.cu/~cnv1/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PDF/Masas1.pdf) [citado el 25 de Julio de 2012].

Hortal, Ana R. Hurtado, Paola. Martinez, Bruno. Mullins, Oliver. Molecular - Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. 2007, 21, 2863-2868.

Leguizamo Castellanos, Cristian Ferney. Mejía Ospino, Enrique. Orrego Ruiz, Jorge Armando. Predicción del análisis elemental por espectroscopia fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Universidad Industrial de Santander. 2012.

Lifshitz, Chava. Carbon clusters. 2000. 423–442.

Luna, C. Sonia., Lipez, P. Yuly. Algoritmo para la inferencia de la propiedad fisicoquímica gravedad API de crudos a partir de la lectura de RMN utilizando redes neuronales artificiales con entrenamiento basado en optimización bioinspirada. Universidad Industrial de Santander. 2011.

Moreno González, Diego Hernán. Estudio sobre la composición y la estructura de los productos de destilación molecular de fondos de vacío de petróleos

colombianos por medio de RMN 1H y 13C. Universidad Nacional de Colombia. 2011.

Morgan, T. J. George, A. Alvarez, P. Millan, M. Herod, A. A. Kandiyoti, R. Characterization of Molecular Mass Ranges of Two Coal Tar Distillate Fractions (Creosote and Anthracene Oils) and Aromatic Standards by LD-MS, GC-MS, Probe-MS and Size-exclusion Chromatography. 2008, 22, 3275–3292.

Niño Sandoval, Angelica. Chavarría Gil, Sandra del Pilar. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado. Universidad Industrial de Santander. 2010.

Palacio Lozano, Diana Catalina. Diseño y montaje de un analizador de tiempo de vuelo lineal para el estudio de la ionización multifotónica en moléculas orgánicas simples. Universidad Industrial de Santander. 2012.

Penman, Jim. Kruger, Dina. Galbally, Ian. Orientación del IPCC sobre las buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Anexo 3. 2000.

Propiedades de los hidrocarburos aromáticos. [En línea]. <http://www.facmed.unam.mx/deptos/salud/censenanza/spivst/2012/104-07.pdf> [citado el 15 de Mayo de 2013].

Ramírez Ledesma, Nadia Alejandra. “Efecto del diámetro del estrangulador sobre la depositación de Asfaltenos en líneas superficiales. Caso de aplicación”. Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.

Romero, Carmen María. Gómez, Alberto. Determinación del peso molecular de Asfaltenos. Universidad Nacional de Colombia. 2002.

Rodríguez, Cobo. Eldara. Síntesis, Propiedades y Funcionalización de Clústeres Metálicos. Universidad de Santiago de Compostela. Facultad de Química. Departamento de Química Orgánica. 2012.

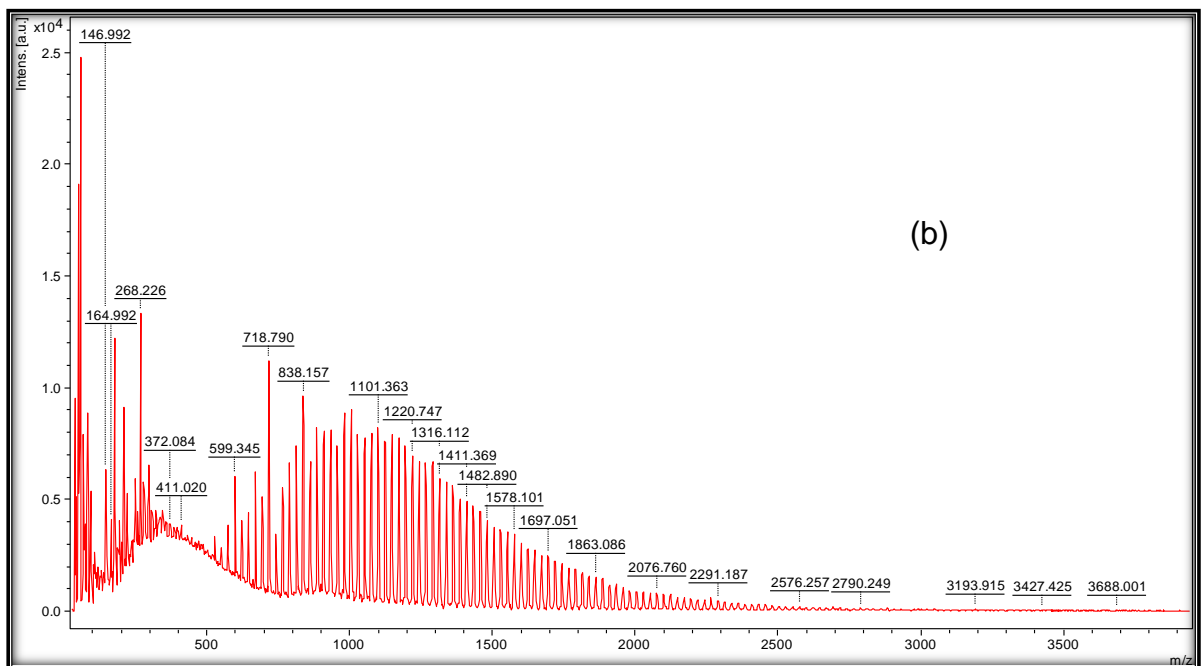
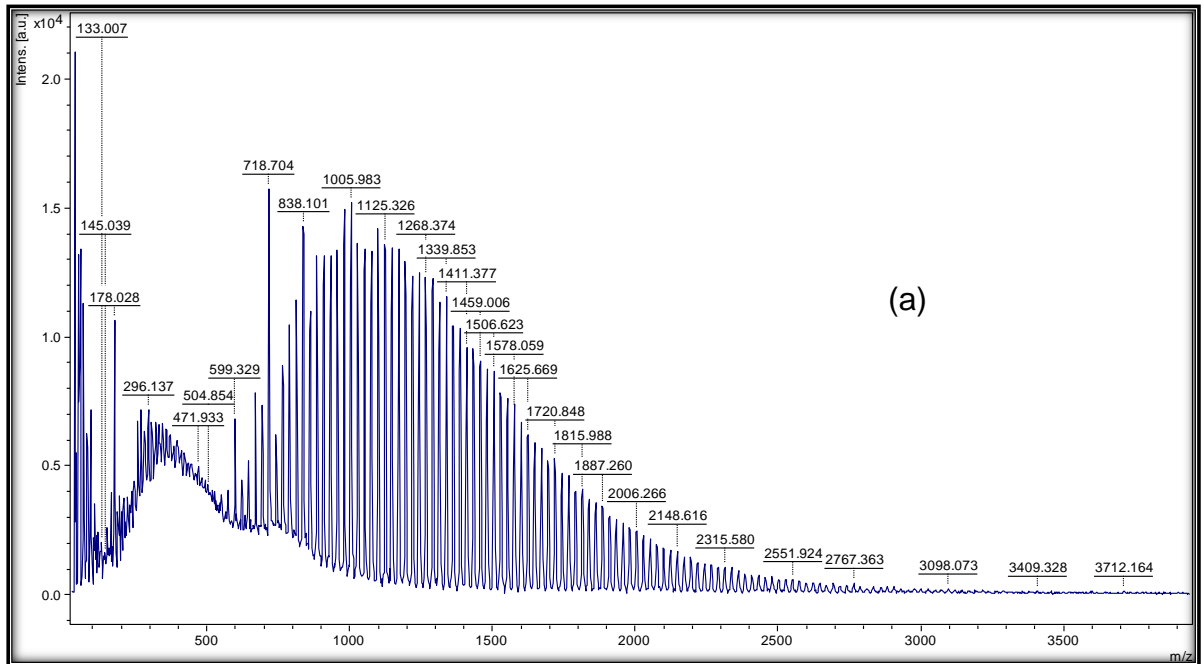
Tanaka, Ryuzo. Soto, Shinya. Takanohashi, Toshimasa. Hunt, Jerry. Winans, Randall. Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltenes Using Laser Desorption-Mass Spectrometry. 2004, 18, 1405-1413.

Takayama, Mitsuo. Tachibana, Masaru. Uchida, Takashi. Kawamoto, Hironorio. Nishikaze, Takashi. Kawabata, Shin-ichiro. Nishimoto, Tetsuro. Fujikawa, Naohiro. Awata, Kazuhiko. Kojima, Kenichi. Evidence for the Presence of Fullerene in Diesel Soot Using Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. 2006. Vol. 54, No. 2.

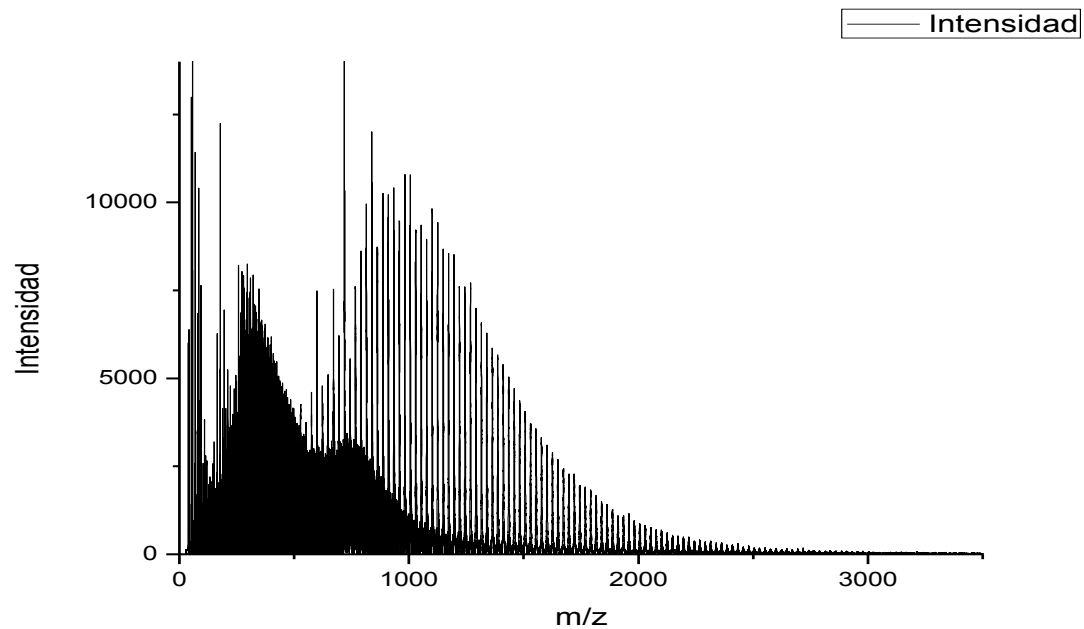
Wauquier, J.P. El refino del petróleo. Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España. Editorial Díaz de Santos. 2004. P 1-15.

## ANEXOS

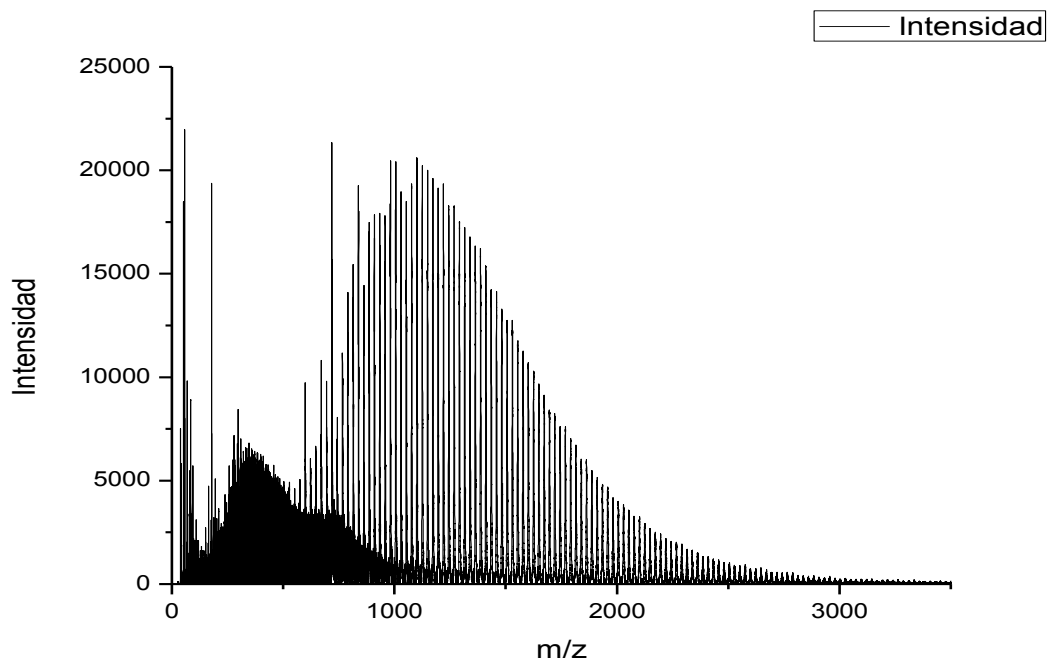
### Anexo A. Espectros de las muestras G. (a) Espectro R2G, (b) Espectro R4G



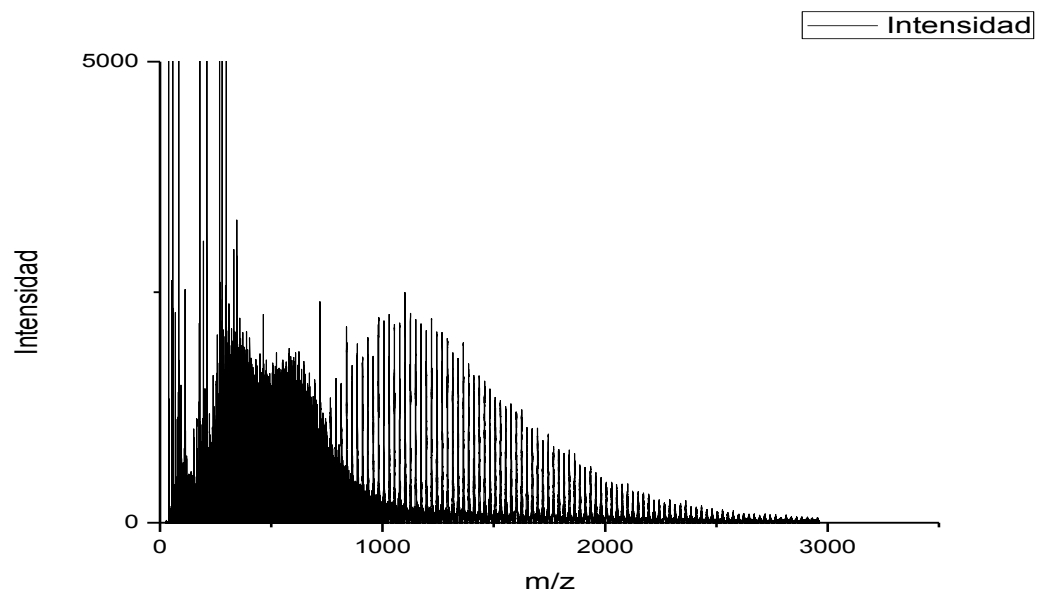
Anexo B. (a) Gráfica del espectro R2T, (b) Gráfica del espectro R4T, (c) Gráfica del espectro R6T



(a)

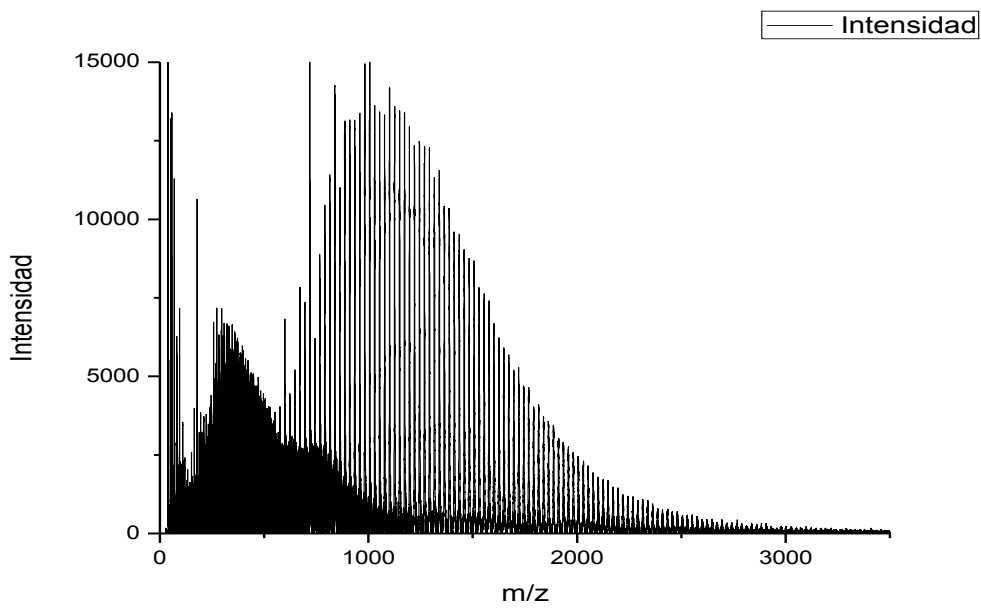


(b)

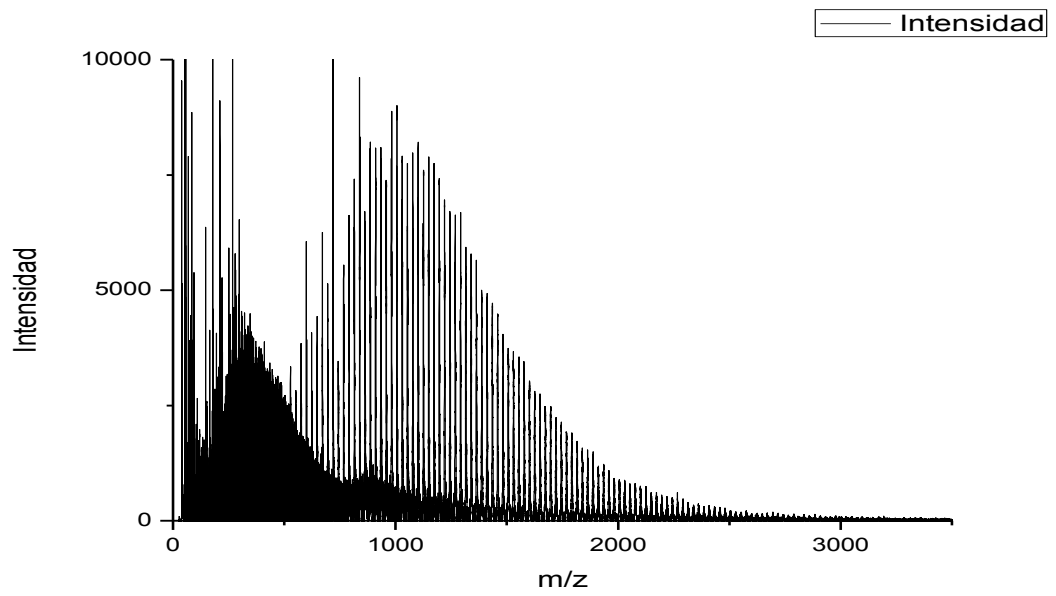


(c)

Anexo C. (a) Gráfica del espectro R2G, (b) Gráfica del espectro R4G

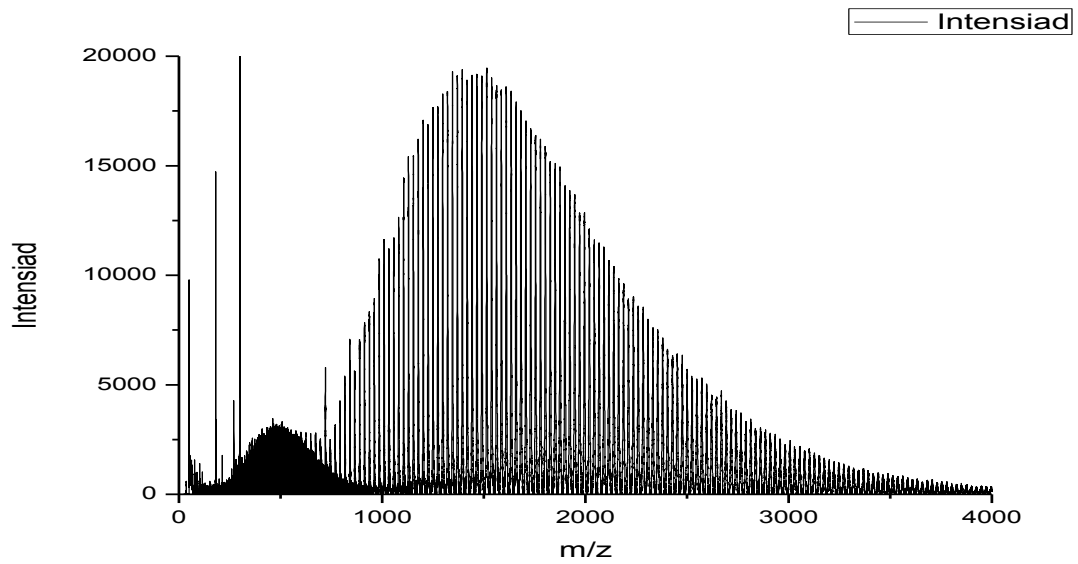


(a)

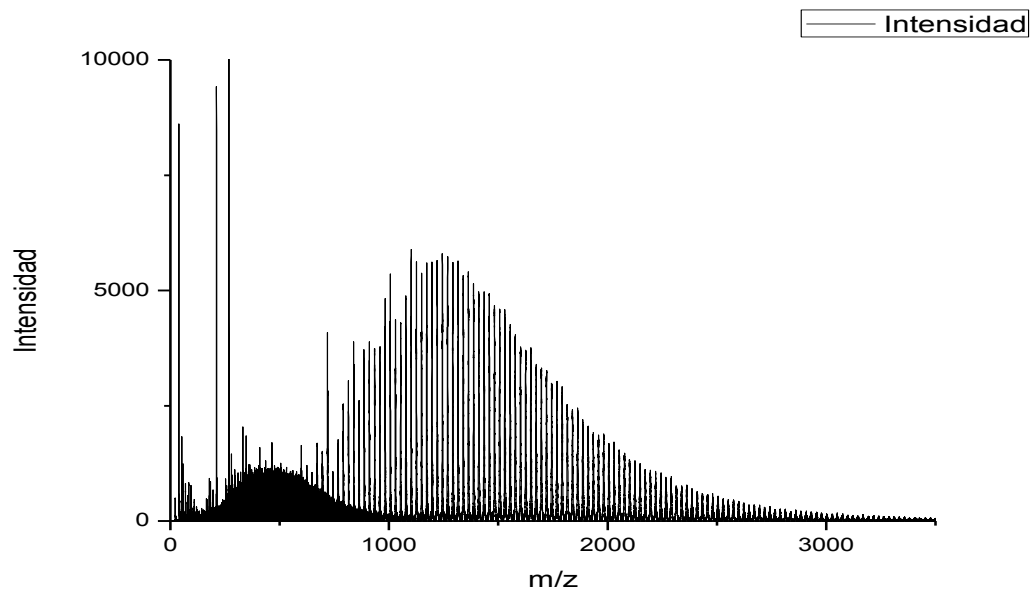


(b)

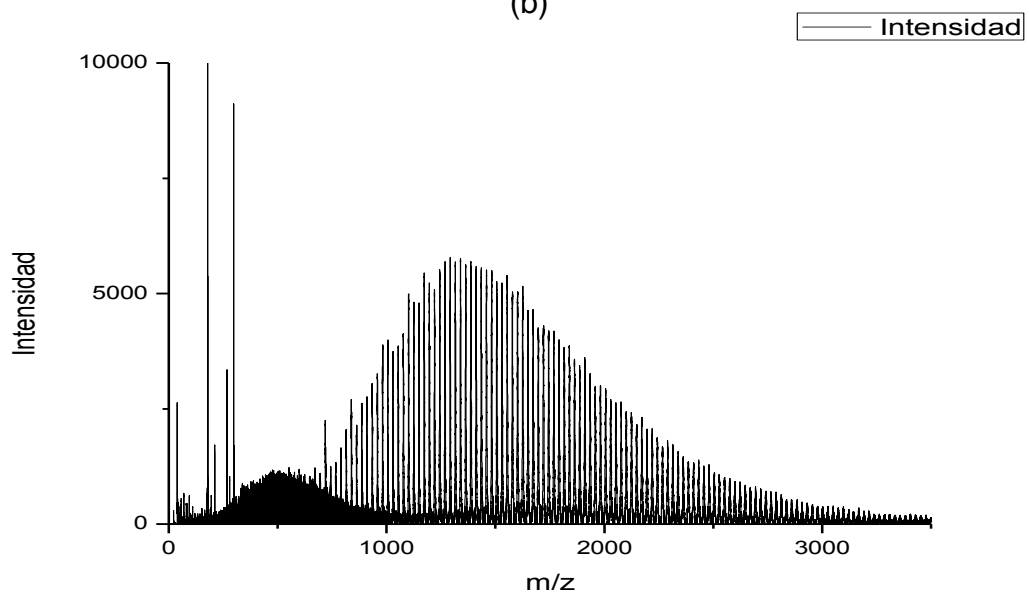
Anexo D. (a) Gráfica del espectro R2R, (b) Gráfica del espectro R4R, (c) Gráfica del espectro R6R



(a)



(b)



(c)