

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE ACOUPLE “DESULFURIZACIÓN-  
OXIDACIÓN” DE ALGUNOS ASFALTENOS COLOMBIANOS**

**Luz Karime Luna Parada, Qca**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA y BIOMOLECULAR  
BUCARAMANGA  
2012**

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE ACOUPLE “DESULFURIZACIÓN-  
OXIDACIÓN” DE ALGUNOS ASFALTENOS COLOMBIANOS**

**Luz Karime Luna Parada, Qca**

**Trabajo de investigación para optar el título de:  
Magister en Química**

**Director de la Investigación:  
Profesor Vladimir V. Kouznetsov, PhD, DSc**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA y BIOMOLECULAR  
BUCARAMANGA  
2012**

## *DEDICATORIA*

*A Dios,*

*A mis padres, Guillermo y Leonor, “padre de mis extrañas y mamacita linda”, por su amor profundo,  
paciencia, dedicación, esfuerzos y oraciones.*

*A mi hermanita del alma, Sandra, “burucita”, por ser siempre mi apoyo y mi orgullo.*

*A Eduardo, por su amor incondicional, apoyo y compañía.*

*Pero en especial a mi “Valeria”, por convertirse en mi razón de existir; para ella éste y todos los triunfos  
que consiga en mi vida de ahora en adelante... desde el mismo día que supe de ti TE AMO.*

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

Al profesor *Vladimir V. Kouznetsov, PhD, DSc*, Director del Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular, por brindarme la oportunidad de pertenecer a su equipo de trabajo, por sus ideas y valiosas orientaciones, pero sobre todo por su infinita paciencia en todos los momentos difíciles.

A ECOPETROL-Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por brindarme los recursos necesarios para el desarrollo de ésta investigación, así como sus valiosos consejos e ideas.

A *Amner Muñoz Acevedo* por su invaluable ayuda y conocimientos acerca de la química de asfaltenos.

A todos y cada uno de mis compañeros del LQOBio, con quienes he tenido la oportunidad de compartir horas gratas de trabajo y me permitieron ser “la oveja *negra*” en medio de la síntesis orgánica.

Finalmente agradezco a todos aquellos que han creído y seguirán creyendo en mí (familiares y amigos)...a todos ellos espero nunca defraudarlos.

## TABLA DE CONTENIDO

	PAG
INTRODUCCIÓN	16
2. ESTADO DEL ARTE	19
2.1 ASFALTENOS	19
2.1.1 Definición técnica de asfalto	19
2.1.2 Propiedades de los asfaltos	19
2.1.3 Modelos estructurales de asfaltos	20
2.1.4 Estudios estructurales	23
2.1.4.1 Reacción de oxidación catalizada por iones rutenio (RICO)	23
2.1.4.2 Reacción de reducción	26
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1 SELECCIÓN DE ASFALTENOS	31
3.2 METODOLOGÍA DE ACOPLADO DESULFURIZACIÓN-OXIDACIÓN	31
3.2.1 Estudio de las condiciones de reducción sobre dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo	32
3.2.2 Metodología de reducción de asfaltos	33
3.2.2.1 Metodología de reducción convencional	33
3.2.2.2 Metodología de reducción modificada	34
3.2.2.3 Preparación de muestras de los asfaltos como blancos de reducción para los análisis	36
3.2.3 Metodología de Oxidación a través de iones Rutenio (RICO)	36
3.2.3.1 Oxidación a través de iones Rutenio. Metodología convencional	37
3.2.3.2 Oxidación a través de iones Rutenio. Metodología modificada	38
3.2.3.3 Preparación de muestras de los asfaltos como blancos de RICO para los análisis	39
3.2.3.4 Obtención de ésteres: Metilación	39
3.2.3.5 Oxidación a través de iones Rutenio sobre patrones de hidrocarburos puros	40

3.2.4 ACOUPLE DESULFURIZACIÓN-OXIDACIÓN	41
3.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS	41
3.3.1 HRGC/MSD	42
4. RESULTADOS	43
4.1 Estudio de las condiciones de reducción sobre dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo	43
4.2 Metodología de reducción aplicada a muestras asfálticas	45
4.3 Metodología de Oxidación a través de iones Rutenio (RICO)	52
4.4 Acople desulfurización-oxidación	58
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	61
6. BIBLIOGRAFÍA	63
ANEXOS	68

## LISTA DE ESQUEMAS

	Pág
<b>Esquema 1.</b> Productos comunes en la reacción RICO, de varios compuestos arílicos.	24
<b>Esquema 2.</b> Transformación del sistema oxidativo $\text{RuCl}_3 - \text{NaIO}_4$ .	24
<b>Esquema 3.</b> Generación <i>in situ</i> del “NiB”.	28
<b>Esquema 4.</b> Transesterificación en los asfaltenos.	28
<b>Esquema 5.</b> Desulfurización regioselectiva de compuestos azufrados con los boruros NiB o CoB.	28
<b>Esquema 6.</b> Secuencia de reacciones aplicables a los asfaltenos: Desulfurización seguida del proceso RICO.	29
<b>Esquema 7.</b> Metodología general de acople “desulfurización-oxidación”.	31
<b>Esquema 8.</b> Reducción de dibenzotiofeno (DBT, molécula modelo).	32
<b>Esquema 9.</b> Metodología general de reducción de asfaltenos.	33
<b>Esquema 10.</b> Metodología de reducción convencional.	34
<b>Esquema 11.</b> Metodología de reducción de asfalto modificada.	35
<b>Esquema 12.</b> Preparación de muestras de asfaltenos como blancos para los análisis.	36
<b>Esquema 13.</b> Metodología de oxidación RICO.	37
<b>Esquema 14.</b> Metodología de Oxidación-RICO- convencional.	37
<b>Esquema 15.</b> Metodología de Oxidación-RICO- modificada.	38
<b>Esquema 16.</b> Preparación de muestras de asfaltenos como blancos para los análisis.	39
<b>Esquema 17.</b> Metilación de sales sódicas catalizada por $\text{H}_2\text{SO}_4$ .	40
<b>Esquema 18.</b> Oxidación selectiva RICO sobre bifenilo.	40
<b>Esquema 19.</b> Oxidación selectiva RICO sobre 1,3,5-tri-tert-butilbenceno.	40
<b>Esquema 20.</b> Oxidación selectiva RICO sobre 2-etilantraceno.	41
<b>Esquema 21.</b> Acople desulfurización-oxidación en dibenzotiofeno (DBT).	59

## LISTA DE FIGURAS

	Pág
<b>Figura 1.</b> Fragmentos de modelos estructurales de asfaltenos.	22
<b>Figura 2.</b> Liberación de los núcleos de los asfaltenos mediante la reacción NRA.	27
<b>Figura 3.</b> Desarrollo de la reacción según la metodología 3.2.2.2.	35
<b>Figura 4.</b> Desarrollo de la reacción RICO.	38
<b>Figura 5.</b> Corriente iónica total reconstruida obtenida por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción con Ni <sub>2</sub> B sobre el DBT.	44
<b>Figura 6.</b> Principales compuestos obtenidos por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción del DBT con Ni <sub>2</sub> B.	45
<b>Figura 7.</b> Corriente iónica total reconstruida obtenida por CG-EM del fracción 1 aislada del blanco requerido para de la reacción de reducción sobre la muestra de “Asfalteno fondo de vacío 2015”.	46
<b>Figura 8.</b> Principales componentes de la primera fracción separada de la reacción de reducción sobre “Asfalteno fondo de vacío 2015”.	47
<b>Figura 9.</b> Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno fondo de vacío 2015”.	48
<b>Figura 10.</b> Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno Jazmín”.	49
<b>Figura 11.</b> Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno 2015”.	49
<b>Figura 12.</b> Cromatograma obtenido por CG-EM de los FAME producto de la degradación por RICO del asfalteno “Castilla” empleando la metodología convencional.	53
<b>Figura 13.</b> Cromatograma obtenido por CG-EM de los FAME producto de la degradación por RICO del asfalteno “Castilla” empleando la metodología modificada.	53
<b>Figura 14.</b> Corriente iónica total reconstruida obtenida por GC-MS de la fase orgánica aislada de la reacción de RICO (met. mod.) sobre el asfalteno “Asfalteno fondo de vacío 2015” derivatizados a metil ésteres de ácidos grasos.	54

<b>Figura 16.</b> Principales constituyentes de la fase orgánica obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología inicial de RICO.	54
<b>Figura 17.</b> Clasificación de los constituyentes de la fase orgánica obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología modificada de RICO, por familia de compuestos.	55
<b>Figura 18.</b> Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO empleando la metodología convencional y modificada del asfalteno “Asfalteno fondo de vacío 2015”, agrupados por familia de compuestos.	55
<b>Figura 19.</b> Distribución de acuerdo con el número de carbono y su cantidad relativa de los ácidos carboxílicos obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología RICO.	56
<b>Figura 20.</b> Comparación de muestras asfálticas por familia de FAME, productos de la reacción de RICO.	57
<b>Figura 21.</b> Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO antes y después de la reacción de reducción del “Asfalteno 2015” y “Fondo de vacío 2015”, agrupados por familia de compuestos.	60

## LISTA DE TABLAS

	Pág
<b>Tabla 1.</b> Composición atómica porcentual promedio de asfaltenos.	20
<b>Tabla 2.</b> Metodologías empleadas para determinar las mejores condiciones de reacciones de reducción sobre DBT.	32
<b>Tabla 3.</b> Estudio de condiciones de reaccion de reducción sobre DBT (Conversión a BF).	43
<b>Tabla 4.</b> Identificación de la composición química obtenida por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción del DBT con Ni <sub>2</sub> B.	44
<b>Tabla 5.</b> Composición química de fracciones aisladas de reacción de reducción de DBT – Exp1.	45
<b>Tabla 6.</b> Comparación (en cantidad de masa) de fracciones separadas de reacción reducción.	46
<b>Tabla 7.</b> Composición química de la fracción 1 (elución con n-pentano) aislada del blanco requerido para la reacción de reducción sobre el Fondo de vacío 2015 obtenida por CG-EM.	47
<b>Tabla 8.</b> Productos y cantidades relativas de la reacción de reducción de “Asfalteno fondo de vacío 2015”.	50
<b>Tabla 9.</b> Productos y cantidades relativas de la reacción de reducción del “Asfalateno Jazmín”.	51
<b>Tabla 10.</b> Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO de muestras asfálticas, agrupados por familia de compuestos	56
<b>Tabla 11.</b> Rendimientos de la oxidación RICO sobre patrones de hidrocarburos.	58

## LISTA DE ANEXOS

	Pág
<b>Anexo A.</b> Productos y cantidades relativas de la reacción de oxidación rico del asfalteno "Castilla".	68

## RESUMEN

**TITULO:** DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE ACOPLE “DESULFURIZACIÓN- OXIDACIÓN” DE ALGUNOS ASFALTENOS COLOMBIANOS\*

**Autor:** LUNA PARADA, Luz Karime\*\*

**Palabras claves:** Asfaltenos, Oxidación Rico, Desulfurización

### CONTENIDO:

Los problemas asociados a los crudos pesados son de gran impacto en la economía de todas las operaciones de la industria del petróleo, desde la exploración, pasando por la explotación, el transporte hasta la misma refinación, lo que demanda inversiones mucho más altas que para los crudos medios o livianos. Sin embargo, al disminuirse considerablemente el acceso a grandes cantidades de crudos livianos, las reservas de pesados han empezado a cobrar mayor importancia en los últimos años.

Las propiedades que caracterizan los crudos pesados son atribuidas en buena medida a los asfaltenos, a los cuales se les atribuyen problemas como obstrucción de tuberías y ductos que ocurren durante la extracción y procesamiento del crudo; envenenamiento y reducción de la actividad de los catalizadores de “hidrocraqueo”, mayor tendencia de formar coque, incremento de la viscosidad del crudo y tendencia de éstos a crear fases separadas, dificultando significativamente la producción y transporte del crudo.

Este trabajo desarrolló una metodología propia y reproducible que facilite el proceso analítico para la elucidación de parte de la estructuras de estas macromoléculas. Se abordó el tema considerando necesario la optimización de las condiciones de las reacciones de reducción empleando boruro de níquel como agente reductor en una mezcla de metanol/tetrahidrofurano como disolventes, así como la oxidación catalizada por iones rutenio (RICO). Se aplicó las condiciones obtenidas sobre moléculas modelos y se implementó sobre cuatro asfaltenos precipitados de tres crudos colombianos diferentes.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Vladimir V. Kouznetsov, *PhD, Dsc.*

## ABSTRACT

**TITLE:** DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR COUPLING "DESULFURIZATION-OXIDATION" OF SOME COLOMBIAN ASPHALTENES \*

**Author:** LUNA PARADA, Luz Karime\*\*

**Keywords:** Asphaltene, Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation, Desulfurization.

### CONTENT:

The problems associated with heavy crudes are of great impact on the economy of all operations of the petroleum industry from exploration, through operation, transport to the refinery itself, which requires much higher investment than for medium or light crude. However, significantly reduced access to large quantities of light crude, heavy stocks have begun to assume greater importance in recent years.

The properties that characterize heavy oils are attributed largely to the asphaltenes, to which are attributed to problems such as clogging of pipes and ducts that occur during the extraction and processing of crude poisoning and reduction of catalytic activity "hydrocracking", increased tendency to form coke, increase the oil viscosity and their tendency to create separate phases, significantly hindering the production and transport of crude oil.

This work developed a methodology that facilitates reproducible analytical process for the elucidation of the structures of these macromolecules. Addressed the issue necessary considering the optimization of the conditions of the reduction reactions using nickel boride as reducing agent in a mixture of methanol/tetrahydrofuran as solvent, so as ruthenium ions catalyzed oxidation (RICO). This methodology was applied on model molecules as dibenzothiophene (DBT) and implemented on four asphaltenes precipitated from three different Colombian crudes.

---

\* Work Degree

\*\*Universidad Industrial de Santander. Faculty of Sciences. Department of Chemistry. Directed by: Vladimir V. Kouznetsov, *PhD, Dsc.*

## INTRODUCCIÓN

El petróleo ha sido la materia prima energética más importante en la historia de la humanidad, aportando el mayor porcentaje de la energía que consume el Mundo. Este recurso no renovable se emplea para la obtención desde combustible, pasando por materias primas para la industria, hasta el pavimento que recubre las carreteras.

Dentro de los inconvenientes más acentuados que en los últimos años ha tenido que enfrentar el desarrollo de la industria petrolera, se encuentra el de obtener productos valiosos energéticamente sin acrecentar la cantidad de emisiones de sustancias peligrosas al ambiente durante los procesos de refinación de crudos que contienen elevadas cantidades de azufre y metales; esta clase de crudos se denominan crudos pesados, crudos que producen un porcentaje menor de destilados que puedan ser empleados por el hombre,<sup>1</sup> y de los que más reservas se tienen en la actualidad en América Latina.

Los problemas asociados a los crudos pesados son de gran impacto en la economía de todas las operaciones de la industria del petróleo, desde la exploración, pasando por la explotación, el transporte hasta la misma refinación, lo que demanda inversiones mucho más altas que para los crudos medios o livianos. Sin embargo, al disminuirse considerablemente el acceso a grandes cantidades de crudos livianos, las reservas de pesados han empezado a cobrar mayor importancia en los últimos años.

Las propiedades que caracterizan los crudos pesados son atribuidas en buena medida a los asfaltenos, a los cuales se les atribuyen problemas como obstrucción

---

<sup>1</sup> Speight J.; "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker, Inc. New York., 1999, pp. 412.

de tuberías y ductos que ocurren durante la extracción y procesamiento del crudo; envenenamiento y reducción de la actividad de los catalizadores de “hidrocraqueo”, mayor tendencia de formar coque, incremento de la viscosidad del crudo y tendencia de éstos a crear fases separadas, dificultando significativamente la producción y transporte del crudo.<sup>2</sup>

A pesar del impacto de los asfaltenos en muchas esferas económicas importantes, algunas de sus propiedades y dificultades fundamentales han resultado sin resolver, entre ellas, la elucidación de la estructura molecular ha sido uno de los problemas más costosos y cuestionados teniendo en cuenta que cada tipo de crudo genera un tipo de asfalteno diferente.<sup>3,4</sup>

Dentro de las diversas estrategias con las que actualmente se cuenta para entender parcialmente el complejo arreglo estructural de los asfaltenos, se encuentra la metodología de oxidación catalizada por iones rutenio, reacción RICO, metodología aplicada al estudio de asfaltenos desde los años ochenta que ha ayudado a entender la distribución estructural de las muestras asfálticas de algunos países, donde se destaca Canadá.

Aun cuando la caracterización estructural de los asfaltenos se lleva a cabo más frecuentemente por reacciones RICO, el empleo de las reacciones de reducción se muestra atractivo debido a la fragmentación directa de las macromoléculas, lo que conlleva al aislamiento de sus núcleos aromáticos, de menor peso molecular y, por lo tanto, a mayores posibilidades de caracterización.

---

<sup>2</sup> Bragado, G., Guzmán, E., Yacamán, M.; “Preliminary studies of Asphaltene Aggregates by low Vacuum Scanning Electron Microscopy”. *Petr. Sci. Tech.*, **2001**, 19, 45-53.

<sup>3</sup> Mullins, C., Groenzin, H.; “Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources”. *Energy and Fuels*, **2000**, 14, 677-684.

<sup>4</sup> Trujillo, J., Magadán, J., Cruz, I.; “Molecular Characterization of *p*-Alkyl Phenol-*n*-Heptane Interactions and Their Implication as Asphaltene Dispersants”. *Energy and Fuels*, **2007**, 21, 1127-1132.

El estudio de las estructuras de los asfaltenos Colombianos, orientado, en general, a la reducción en el tamaño o fragmentación de estas moléculas complejas no tiene precedente en Colombia y en consecuencia los problemas de los crudos pesados ya sea en floculación, precipitación y/o agregación han venido siendo abordados desconociendo la caracterización estructural y molecular de éstos.

Este trabajo desarrolló una metodología propia y reproducible que facilite el proceso analítico para la elucidación de parte de la estructuras de estas macromoléculas. Se abordó el tema considerando necesario la optimización de las condiciones de las reacciones de reducción y oxidación (RICO), así como la aplicación de las condiciones obtenidas sobre moléculas modelos y su posterior implementación sobre cuatro asfaltenos precipitados de tres crudos colombianos diferentes.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 ASFALTENOS

#### 2.1.1 Definición técnica de asfalto

A pesar de que la definición de asfalto ha tomado numerosos criterios como base, se ha llegado a un consenso de definirlo operacionalmente como la fracción del petróleo que es soluble en benceno o tolueno e insoluble en n-heptano (*n*-C<sub>7</sub>).<sup>5,6,7,8</sup>

Los asfaltos, usualmente los componentes de mayor peso molecular del petróleo crudo, son sólidos amorfos oscuros que están coloidalmente dispersos en la porción aceitosa del crudo.<sup>9</sup> Cuando éstos son separados del crudo por precipitación con disolventes, método aceptado hoy en día para la separación de este material, toman una coloración marrón oscura.<sup>10</sup>

#### 2.1.2 Propiedades de los asfaltos

Los asfaltos están constituidos principalmente por núcleos de anillos poliaromáticos con átomos de hidrógeno sustituidos por cadenas alquílicas y

---

<sup>5</sup> Grolier, J., Rogalski, M., Stachowiak, C., Viguié, J-R.; "Effect of *n*-Alkanes on Asphaltene Structuring in Petroleum Oils". *Langmuir*, **2005**, 21, 4824-4829.

<sup>6</sup> Groenzin H., Mullins O.; "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy and Fuels*. **2000**, 14, 3, pp. 677-684.

<sup>7</sup> Heinemann J.; "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils" Marcel Dekker, INC, New York, **1994**, pp. 22-39.

<sup>8</sup> Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R.; "Investigation of Asphaltene Association with Vapour Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 8, pp. 2916-2924.

<sup>9</sup> Ancheyta J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquin, G., Garcia, J., Tenorio, E.; Torres, A.; "Extraction and characterization of Asphaltenes from Different Crude Oil and Solvents". *Energy and Fuels*, **2002**, 16, pp. 1121-1127.

<sup>10</sup> Strausz, O., Mojelsky, T., Faraji, F., Lown, E.; "Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications". *Energy and Fuels*, **1999**, 13, 207-227.

cicloalquílicas. Estos núcleos están ligados entre sí mediante grupos metilénicos o enlaces C-S-C.<sup>11</sup>

Estudios han mostrado que la relación atómica C/H de los asfaltenos está por el orden de 1 : 1,2; así mismo, que poseen una cantidad considerable de heteroátomos: nitrógeno (0.5% a 3.3%), oxígeno (0.3% a 4.9%), azufre (0.3% a 10.3%) (Tabla 1) y metales como Ni, V, Mn, Fe y Mg, entre otros.<sup>12</sup> De igual manera, que aproximadamente el 40% del carbono presente es aromático.<sup>13</sup>

**Tabla 1.** Composición atómica porcentual promedio de asfaltenos.

Elemento	Porcentaje (%)
C	80 - 83
H	7 - 8
N	0,5 - 3,3
O	0,3 - 4,9
S	0,3 - 10,3

A pesar de los trabajos y esfuerzos realizados para determinar las estructuras promedios de los asfaltenos del crudo, hasta el momento sólo se sabe que estas mezclas complejas deben contener varias moléculas de 4 a 10 anillos heteroaromáticos, esqueletos moleculares unidos por puentes sulfuro entre sí. La complejidad de este problema se refleja en que cada tipo del petróleo tiene su “propia” fracción de los asfaltenos, cuyas estructuras difieren mucho según la naturaleza del crudo y tipo de análisis.

### 2.1.3 Modelos estructurales de asfaltenos

La precipitación de asfaltenos con *n*-alcanos genera una amplia distribución de estructuras moleculares que pueden variar significativamente de un petróleo crudo a otro, y estas diferencias pueden ser explicadas por cambios en el peso

<sup>11</sup> Speight J. G.; “The Chemistry and Technology of Petroleum” Marcel Dekker, New York, **1980**, pp. 456.

<sup>12</sup> Altgelt K. H., Boduszynski M. M.; “Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fraction” Marcel Dekker, Inc, **1994**, pp. 485.

<sup>13</sup> Speight J.; “The Chemistry and Technology of Petroleum”. Marcel Dekker, Inc. New York, **1999**, pp. 412.

molecular y aromaticidad. Una implicación importante para asfaltenos con pesos moleculares pequeños (750 g/mol) es la heterogeneidad molecular muy significativa que presentan.

Para estructuras idealizadas de pesos moleculares grandes, se pueden incluir una gran variedad de grupos funcionales en una sola molécula tales como porfirina metálica, tiofeno, azufre, pirrol, piridina, varias cadenas alquílicas, variedad de anillos aromáticos, etc. Sin embargo, los asfaltenos con pequeños pesos moleculares imposibilitan acoplamiento covalente de tan elevado número de especies. Por tanto, la variedad de moléculas de asfalteno es muy grande, algunas con nitrógeno, otras con azufre, algunas con grandes sistemas de anillos y otras con pequeños sistemas de anillos.<sup>14</sup>

No obstante los modelos estructurales propuestos para el asfalteno, la complejidad de la molécula hace que su estructura molecular sea la menos definida. Hoy en día existen dos modelos en la literatura para las estructuras de los asfaltenos: el modelo continental y el modelo archipiélago.<sup>15,16</sup> En la figura 1A y figura 1B se presentan sus esquemas. En el modelo “continental” el asfalteno tiene la forma de una molécula aromática condensada. Está compuesto de uno o dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) que pueden ser sustituidos por alguna cadena alquílica. En este modelo, se propone que la atracción entre moléculas de asfalteno se favorece por interacciones poliaromáticas y está

---

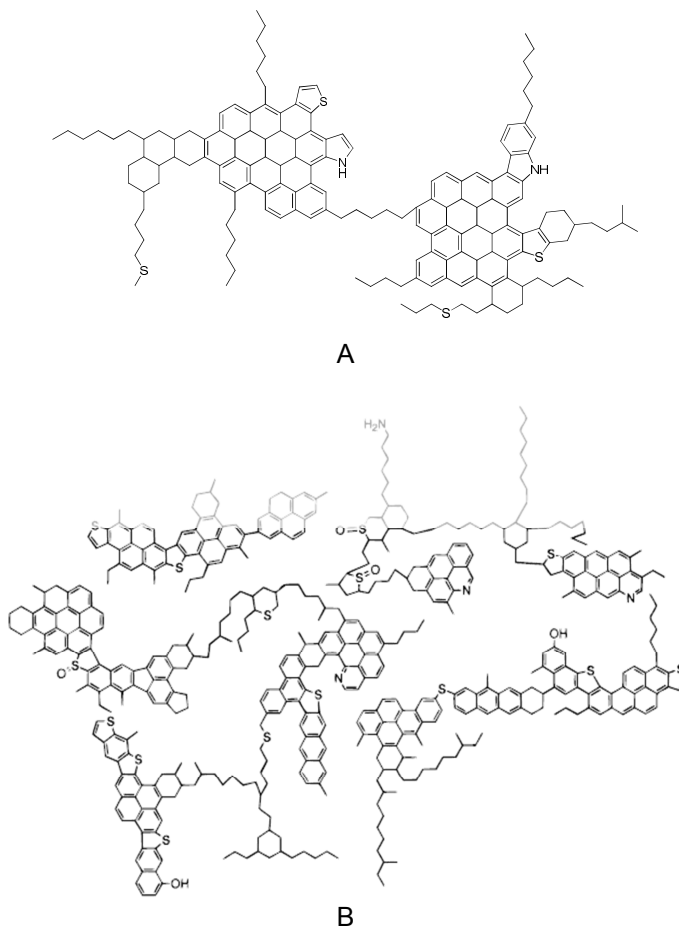
<sup>14</sup> Borton II, D., Pinkston, D., Hurt, M., Tan, X., Azyat, K., Scherer, A., Tykwinski, R., Gray, M., Qian, K., Kenttâmaa, H.; “Molecular Structures of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectrometry” *Energy and Fuels*, **2010**, 24 (10), pp. 5548–5559.

<sup>15</sup> Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.; “Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two venezuelan oils”. *Organic Geochemistry*, **2006**, 37, pp. 291-303.

<sup>16</sup> Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.; “A new low interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures”. *Applied Geochemistry*, **2006**, 21, pp. 833-838.

limitada por repulsiones estéricas entre cadenas alifáticas que rodean el corazón aromático.<sup>17,18</sup>

Por otro lado, el modelo “archipiélago” representa el asfalteno por medio de varios sistemas de pequeños anillos fusionados que están interconectados por cadenas alquilo y puentes tioeter. A pesar de que las interacciones anillo-anillo no son favorecidas debido a consideraciones estéricas se cree que la agregación de asfaltenos del tipo “archipiélago” se produce por puente de hidrogeno.<sup>19,20</sup>



**Figura 1.** Fragmentos de modelos estructurales de asfaltenos.

<sup>17</sup> Schneider, M., Andrews, B., Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.; “Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy”. *Energy and Fuels*, **2007**, 21, pp. 2875–2882

<sup>18</sup> Mullins, O.; “The Modified Yen Model”. *Energy and Fuels*, **2010**, 24 (4), pp. 2179–2207

<sup>19</sup> Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G.; “Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleum”. Springer, **2007**, pp. 54–58.

<sup>20</sup> Sabbah, H., Morrow, A., Pomerantz, A., Zare, R.; “Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes”. *Energy and Fuels*, **2011**, 25 (4), pp 1597–1604.

## 2.1.4 Estudios estructurales

Los estudios sistemáticos enfocados en conocer la composición de los asfaltenos han seguido en particular dos diferentes tendencias: una de ellas implica los estudios instrumentales no destructivos utilizando técnicas como la difracción de rayos X, la resonancia magnética nuclear, la absorción óptica, la espectroscopia molecular de fluorescencia, mientras que la otra gran opción incluye la degradación química de los asfaltenos a través de procesos oxidativos,<sup>21</sup> reductivos o térmicos.<sup>22</sup>

### 2.1.4.1 Reacción de oxidación catalizada por iones rutenio (RICO)

Una de las metodologías degradativas usadas para ayudar a elucidar las estructuras moleculares de los asfaltenos es la oxidación catalizada por iones rutenio denominada RICO, que ha sido empleada con éxito en este campo desde 1985. Este método permite la oxidación selectiva de carbonos aromáticos hasta dióxido de carbono en altos rendimientos, mientras los carbonos alifáticos son liberados esencialmente sin modificación química. Los átomos de carbono aromáticos son convertidos en los respectivos derivados carboxílicos.<sup>23</sup> Las reacciones típicas que tienen lugar en la metodología RICO sobre asfaltenos se presentan en el esquema 1.

Este método, que no daña la integridad estructural de las unidades alifáticas y nafténicas, ha demostrado su uso potencial para estimar la concentración y la distribución de los grupos alquilo unidos a los centros aromáticos, aportando

---

<sup>21</sup> Artok L., Murata S., Nomura M., Satoh T.; "Reexamination of the RICO Method". *Energy and Fuels*, **1998**, 12, pp. 391-398.

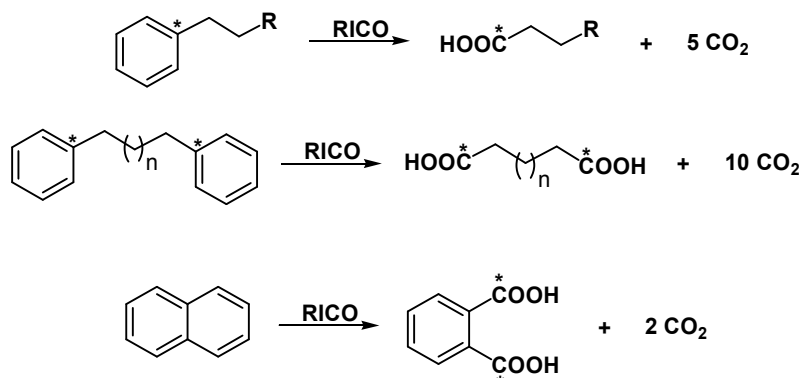
<sup>22</sup> Payzant J. D., Lown E. M., Strausz O. P.; "Structural Units of Athabasca Asphaltene: The Aromatics with a Linear Carbon Framework". *Energy and Fuels*, **1991**, 5, pp. 445 - 453.

<sup>23</sup> Murata S., U-esaka K., Ino-uE H., Nomura M.; "Studies on Aliphatic Portion of Coal Organic Materials Based on Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation". *Energy and Fuels*, **1994**, 8. pp. 1379-1383.

información sobre la funcionalidad y entidades aromáticas entre la estructura asfáltica.

Comunmente, la reacción RICO requiere del uso de cloruro de rutenio como la fuente de iones  $\text{Ru}^{3+}$ . Sin embargo, bajo estas condiciones el rutenio no tiene la capacidad oxidativa para degradar los asfalenos. Para activar el haluro de rutenio se le hace reaccionar con el metaperiodato de sodio  $\text{NaIO}_4$ , un agente oxidante fuerte que lleva a los iones rutenio hasta su estado máximo de oxidación produciendo el tetróxido de rutenio (Esquema 2).<sup>24</sup>

**Esquema 1.** Productos comunes en la reacción RICO, de varios compuestos arílicos.



\*C: Carbonos pertenecientes al anillo bencénico.

**Esquema 2.** Transformación del sistema oxidativo  $\text{RuCl}_3 - \text{NaIO}_4$ .



Este proceso de generación de especies capaces de exhibir propiedades oxidantes fuertes como el  $\text{Ru}^{8+}$  necesita de un medio de reacción adecuado para producirse. Debe recordarse que además de los dos compuestos inorgánicos

<sup>24</sup> Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D. D., Lown E. M., Montgomery Z. S., Strausz O. P.; "Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes". *Energy and Fuels*, **1992**, 6. pp. 83-96.

descritos anteriormente, la reacción RICO involucra la presencia de la muestra orgánica a oxidar. Por tanto, la selección de un disolvente apropiado para la naturaleza de ambas muestras resulta vital en el proceso. Habitualmente se usan mezclas entre agua, acetonitrilo y diclorometano para ofrecer una solubilidad adecuada a las muestras. Oxidaciones RICO desarrolladas sobre muestras de carbón han necesitado variar tanto la proporción típica entre los disolventes como el halometano usado.<sup>25</sup>

Los productos obtenidos tras esta forma de oxidación corresponden, como se mencionó antes, a ácidos carboxílicos; el análisis de estos productos degradativos permite estudiar y conocer los rasgos del asfalteno del cual derivan. Sin embargo, los expertos en trabajos degradativos mediante este método coinciden en señalar dos problemas generales: uno es la dificultad para la recuperación y el análisis cuantitativo tanto de los ácidos carboxílicos solubles en agua como de los que presentan alta volatilidad (ácido acético, ácido propiónico o ácido succínico) y la segunda dificultad está relacionada con los pobres balances de masa.

Tratando de dar solución a estos inconvenientes se han propuesto métodos de dilución isotópica y el uso de cromatografía iónica para el análisis de los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. De forma alterna se han usado esterificaciones empleando alcoholes pesados, (alcohol fenacílico, octanol y octadecanol).<sup>26,27</sup> Para contrarrestar la volatilidad de los ácidos, éstos son convertidos en sus sales sódicas previamente antes de la formación del respectivo éster. La catálisis de estas derivatizaciones es llevada a cabo por ácidos de Lewis como el tribromuro de boro ( $\text{BBr}_3$ ) o el trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ).

---

<sup>25</sup> Murata S., Tani Y., Hiro M., Kiden K., Artok L., Nomura M., Miyake M.; "Structural Analysis of Coal Through RICO Reaction: Detailed Analysis of Heavy Fractions". *Fuels*, **2001**, 80, pp. 2099-2109.

<sup>26</sup> Stock M. L., Wang S. H.; "Aliphatic Structural Elements of a Pocahontas No. 3 Coal". *Energy and Fuels*, **1989**, 3, pp. 533-535.

<sup>27</sup> Mojelsky T. W., Ignasiak T. M., Frakman Z., Melntre D. D., Lown E. M., Montgomery D., Strausz O. P.; "Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes". *Energy and Fuels*, **1992**, 6, pp. 83-96.

Los procesos de derivatización como la metilación catalizada por el  $\text{BF}_3$  ha mostrado ser efectiva cuando los sustratos son ácidos carboxílicos alifáticos. No obstante, los intentos por favorecer el proceso de formación de los ácidos bencenpolicarboxílicos bajo este sistema de catálisis indican que no es la opción más efectiva. A pesar de esto es posible metilar este tipo de ácidos tratándolos con el diazometano.

La derivatización de los ácidos a ésteres abre una posibilidad grande de poder examinar los productos mediante técnicas instrumentales tales como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Previo a este análisis, se emplea tradicionalmente la técnica de cromatografía en columna para separar en diferentes fracciones los ésteres en base a la cantidad de átomos de carbono y la cantidad de funciones ácidas derivatizadas.

#### 2.1.4.2 Reacción de reducción

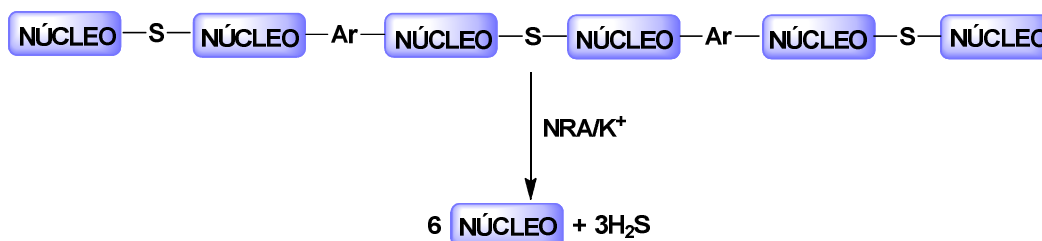
Las reacciones de reducción en los asfaltenos buscan romper los enlaces C-S-C. De las reacciones de reducción, la NRA o “anión radical de naftaleno” es considerada la más efectiva al momento de escindir dichos enlaces logrando reducir el tamaño de estas moléculas complejas. Sin embargo, el empleo de radicales no parece factible a la hora de escalar la reacción pues no se puede garantizar la formación del anión radical naftalénico en cantidades significativas.<sup>28</sup> Los segmentos también pueden estar separados por enlaces covalentes C-O-C(O)-, los cuales son sensibles a la reacción NRA. Con este proceso se remueve cerca del 46% del azufre (Figura 2).<sup>29,30</sup>

---

<sup>28</sup> Strausz O.P., Lown E.M.; “The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils”. Alberta Energy Research Institute, Alberta, **1992**, Capítulo 14.

<sup>29</sup> Shedid S.A.; “A novel technique of asphaltene deposition treatment using ultrasonic irradiation”. *Petr. Sci. Tech.*, **2002**, 20, pp.1097-1118.

<sup>30</sup> Ignasiak T., Kemp-Jones A.V., Strausz O.P.; “The molecular structure of Atabasca asphaltene. Cleavage of the carbon-sulfur bonds by Radical Ion Electron Transfer Reactions”. *J. Org. Chem.*, **1977**, 2, pp. 312-320.



**Figura 2.** Liberación de los núcleos de los asfaltenos mediante la reacción NRA.

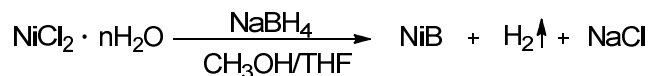
Así mismo, se han reportado las reducciones de enlaces C-S-C con hidruros mixtos,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  y otros sistemas generados *in situ*. También se han utilizado los siguientes agentes reductores: níquel-Raney, hidruros de estaño, aleaciones de aluminio y níquel, hidruros de sodio, derivados de metales de transición e incluso reactivos de Grignard.<sup>31,32</sup> Aunque puedan ser muchos los agentes reductores que se conozcan en química orgánica para escindir los enlaces C-S, debido a la dificultad para generarlos, para mantenerlos e incluso para manipularlos, en realidad son pocos los que se pueden llegar a emplear efectivamente en la reducción de los asfaltenos de cada crudo pesado del petróleo.

EL boruro de níquel (II),  $\text{NiB}$ , se puede preparar *in situ* a partir de la reacción entre el  $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{NaBH}_4$  en  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ . Así resulta más favorable que prepararlo, aislarlo y almacenarlo, pues el oxígeno y la humedad son sus principales enemigos. Se cree que se restringe a la escisión del enlace C-S, removiendo el azufre como  $\text{H}_2\text{S}/\text{NiS}$ , entonces la reacción de formación se puede escribir como en el esquema 3.

<sup>31</sup> Back T.G., Yang K., Krouse H.R.; "Desulfurization of benzo- and dibenzothiophenes with nickel boride". *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, pp.1986-1990.

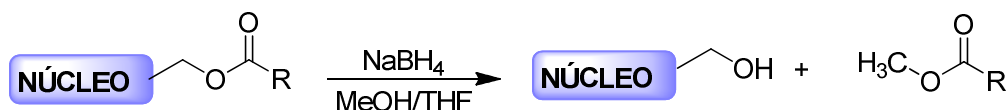
<sup>32</sup> Krug R.C., Tocker S.; "The reduction of organic compounds of sulfur by metals in liquid ammonia". *J. Org. Chem.*, **1955**, 20, pp. 1-8.

**Esquema 3.** Generación *in situ* del “NiB”.



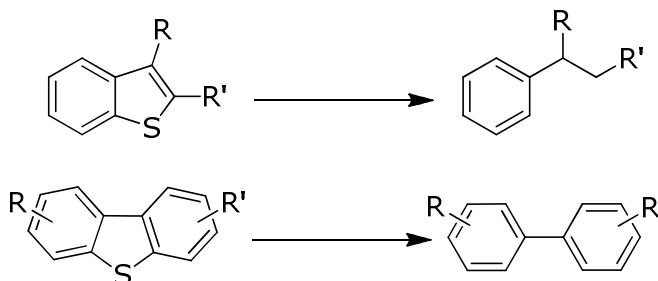
A diferencia del reactivo radicalario de la reacción NRA, el NiB no reduce enlaces éster alcanóicos y por lo tanto, al no producir grupos OH, no afecta sustancialmente los enlaces de hidrógeno existentes. Sin embargo, un reflujo extenso en metanol puede causar transesterificación (Esquema 4).

**Esquema 4.** Transesterificación en los asfaltenos.



La desulfurización también se puede llevar a cabo con el boruro de cobalto (II) - CoB preparado *in situ* a partir de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaBH}_4$ . Al igual que con el NiB, la desulfurización es regioselectiva (Esquema 5).<sup>33</sup>

**Esquema 5.** Desulfurización regioselectiva de compuestos azufrados con los boruros NiB o CoB.



<sup>33</sup> Back T.G., Baron D.L., Yang K.; “Desulfurization with nickel and cobalt boride: Scope, selectivity, stereochemistry and deuterium-labeling studies”. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, pp. 2407-2413.

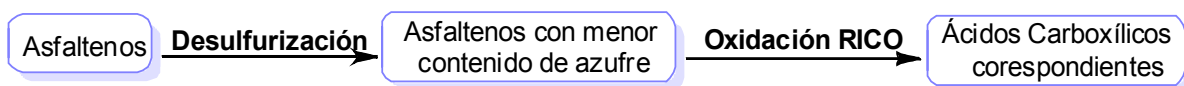
En Colombia los problemas de los crudos pesados causados por la presencia de asfaltenos ya sea en floculación, precipitación y/o agregación han venido siendo abordados desconociendo la caracterización estructural y molecular de éstos. Determinar la conformación molecular permite el estudio de la estabilidad de los agregados formados entre resinas y asfaltenos.

Basados en el análisis de la literatura científica en cuanto al desarrollo de metodologías que permitan la elucidación estructural de fracciones asfálticas de crudos pesados, se plantea la siguiente hipótesis de trabajo:

Es posible diseñar y desarrollar una metodología de acople “desulfurización-oxidación” de algunos asfaltenos colombianos por medio de reacciones selectivas destructivas, usando el sistema reductivo  $\text{NaBH}_4\text{-NiCl}_2$  y el sistema oxidativo  $\text{RuCl}_3\text{-NaIO}_4$  que permitan empezar un estudio de las posibles estructuras moleculares promedios de crudos pesados en Colombia.

A la combinación de estas dos técnicas que facilitan el proceso analítico para la elucidación de parte de la estructura de estas macromoléculas, se le da mayor importancia pues resulta en la implementación del proceso RICO sobre los asfaltenos previamente sometidos al proceso de desulfurización, esto es, se observa el comportamiento que presentan estas estructuras con menos contenido de azufre en los procesos de oxidación con iones rutenio (RICO), lo que permite comparar tiempos de reacción, porcentajes de transformación y versatilidad del método acoplado con respecto a los procedimientos individuales (esquema 6).

**Esquema 6.** Secuencia de reacciones aplicables a los asfaltenos: Desulfurización seguida del proceso RICO.



Así se busca optimizar las condiciones de reacción de los diferentes procesos degradativos de los asfaltenos (reacción de reducción y reacción de oxidación), aplicar las condiciones obtenidas sobre una molécula modelo para establecer un protocolo propio de reacción y finalmente realizar la degradación sobre algunas muestras asfaltenica provenientes de crudos colombianos

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

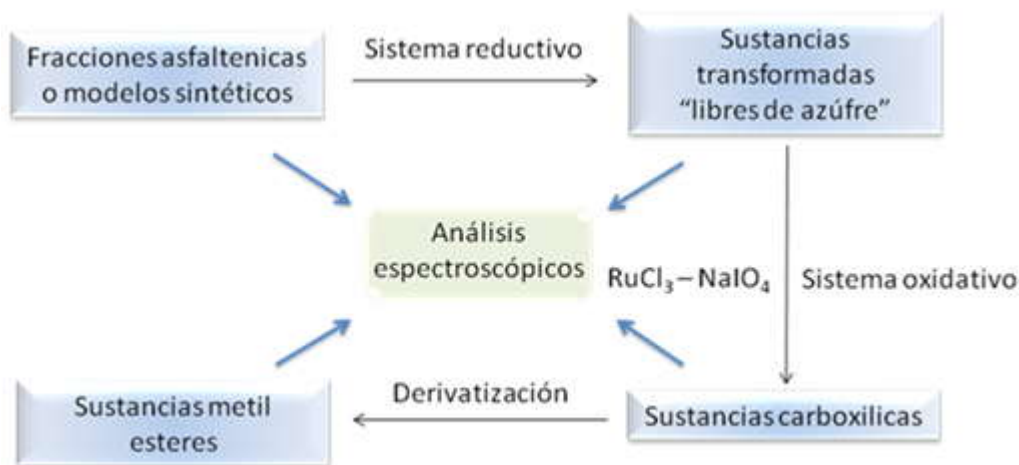
#### 3.1 SELECCIÓN DE ASFALTENOS

Se seleccionaron 3 crudos colombianos característicos, de los cuales se extrajeron los asfaltenos según la norma ASTM D-3279 en el cual se utiliza n-heptano como solvente precipitante. Los asfaltenos bajo estudio fueron: Asfalto Castilla, Asfalto Jazmin, Asfalto Fondo de Vacío 2015 y Asfalto 2015, obtenidos en las plantas piloto del ICP.<sup>34</sup>

#### 3.2 METODOLOGÍA DE ACOPLE DESULFURIZACIÓN-OXIDACIÓN

La metodología general del presente trabajo se da en un esquema conceptual en donde se perciben los objetivos y alcances del presente trabajo (esquema 7).

**Esquema 7.** Metodología general de acople “desulfurización-oxidación”.



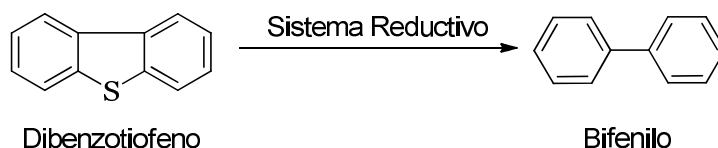
<sup>34</sup> ASTM INTERNATIONAL. “Standard Test Method for n-Heptane Insolubles”. Designation: ASTM D-3279.

Para abordar el problema de desarrollar una metodología de degradación química de asfaltenos que permitan el inicio del estudio de la estructura promedio de los asfaltenos, nuestro laboratorio optó en primer lugar por el proceso de desulfuración química (reacciones de reducción química), ya que parece más lógico “liberar” los átomos de azufre presentes en los asfaltenos. Aunque esta reacción no permite realizar la degradación completa de la muestra, puede eliminar selectivamente el azufre dejando “asfaltano modificado librado del azufre”

### 3.2.1 Estudio de las condiciones de reducción sobre dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo

Con el fin de encontrar el mejor sistema reductivo que se pueda implementar sobre los asfaltenos, se sometió a la molécula modelo (dibenzotiofeno - DBT) a diferentes condiciones de reducción. Se realizaron cinco experimentos que conlleven a la eliminación de manera total o parcial el azufre (Esquema 8, Tabla 2).

**Esquema 8.** Reducción de dibenzotiofeno (DBT, molécula modelo).



**Tabla 2.** Metodologías empleadas para determinar las mejores condiciones de reacciones de reducción sobre DBT.

Ensayo	Condiciones
Exp. 1	NiCl <sub>2</sub> , NaBH <sub>4</sub> , THF, CH <sub>3</sub> OH
Exp. 2	H <sub>2</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> OH
Exp. 3	NaBH <sub>4</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> OH
Exp. 4	NaBH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH
Exp. 5	NiCl <sub>2</sub> , NaBH <sub>4</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH

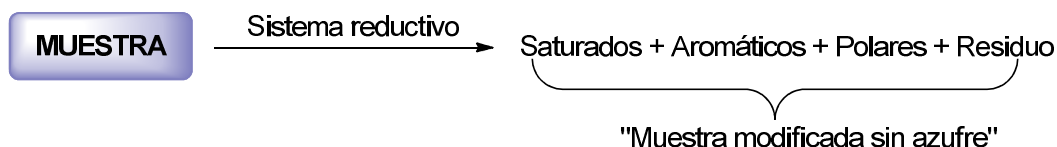
Una vez encontrada la metodología que arrojaba los mejores resultados (ver tabla 3), la cual consistió en generar el NiB *in situ* a partir de NiCl<sub>2</sub> y NaBH<sub>4</sub>, en una mezcla metanol/tetrahidrofurano, para obtener el bifenilo, una molécula libre de azufre, producto de reducción del dibenzotiofeno (modelo), se procedió a implementarla para la respectiva desulfurización de las muestras asfaltenicas en estudio.

### 3.2.2 Metodología de reducción de asfaltenos

Para la aplicación del sistema reductivo a asfaltenos se emplearon dos metodologías: la primera empleando condiciones de reacción estándar para la generación *in situ* del boruro de níquel como agente reductor (obtenidas para la molécula modelo); la segunda, una metodología modificada empleando ultrasonido como asistencia para la solubilización de las muestras en la mezcla de solventes.

El esquema 9 presenta el diseño general de las metodologías empleadas para la desulfurización de las diferentes muestras asfaltenicas.

**Esquema 9.** Metodología general de reducción de asfaltenos.



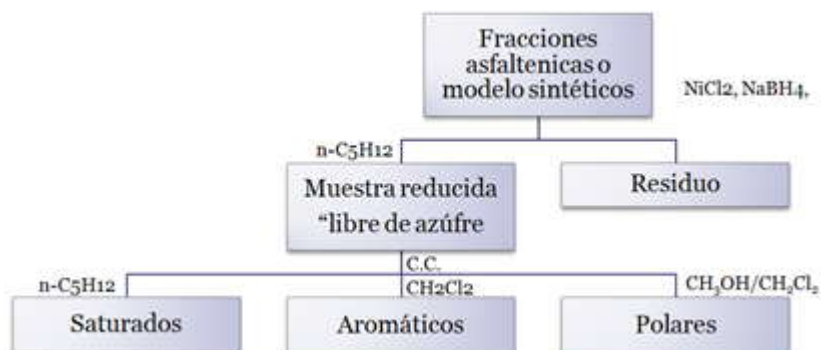
#### 3.2.2.1 Metodología de reducción convencional

En un balón de dos bocas de 100 mL se agregaron 30 mL de metanol anhidro y 20 mL de diclorometano anhidro. Con agitación proporcionada por una barra magnética se adicionaron 0.30 g de asfalteno y se mezclaron durante 15 minutos.

Se agregaron 1.50 g de cloruro de níquel (II) hexahidratado y luego de 5 minutos se inició con la adición de 3.10 g por porciones de  $\text{NaBH}_4$ . Tras la adición de cada porción de borohidruro se produjo desprendimiento de gases de la masa de reacción. Cada vez que los gases cesaron se adicionó una nueva porción de borohidruro. La masa de reacción se dejó a reflujo durante 12 horas, tiempo después del cual se dejó enfriar y se filtró lentamente. El sólido remanente en el balón se lavó con diclorometano y se continuó filtrando hasta que ya no quedó residuo en el balón. Se adicionaron 50 mL de pentano a la disolución orgánica y se dejó en reposo a  $0^\circ\text{C}$  durante 2 horas, el sólido precipitado (muestra sin reaccionar remanente) se filtró y la disolución remanente se concentró hasta sequedad.

El producto sólido obtenido se separó a través de cromatografía en columna en tres fracciones (saturados, aromáticos y polares) usando como soporte sólido gel de sílice 60 (0.063-0.200 mm) y como eluyente un gradiente de polaridad (pentano, diclorometano y mezcla 4:1 metanol-diclorometano).

**Esquema 10.** Metodología de reducción convencional.

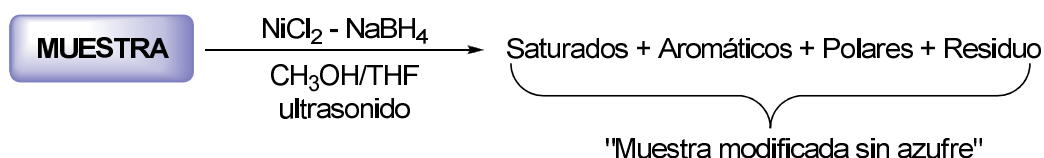


### 3.2.2.2 Metodología de reducción modificada

Buscando mejorar la solubilidad de las muestras en la mezcla de solventes del sistema reductivo empleado, se realizaron modificaciones en el protocolo anterior

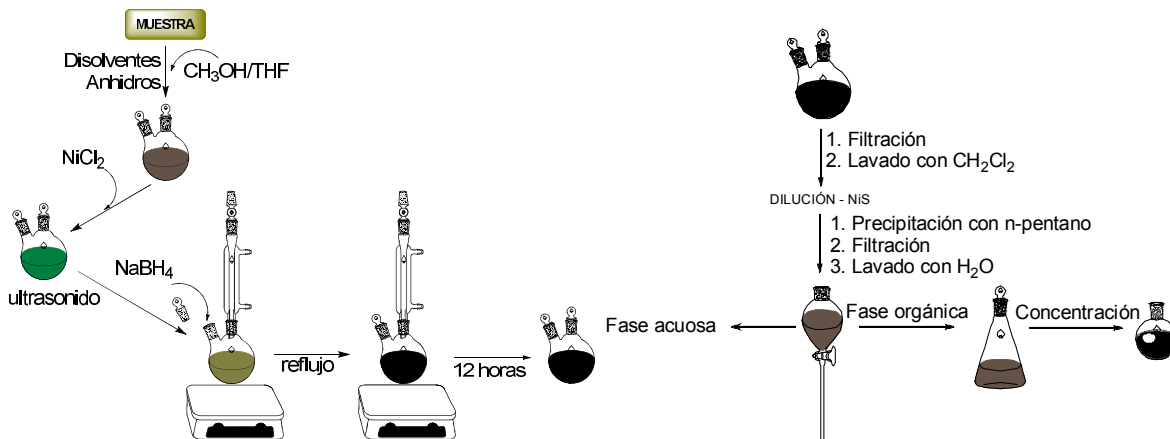
que consistieron en uso de los disolventes de naturaleza diferente y la aplicación de condiciones de sonoquímica a través de la asistencia de ultrasonido en la generación *in situ* del catalizador (esquema 11).

**Esquema 11.** Metodología de reducción de asfalteno modificada.



El proceso de desulfuración química (metodología 3.2.2.2) el cual permite realizar la reacción de reducción, fue aplicado a las muestras: Asfalteno Castilla, Asfalteno Fondo de vacío 2015, Asfalteno Jazmín y Asfalteno 2015. La figura 3 muestra el desarrollo de la reacción para obtener las muestras que finalmente son analizadas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

**Figura 3.** Desarrollo de la reacción según la metodología 3.2.2.2.

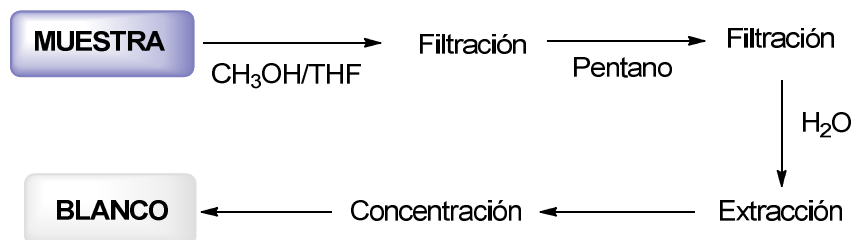


Como paso determinante del estudio comparativo de la naturaleza química de los asfaltenos se realizó la preparación de los blancos de las muestras asfaltenicas.

### 3.2.2.3 Preparación de muestras de los asfaltenos como blancos de reducción para los análisis

La obtención de los blancos del proceso de reducción se realizó el esquema 12.

**Esquema 12.** Preparación de muestras de asfaltenos como blancos para los análisis.



0.30 g de las diferentes muestras se disolvieron en 50 mL de disolución metanol/tetrahidrofurano asistido por ultrasonido y se dejó en agitación por 30 minutos. Se filtró y se lavó la disolución en un embudo de decantación con agua (3 X 50 mL). La fase orgánica se depositó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se filtró y se concentró hasta sequedad. Se obtuvo un sólido negro, el cual es el blanco para los análisis de los asfaltenos respectivos reducidos.

### 3.2.3 Metodología de Oxidación a través de iones Rutenio (RICO)

Se presenta el esquema general de la metodología de oxidación a través de iones rutenio (esquema 13).

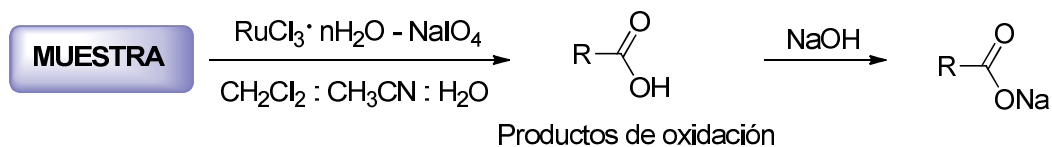
En una primera etapa se evaluó la metodología convencional reportada por algunos autores a la que se le denomina metodología convencional sobre el Astaleno Castilla.

**Esquema 13.** Metodología de oxidación RICO.



### 3.2.3.1 Oxidación a través de iones Rutenio. Metodología convencional

**Esquema 14.** Metodología de Oxidación-RICO- convencional.

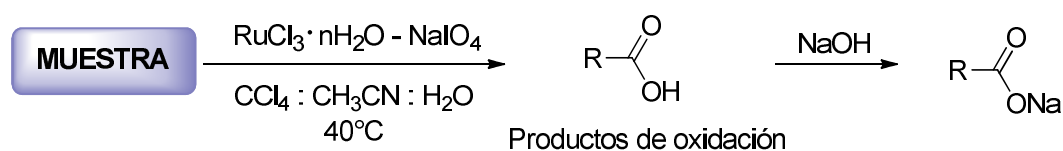


En un balón se adicionaron 0.50 g de muestra, 6.0 g de metaperyodato de sodio (relación 1:12) y 50 mg de cloruro de rutenio hidratado (proporción 1:0.1). A continuación se adicionaron 24 mL de diclorometano, 24 mL de acetonitrilo y 40 mL de agua. La mezcla se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. Al finalizar la reacción se adicionaron gotas de solución acuosa saturada de NaOH hasta que el pH de la masa de reacción alcanzó un valor entre 9-10 para asegurar que todos los productos de oxidación (ácidos carboxílicos) fueran convertidos en sus respectivas sales. La solución se filtró por gravedad y el filtrado se concentró por rotoevaporación para obtener finalmente la masa total de sales sódicas.

### 3.2.3.2 Oxidación a través de iones Rutenio. Metodología modificada

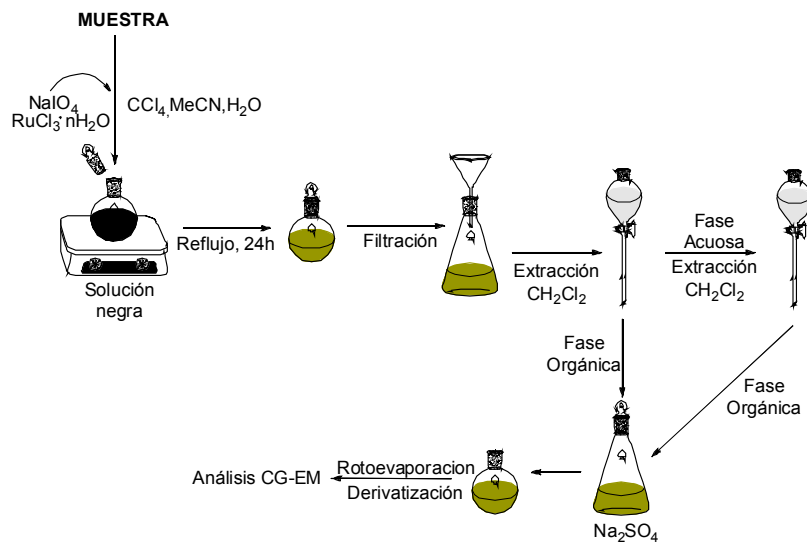
Los cambios principales en el protocolo convencional son la utilización del  $\text{CCl}_4$  en vez de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y el aumento en la temperatura de reacción (esquema 15) lo que permite mejorar la eficiencia del proceso de oxidación.

**Esquema 15.** Metodología de Oxidación-RICO- modificada.



La figura 4 muestra el desarrollo de la reacción para obtener las muestras que finalmente son analizadas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

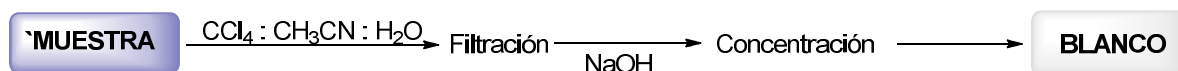
**Figura 4.** Desarrollo de la reacción RICO.



### 3.2.3.3 Preparación de muestras de los asfaltenos como blancos de RICO para los análisis.

La obtención de los blancos del proceso RICO se realizó según el esquema 16. El seguimiento de esta metodología permitió preparar los blancos de los asfaltenos para los respectivos análisis.

**Esquema 16.** Preparación de muestras de asfaltenos como blancos para los análisis.



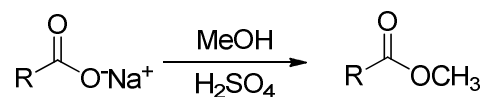
0.30 g de muestras se disolvieron en 50 mL de disolución tetracloruro de carbono/acetoneitrilo/agua y se dejó en agitación por 30 minutos. La mezcla se agitó a reflujo por 24 horas. La solución se filtró por gravedad y el filtrado se concentró por rotoevaporación para obtener finalmente la masa total de reacción y se obtiene un sólido negro, el cual es el blanco para los análisis de los asfaltenos respectivos reducidos.

### 3.2.3.4 Obtención de ésteres: Metilación

Dadas las dificultades reportadas por la literatura científica especializada<sup>35</sup> para la preparación de ésteres metílicos usando como agente derivatizante la mezcla  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  a partir de sales sódicas de ácidos (esquema 17), y valiéndose de estudios preliminares realizados por el LQOBio bajo el convenio 003 de 2007, se procedió a la derivatización empleando metanol y ácido sulfúrico como catalizador.

<sup>35</sup> Peng, P.; Fu, J. y Sheng, G. "Structural Analysis of the Asphaltene Fraction of an Arabian Mixture by a Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation Reaction". *Energy and Fuels*, **1999**, *13*, 266-277.

**Esquema 17.** Metilación de sales sódicas catalizada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

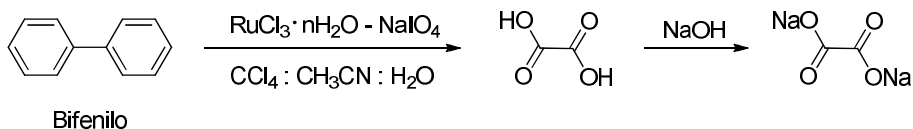


En un reactor se adicionó 150 mg de las sales sódicas obtenidas de la reacción RICO, 0.30 g de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 5 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH). La mezcla fue agitada durante 12 horas a una temperatura aproximada de 40 °C, tiempo después del cual se añadió 5 mL de agua (H<sub>2</sub>O) para detener la reacción. Posteriormente se redujo el yodo (proveniente de la oxidación) 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<sub>2</sub> para su análisis CG-EM.

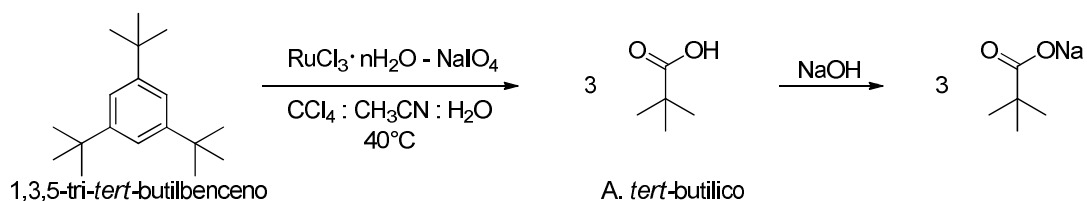
### 3.2.3.5 Oxidación a través de iones Rutenio sobre patrones de hidrocarburos puros

De igual forma se aplicó la reacción de oxidación RICO sobre patrones de hidrocarburos puros que permiten validar la eficiencia del proceso como se muestran en los esquemas 18, 19 y 20 para el bifenilo, el 1,3,5-tri-*tert*-butilbenceno y el 2-etilantraceno.

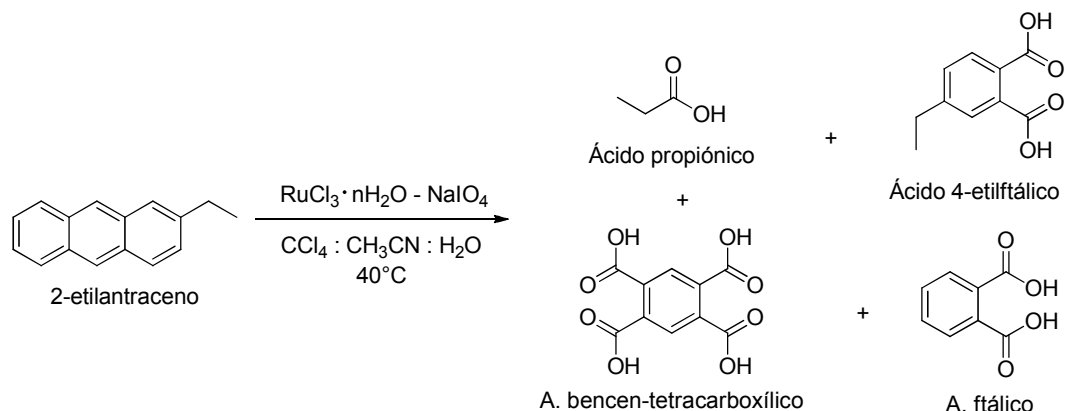
**Esquema 18.** Oxidación selectiva RICO sobre bifenilo.



**Esquema 19.** Oxidación selectiva RICO sobre 1,3,5-tri-*tert*-butilbenceno.



**Esquema 20.** Oxidación selectiva RICO sobre 2-etilantraceno.



### 3.2.4 ACOUPLE DESULFURIZACIÓN-OXIDACIÓN

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción para los procesos de desulfurización y de oxidación, se llevó a cabo el proceso de oxidación siguiendo la metodología modificada (metodología 4.2.3.2) a la fracción 1 de la reducción de los asfalteno Castilla, Jazmin y Asfalteno 2015.

Se realizó la comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO antes y después de la reacción de reducción de las muestras asfálticas, agrupados por familia de compuestos.

### 3.3 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

Los análisis de destilación simulada se hacen por cromatografía de gases de alta temperatura, aplicando la norma ASTM D 7169 de 2005.<sup>36</sup> Esta técnica cromatográfica utiliza un sistema de inyección y una columna capilar sujetos a un programa de temperatura. El detector es de ionización en llama (FID). Se emplea

<sup>36</sup> ASTM INTERNATIONAL. "Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperatures gas chromatography". Designation: D 7169-05.

una mezcla de parafinas para calibrar el tiempo de retención y para generar una curva de tiempo de retención contra punto de ebullición.

Gracias a las altas temperaturas manejadas, este método cubre la determinación de la distribución del punto de ebullición para los crudos y residuos del petróleo. La temperatura alcanza los 720°C. Esta temperatura corresponde a la elusión de compuestos con  $n\text{-C}_{100}$ . La cantidad de muestra recuperada se determina usando un estándar externo.

### **3.3.1 HRGC/MSD**

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

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/m in; calentamiento hasta 260 °C a 2 °C/min; calentamiento hasta 320 °C a 5 °C/mi n, 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 trabajo en el rango de masas  $m/z$  50-600.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Estudio de las condiciones de reducción sobre dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo.

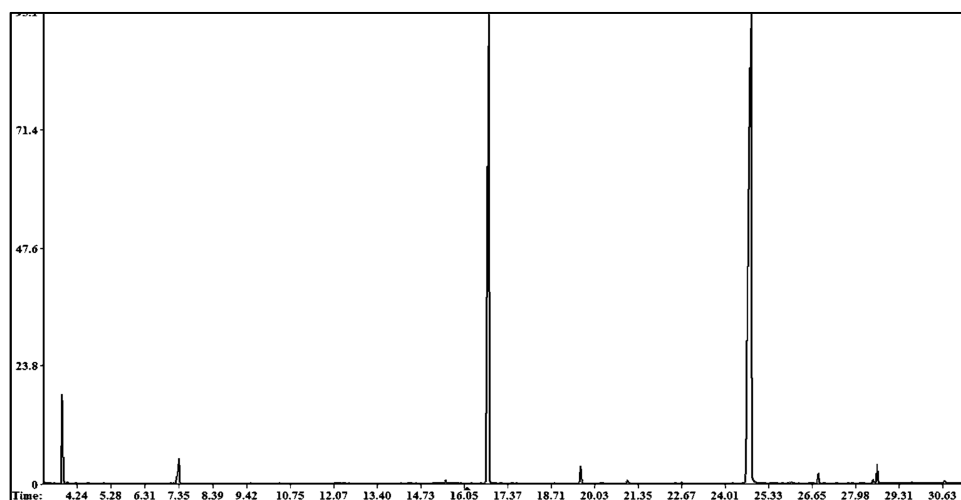
La molécula modelo (dibenzotiofeno - DBT) se sometió a diferentes condiciones de reducción (ver, rubro 3.2.1). Se buscaron condiciones apropiadas de eliminación total del azufre del DBT, de acuerdo con los experimentos realizados (Exp.1-Exp.5, Tabla 3) encontrándose que las mejores condiciones en términos de rendimiento del proceso, fueron obtenidas con la generación *in situ* del catalizador de Ni<sub>2</sub>B según la metodología modificada que emplea cloruro de níquel (II), borohidruro de sodio así como tetrahidrofurano y metanol como solvente, generando un 37% de rendimiento total del proceso de reducción química (Exp. 1). En cuanto a la composición química del producto crudo, se observa la formación del bifenilo (BF), molécula “libre de azufre”, en casi en todos los ensayos realizados, aunque su contenido es variable según las condiciones de reacción.

**Tabla 3.** Estudio de condiciones de reacción de reducción sobre DBT (Conversión a BF).

Ensayo	Condiciones	Rendimiento
		Producto final BF
Exp. 1	NiCl <sub>2</sub> , NaBH <sub>4</sub> , THF, CH <sub>3</sub> OH	37%
Exp. 2	H <sub>2</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> OH	1,0%
Exp. 3	NaBH <sub>4</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> OH	2%
Exp. 4	NaBH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	0%
Exp. 5	NiCl <sub>2</sub> , NaBH <sub>4</sub> , Pd/C, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	33%

La figura 5 muestra la corriente iónica total obtenida por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción empleada en el Exp.1 para la molécula modelo. A través de análisis de los picos apreciables del crudo, se puede identificar tanto los dos picos máximas como los picos secundarios de poca intensidad.

Estos diversos componentes son mostrados en la tabla 4 y figura 6. Cabe notar que de los cuatro productos minoritarios los tres son derivados del BF, productos de la reducción posterior de los anillos bencénicos y con derivado hidroxilado que se genera, al parecer, vía reacción de hidroxilación directa del anillo aromático del bifenilo.

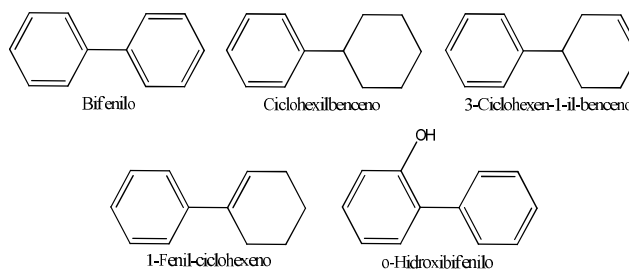


**Figura 5.** Corriente iónica total reconstruida obtenida por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción con  $Ni_2B$  sobre el DBT.

**Tabla 4.** Identificación de la composición química obtenida por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción del DBT con  $Ni_2B$ .

tR, min	Nombre	IR	Cant. Rel., %	Q. A., %*
3,79	Tolueno	782	3,9	96
7,38	Comp. no identificado	921	1,8	-
15,49	Ciclohexilbenceno	1319	0,1	92
15,75	3-Ciclohexen-1-il-benceno	1331	0,03	89
<b>16,79</b>	<b>Bifenilo</b>	<b>1381</b>	<b>31,0</b>	98
17,15	1-Ciclohexen-1-il-benceno	1398	0,04	89
19,60	o-Hidroxibifenilo	1517	0,8	91
<b>24,79</b>	<b>Dibenzotiofeno</b>	<b>1766</b>	<b>60,9</b>	97
26,84	Ftalato de diisobutilo	1869	0,5	91
28,63	Ftalato de dibutilo	1963	0,9	93

\* 'Quality Assessment



**Figura 6.** Principales compuestos obtenidos por CG-EM del extracto aislado de la reacción de reducción del DBT con Ni<sub>2</sub>B.

De igual manera, se realizó la identificación de la composición química para las diferentes fracciones aisladas obtenidas de la reacción de reducción del DBT a través de la metodología modificada (empleando ultrasonido) que arrojó como resultado los datos mostrados en la Tabla 5. Al analizar estos datos, se puede observar que la repartición de los dos productos mayoritarios (DBT y BF) se cambia según la polaridad del sistema de solventes de elución.

**Tabla 5.** Composición química de fracciones aisladas de reacción de reducción de DBT – Exp1.

Columna de purificación		Composición		
	W,** mg	Compuesto	CR,* %	W,** g
F1 – n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	50	BF	31,2	0,016
		DBT	68,8	0,034
F2 – CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	<b>Compuesto</b>	<b>CR,* %</b>	<b>W,** g</b>
		BF	46,0	0,018
		DBT	54,0	0,022
F3 – MeOH:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		-	-	-

\*Cantidad relativa

\*\* Peso

#### 4.2 Metodología de reducción aplicada a muestras asfálticas.

Una vez estudiada una metodología modificada de la reacción de reducción (esquema 11), que permitió de manera eficiente degradar la molécula modelo, se procedió a su aplicación hacia diferentes asfáltenos objeto de estudio y la posterior identificación de sus productos de degradación (hidrocarburos lineales). La tabla 6

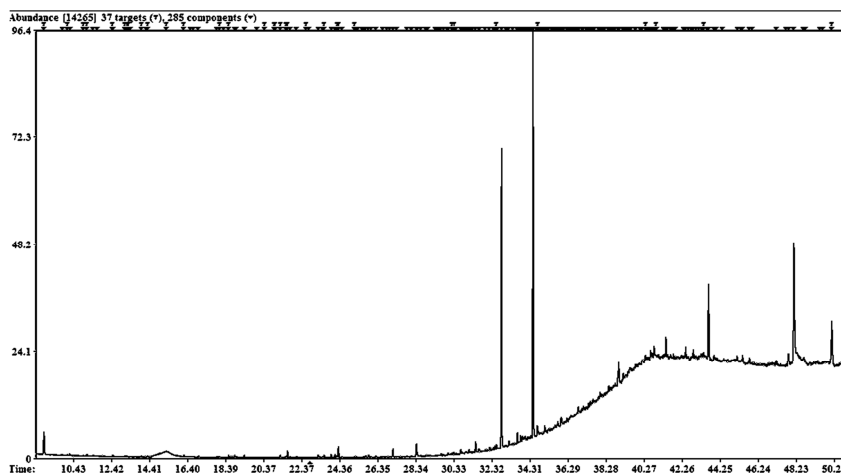
muestra una comparación en cantidad en masa (g) de las diferentes fracciones separadas para la reacción de reducción sobre las muestras, objetos de estudio químico: Castilla, Jazmín, Fondo de Vacío 2015 y Asfalteno 2015.

**Tabla 6.** Comparación (en cantidad de masa) de fracciones separadas de reacción reducción.

Nombre muestra	W* muestra, g	W* muestra no reducida, g	% conversión	W <sub>sat.</sub> , g	W <sub>arom.</sub> , g	W <sub>pol.</sub> , g
Asfalteno fondo de Vacío 2015	0,35	0,10	71	0,08	0,07	0,10
Jazmín	0,20	0,05	75	0,03	0,07	0,05
Asfalteno 2015	0,20	0,08	60	0,02	0,07	0,03
Castilla	0,26	0,03	90	0,09	0,11	0,03

\*Peso

Para establecer el efecto de la reacción de reducción es importante identificar cuales son los productos obtenidos de sus respectivos blancos. Así, en la figura 8 aparece la corriente iónica total obtenida por CG-EM de la fracción 1 aislada del blanco requerido para la reacción de reducción sobre la muestra de “Asfalteno fondo de vacío 2015”.

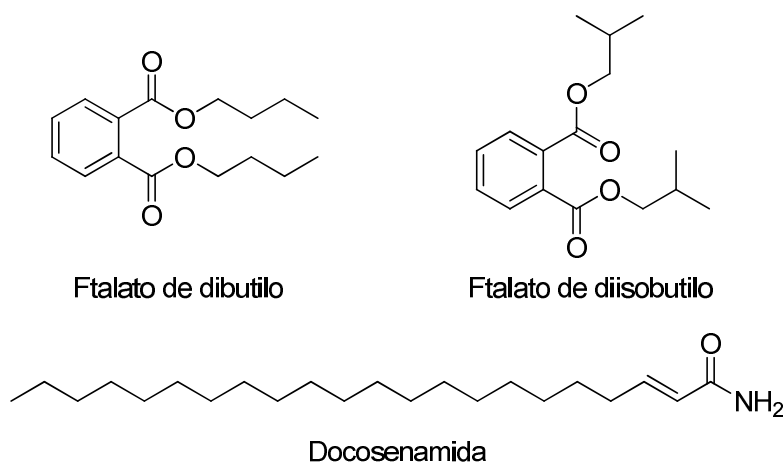


**Figura 7.** Corriente iónica total reconstruida obtenida por CG-EM del fracción 1 aislada del blanco requerido para de la reacción de reducción sobre la muestra de “Asfalteno fondo de vacío 2015”.

La composición química de la primera fracción (eluida con *n*-pentano) consiste, principalmente, en una mezcla de cinco compuestos, encontrándose el ftalato de dibutilo (38,9%), el ftalato de diisobutilo (25,6%) y la docosenamida (20,3%) como productos principales (Tabla 7, Figura 7).

**Tabla 7.** Composición química de la fracción 1 (elución con *n*-pentano) aislada del blanco requerido para la reacción de reducción sobre el Fondo de vacío 2015 obtenida por CG-EM.

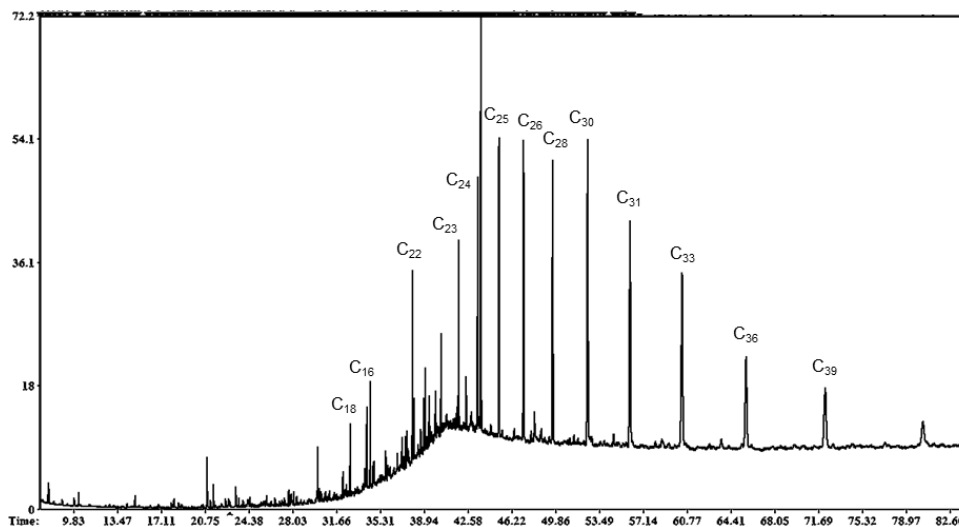
$t_R$ , min	Nombre	IR	Cant. Rel., %	Q. A., %*
32,81	Ftalato de diisobutilo	1830	25,6	98
34,46	Ftalato de dibutilo	1922	38,9	99
43,64	Ftalato de diisooctilo	2492	8,0	94
48,11	Docosenamida	2721	20,3	88
50,08	Escualeno	2821	7,2	89



**Figura 8.** Principales componentes de la primera fracción separada de la reacción de reducción sobre "Asfalteno fondo de vacío 2015".

Después de obtener la información química del blanco, se realizaron múltiples experimentos de reacción de reducción en las condiciones mejoradas (ver el rubro 3.2.2.2). Al realizar las reacciones, cada muestra de asfalteno se procesó, obteniéndose sus respectivas fracciones saturadas, listas para ser analizadas por métodos analíticos. Las figuras 9 a 11 muestran los cromatogramas obtenidos por

CG-EM de las fracciones saturadas de las muestras: “Asfalteno fondo de vacío 2015”, “Jazmin” y “Asfalteno 2015”.



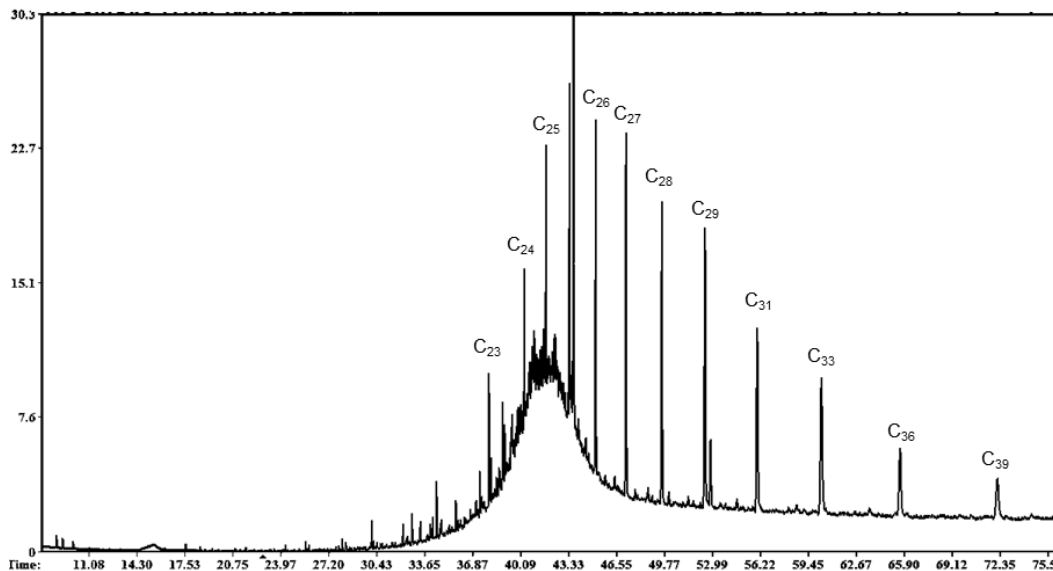
**Figura 9.** Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno fondo de vacío 2015”.

Los picos marcados con letras “C” corresponden a hidrocarburos de cadena lineal  $C_{19} - C_{36}$ . La identidad de estos compuestos fue asignada basándose en comparaciones con base de datos comerciales (NIST 02). Cabe resaltar que aunque la gran mayoría de compuestos que se pudieron identificar fueron hidrocarburos lineales y ramificados, también se destacan algunos derivados bencénicos como el hexametilbenceno y el benzoato de 2-etilhexilo.

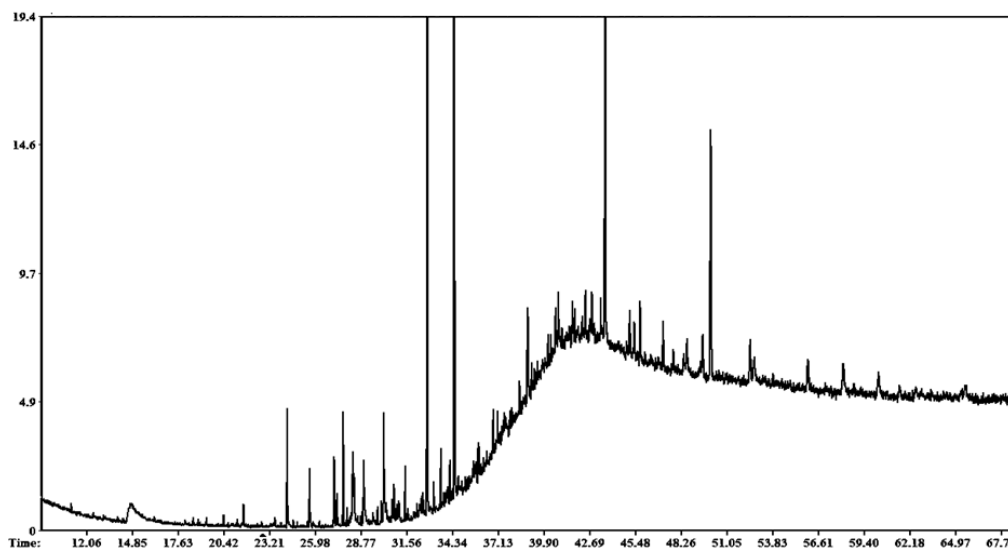
A medida que disminuyen las áreas de los picos cromatográficos y debido a que algunos picos no se encuentran perfectamente resueltos, ya que posiblemente presenta isómeros estructurales estrechamente relacionados, se hace mas difícil su identificación.

Al hacer un análisis comparativo de los tres cromatogramas se puede observar lo siguiente: 1. los patrones de las muestras de “Fondo de vacío 2015” y “Jazmin” se ven muy similares; 2. estas dos muestras se diferencian mucho a la de “Asfalteno

2015”; 3. las fracciones saturadas resultaron ser mezclas e moléculas, pero sin átomo de azufre; 4. en general, la mayoría de los compuestos identificados en las fracciones saturadas obtenidas de la reducción de primeras muestras correspondieron a hidrocarburos lineales y ramificados comprendidos entre C<sub>18</sub> y C<sub>36</sub>, “libres de azufre”, cuya repartición fue variable.



**Figura 10.** Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno Jazmín”.



**Figura 11.** Cromatograma obtenido por CG-EM de los hidrocarburos productos de la reacción de reducción del “Asfalteno 2015”.

Las cantidades relativas de los componentes identificados de las muestras se presentan en las tablas 8 y 9. Es importante mencionar que, tanto para las identificaciones realizadas en las metodologías de reducción como de oxidación, la sumatoria de las cantidades relativas de los diferentes compuestos mencionados no da un total de 100%, esto debido a que ya sea por el método cromatográfico o por la base de datos empleada, no todos los picos cromatográficos son identificables, por lo que se sugiere para posteriores investigaciones emplear espectrometría de masas alta resolución o un método mas cromatográfico mas sensible.

**Tabla 8.** Productos y cantidades relativas de la reacción de reducción de “Asfalteno fondo de vacío 2015”.

$t_R$ , min	Nombre	Ir	Cant. rel., %	Q. A., %*
20,91	Hexametilbenceno	1280	0,8	93
30,09	Benzoato de 2-etilhexilo	1691	0,9	99
32,19	Octadecano	1797	0,4	93
32,80	Ftalato de diisobutilo	1830	1,0	98
34,18	Ácido palmítico	1905	1,2	87
34,45	Ftalato de dibutilo	1922	1,5	99
35,75	Eicosano	1995	0,5	85
37,10	Ácido oleico	2084	0,8	96
37,36	Heneicosano	2102	0,5	95
37,52	Ácido esteárico	2112	0,7	96
38,89	Docosano	2204	0,9	97
39,02	Fumarato de 2-etilhexilo	2212	1,2	98
39,88	Ni	2270	1,2	-
40,33	Tricosano	2300	2,1	97
41,80	Tetracosano	2398	3,0	96
43,38	Hidrocarburo ramificado C25	2479	4,5	89
43,64	Ftalato de diisooctilo	2463	<b>11,0</b>	91
45,15	Hidrocarburo ramificado C26	2569	6,0	89
47,19	Hidrocarburo ramificado C27	2679	7,1	89
48,10	Hidrocarburo ramificado C28	2720	0,6	89
49,60	Octacosano	2797	<b>8,0</b>	91
52,51	Triacotano	2942	<b>10,1</b>	96
56,03	Hentriacotano	3117	<b>9,7</b>	98
60,36	Tritriacotano	3332	<b>9,3</b>	98
65,67	Hexatriacotano	3596	5,6	98
72,23	Nonatriacotano	3921	4,8	97

De la tabla 8 se puede apreciar que el componente principal de esta mezcla es el ftalato de diisooctilo (11,0%), un ester diisooctílico del ácido ftálico. Luego, siguen los hidrocarburos triacontano (10,1%), hentriacontano (9,7%), tritriacontano (9,3%) y octacosano (8,0%). Cabe notar que el ftalato de dibutilo y el ftalato de isobutilo ahora son componentes minoritarios en contraste con la composición del blanco donde fueron productos mayoritarios (Tabla 7).

Similar comportamiento se mantiene en la composición química de la fracción saturada de muestra “Jasmín” (Tabla 9), pero el componente principal (el ftalato de diisooctilo) aumentó su cantidad relativa hasta 17,5%, mientras las cantidades relativas de los hidrocarburos triacontano (4,6%), hentriacontano (3,7%), tritriacontano (3,4%) y octacosano (4,0%) disminuyeron doble.

**Tabla 9.** Productos y cantidades relativas de la reacción de reducción del “Asfalteno Jasmín”.

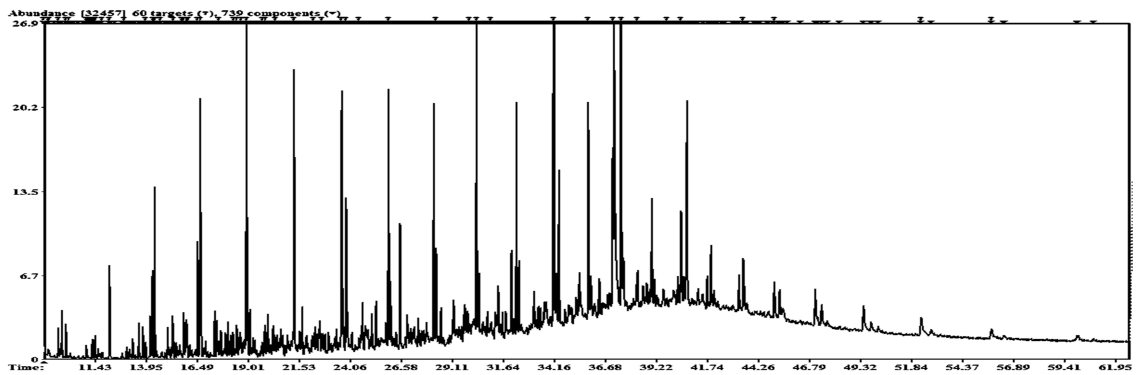
tR, min	Nombre	IR	Cant. Rel., %	Q. A., %*
32,80	Ftalato de diisobutilo	1830	0,2	99
34,45	Ftalato de dibutilo	1922	0,4	98
35,75	Eicosano	1995	0,2	98
37,36	Heneicosano	2102	0,3	99
38,89	Docosano	2204	1,4	98
39,02	Fumarato de di-(2-etilhexilo)	2212	1,0	98
39,45	Hidrocarburo ramificado C23	2241	1,0	86
39,52	Hidrocarburo ramificado C23	2246	1,2	86
39,97	Hidrocarburo ramificado C23	2276	1,0	86
40,14	Hidrocarburo cíclico C23	2287	1,5	86
40,33	Tricosano	2300	3,1	97
40,50	Hidrocarburo ramificado C24	2312	1,9	89
40,68	Hidrocarburo ramificado C24	2324	3,8	89
40,87	Hidrocarburo ramificado C24	2336	3,2	88
41,02	Hidrocarburo ramificado C24	2346	2,1	88
41,20	Hidrocarburo ramificado C24	2358	2,4	89
41,26	Hidrocarburo ramificado C24	2362	1,8	89
41,41	Hidrocarburo ramificado C24	2372	1,8	89
41,50	Hidrocarburo cíclico C24	2378	2,1	89
41,65	Hidrocarburo cíclico C24	2388	3,8	89
41,80	Tetracosano	2398	3,8	96
42,23	Hidrocarburo ramificado C25	2421	3,0	87

42,36	Hidrocarburo ramificado C25	2427	1,8	87
43,38	Hidrocarburo ramificado C25	2479	4,0	89
43,64	Ftalato de diisooctilo	2463	<b>17,5</b>	<b>89</b>
45,15	Hidrocarburo ramificado C26	2569	3,4	89
47,19	Hidrocarburo ramificado C27	2679	3,9	89
49,60	Octacosano	2797	4,0	
52,51	Triacotano	2942	4,6	99
52,87	Triotanoato de glicerilo	2960	1,1	98
56,03	Hentriacontano	3117	3,7	98
60,36	Tritriacontano	3332	3,4	97
65,67	Hexatriacontano	3596	1,9	98
72,23	Nonatriacontano	3921	1,5	99

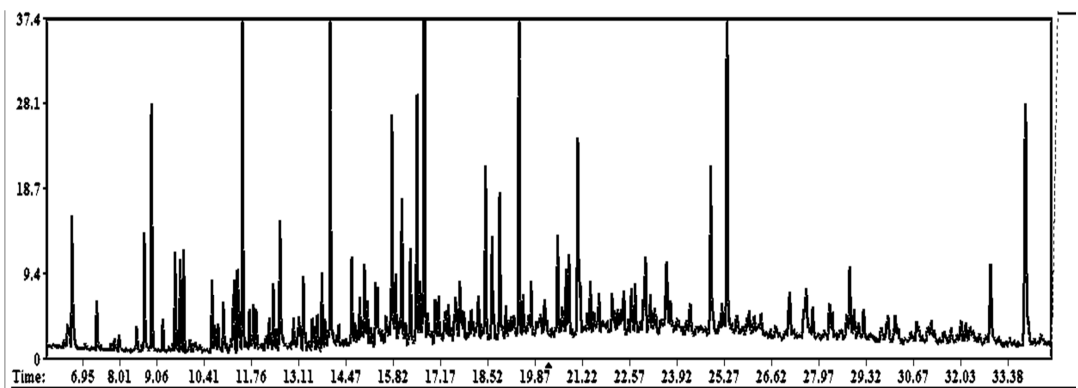
### 4.3 Metodología de Oxidación a través de iones Rutenio (RICO)

Se aplicó la metodología convencional y la metodología modificada sobre el “Asfalteno Castilla”, los cromatogramas se muestran en la figura 12 y figura 13. Los principales compuestos encontrados se muestran en el anexo 1. La aplicación de una metodología de oxidación modificada permitió la identificación de un número mayor de compuestos debido posiblemente a una mayor acción del sistema catalítico sobre el asfalteno gracias al aumento de la temperatura de reacción o a una mayor solubilización de la muestra en la nueva mezcla de solventes (Figura 18).

Los principales compuestos fueron clasificados por familia de compuestos para realizar una mejor comparación de las metodologías estudiadas. De dicha comparación se infiere que la muestras fueron degradadas a los ácidos monocarboxílicos saturados en mayor proporción (24-62%), seguido de ácidos dicarboxílicos saturados (1-15%) junto con ácidos dicarboxílicos aromáticos (3-13%).

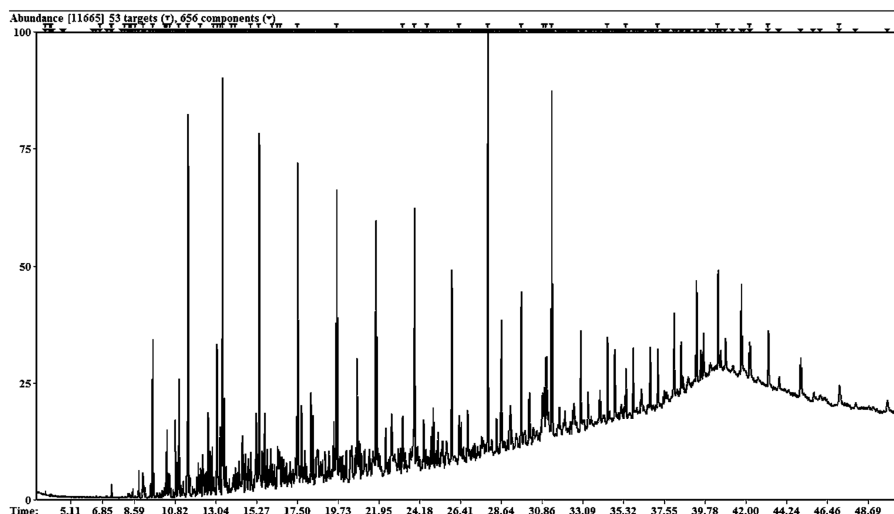


**Figura 12.** Cromatograma obtenido por CG-EM de los FAME producto de la degradación por RICO del asfalto “Castilla” empleando la metodología convencional.

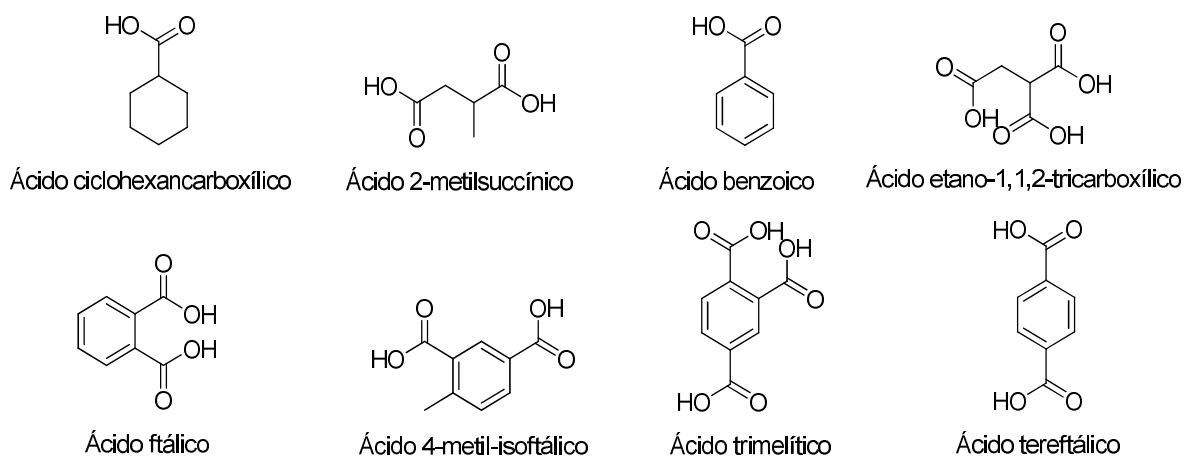


**Figura 13.** Cromatograma obtenido por CG-EM de los FAME producto de la degradación por RICO del asfalto “Castilla” empleando la metodología modificada.

Igualmente, la muestra “Asfalto fondo de vacío 2015” fue sometida a la metodología modificada de oxidación, donde la corriente iónica total reconstruida obtenida por GC-MS de la fase orgánica aislada muestra un cambio significativo en las concentraciones relativas de sus componentes (figura 14,15).

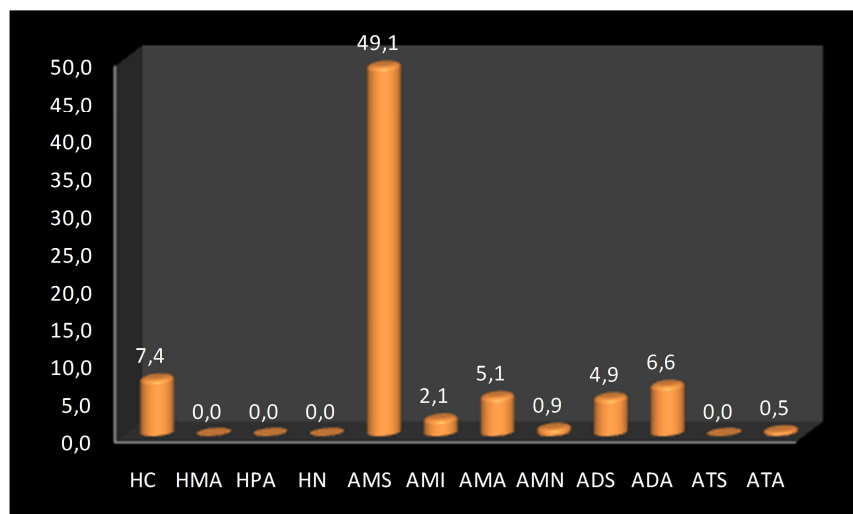


**Figura 14.** Corriente iónica total reconstruida obtenida por GC-MS de la fase orgánica aislada de la reacción de RICO (met. mod.) sobre el asfalto “**Asfalto fondo de vacío 2015**” derivatizados a metil ésteres de ácidos grasos.



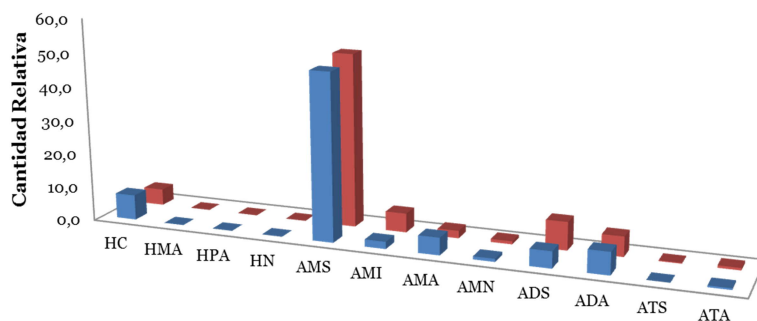
**Figura 16.** Principales constituyentes de la fase orgánica obtenida del “**Asfalto fondo de vacío 2015**” sometido a la metodología inicial de RICO.

La aplicación de la metodología modificada de reacción RICO, permitió que la muestra fuera degradada a ácido monocarboxílicos saturados (49.1%), hidrocarburos (7.4%), ácidos dicarboxílicos aromáticos (6.6%) y ácidos monocarboxílicos aromáticos (5.1%), principalmente (figura 17 y 18).



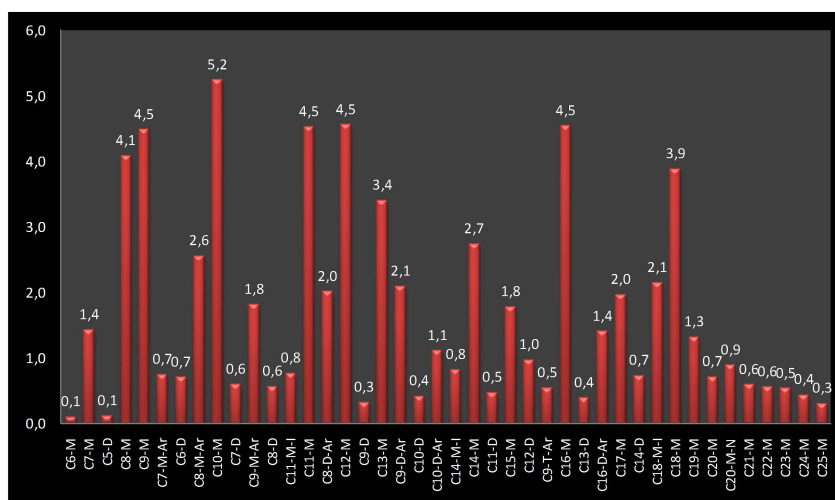
**Figura 17.** Clasificación de los constituyentes de la fase orgánica obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología modificada de RICO, por familia de compuestos.

Al realizar una distribución de acuerdo con el número de carbono y la cantidad relativa de ácidos carboxílicos (mono-, di-, tri-) saturados, insaturados, aromáticos y nafténicos presentes en la fase orgánica obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología RICO (Figura 19) se puede observar que se mantiene la tendencia de encontrar las mismas familias de compuestos mencionados anteriormente que se disponen principalmente entre  $C_8$  y  $C_{18}$ .



	HC	HMA	HPA	HN	AMS	AMI	AMA	AMN	ADS	ADA	ATS	ATA
■ Met. Mod.	7,4	0,0	0,0	0,0	49,1	2,1	5,1	0,9	4,9	6,6	0,0	0,5
■ Met. Inicial	4,8	0,0	0,0	0,0	51,0	5,6	2,2	0,9	8,3	5,9	0,2	0,7

**Figura 18.** Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO empleando la metodología convencional y modificada del asfalteno “Asfalteno fondo de vacío 2015”, agrupados por familia de compuestos.



**Figura 19.** Distribución de acuerdo con el número de carbono y su cantidad relativa de los ácidos carboxílicos obtenida del “Asfalteno fondo de vacío 2015” sometido a la metodología RICO.

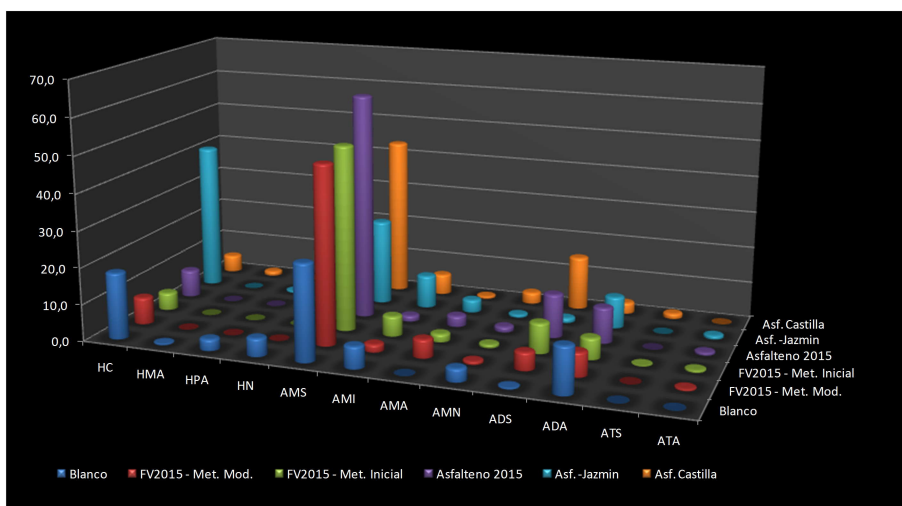
De la misma manera, las muestras (“Asfalteno 2015”, “Jazmín”, “Castilla”) fueron sometidas a la metodología modificada de reacciones de RICO y degradadas a ácidos monocarboxílicos saturados en mayor proporción (24-62%), seguido de ácidos dicarboxílicos saturados (1-15%) junto con ácidos dicarboxílicos aromáticos (3-13%) Otros compuestos encontrados, aunque en baja concentración, fueron los ácidos tricarboxílicos aromáticos y monocarboxílicos nafténicos (tabla 10).

**Tabla 10.** Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO de muestras asfálticas, agrupados por familia de compuestos.

Clase Compuesto	Blanco Met.	FV2015 Met. Mod.	FV2015 Met. Inicial	Asfalteno 2015	Asf. Jazmin	Asf. Castilla
HC	18,3	7,4	4,8	7,6	40,7	4,8
HMA	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3
HPA	3,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0
HN	5,0	0,0	0,0	0,0	1,9	0,7
AMS	26,5	49,1	51,0	61,9	23,6	43,6
AMI	6,1	2,1	5,6	1,6	9,1	5,7
AMA	0,0	5,1	2,2	3,0	3,5	0,7
AMN	3,6	0,9	0,9	1,5	0,8	3,2
ADS	0,4	4,9	8,3	12,0	1,3	14,8
ADA	12,7	6,6	5,9	9,8	8,7	3,1
ATS	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	1,4
ATA	0,0	0,5	0,7	0,8	1,0	0,0

La comparación de los FAME, por familia de compuestos, se presenta en la figura 20 donde es posible confirmar que la familia que se encuentra en mayor proporción en los diferentes tipos de muestras es los ácidos monocarboxílicos aromáticos. Además es importante resaltar que el asfalteno “Jazmín”, en contraste con las demás muestras estudiadas, es el que presenta la familia hidrocarburos como la principal familia de compuestos con un 40,7%, haciéndolo significativamente diferente a los demás.

Otros compuestos encontrados, aunque en baja concentración, fueron los ácidos tricarboxílicos aromáticos y monocarboxílicos nafténicos. Con base en la composición química determinada para los productos de oxidación, junto con los resultados obtenidos del proceso de reducción, se podría inferir que la mayoría de asfaltenos estudiados pertenecen al tipo “archipiélago”.



**Figura 20.** Comparación de muestras asfálticas por familia de FAME, productos de la reacción de RICO.

Producto del estudio realizado a algunos hidrocarburos pudo determinarse la efectividad de la reacción RICO. Para el bifenilo y el 1,3,5-tri-*tert*-butilbenceno sustratos que únicamente pueden producir un solo tipo de ácido carboxílico luego de la oxidación, los rendimientos del proceso alcanzaron el 82% (Tabla 11). Sin

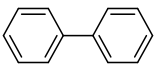
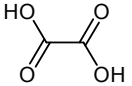
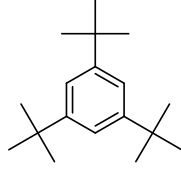

embargo, a medida que el hidrocarburo se torna estructuralmente más complejo, por ejemplo en el trabajo con el 2-etil-antraceno, la mezcla de ácidos que se obtiene luego de la oxidación es igualmente compleja e imposibilita calcular rendimientos basados en relaciones estequiométricas.<sup>37</sup>

#### 4.4 Acople desulfurización-oxidación

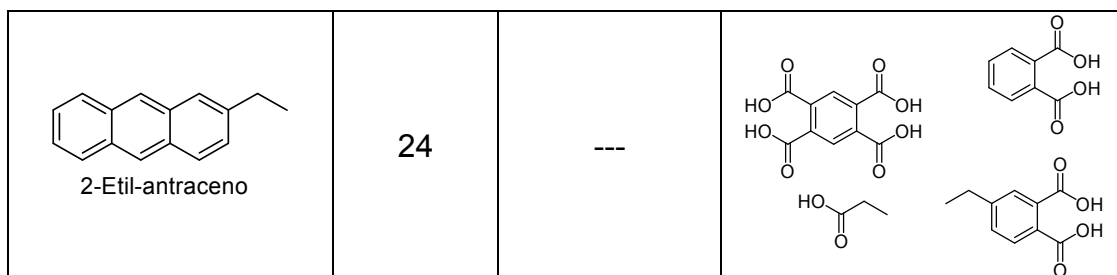
Se estudió el acople de ambas estrategias de análisis (metodologías de reducción y oxidación), con el fin de extraer mayor volumen y calidad de información que permita entender más a fondo la elaborada distribución estructural, propia de matrices tan complejas como son los asfaltenos.

Inicialmente, se realizó el proceso de reducción sobre la molécula modelo, dibenzotiofeno, siguiendo la metodología estudiada anteriormente y una vez obtenida una muestra “libre de azufre” se aplicó el proceso de oxidación RICO según se muestra en el esquema 21.

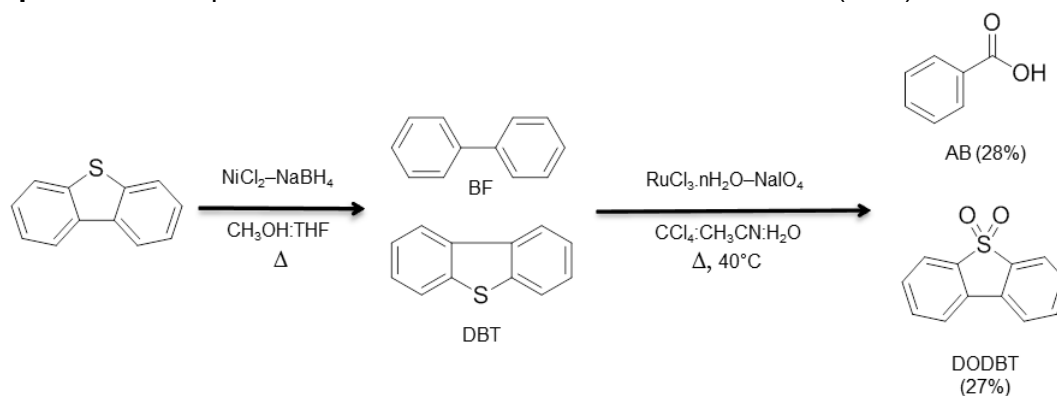
**Tabla 11.** Rendimientos de la oxidación RICO sobre patrones de hidrocarburos.

Hidrocarburo	Tiempo (h)	Rendimiento	Posibles productos
 Bifenilo	24	73 %	
 1,3,5-tri- <i>tert</i> -butilbenceno	24	82 %	

<sup>37</sup> Artok, L., Murata, S., Nomura, M., Satoh, T.; "Reexamination of the RICO Method". *Energy and Fuels*, **1998**, *12*, 391-398.



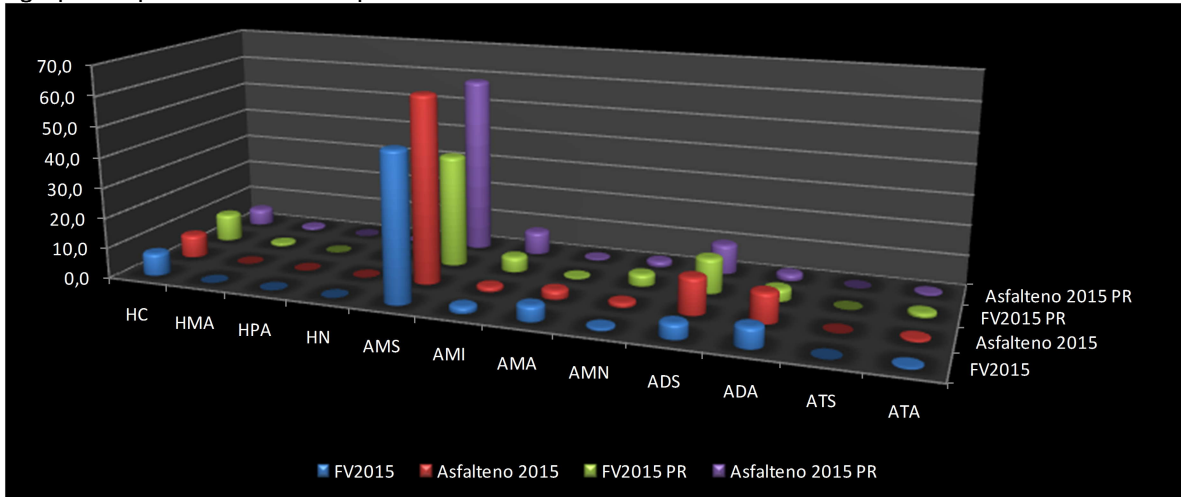
**Esquema 21.** Acople desulfurización-oxidación en dibenzotiofeno (DBT).



El acople de las dos metodologías para la molécula de DBT se presenta como un mejor herramienta a la hora de degradar de manera eficiente de esta molécula. Como productos finales se encuentran el ácido benzoico con 28% de rendimiento, y el dioxodibenzotiofeno con 27%.

Este mismo acople se realizó para los diferentes asfaltenos en estudio. Los resultados fueron comparados con sus similares obtenidos cuando solo se aplicó la metodología RICO sin previa reducción. Esta comparación para el caso del "Asfalteno 2015" se muestra en la figura 21, con cuya información se puede concluir lo siguiente: aunque los familia compuestos disminuyen su concentración como los ácidos monocarboxílicos saturados, ácidos dicarboxílicos saturados, ácidos dicarboxílicos saturados, otros grupo de compuestos que en un principio eran casi imperceptibles se logran identificar, por ejemplo, hidrocarburos monoaromáticos.

**Figura 21.** Comparación de los metil ésteres de ácidos grasos productos de la reacción de RICO antes y después de la reacción de reducción del “Asfalto 2015” y “Fondo de vacío 2015”, agrupados por familia de compuestos.



Como aspectos positivos de la investigación se deben mencionar los resultados obtenidos con los diferentes experimentos de reducciones realizados a la molécula modelo (dibenzotiofeno) que proporcionó una metodología modificada para su posterior aplicación sobre diferentes tipos de muestras asfaltenicas colombianas.

Se resalta de igual forma, la modificación a la metodología de oxidación RICO que permitió obtener mejores resultados en la degradación efectiva y en su posterior derivatización de ácidos como productos finales de reacción.

Asi mismo, la obtención más rápida de los resultados de cromatografía de gases, llevaría a un análisis más rápido de resultados y a una mayor rapidez en el momento de tomar decisiones correctivas sobre como variar condiciones y proceder con nuevas reacciones.

Es importante resaltar como positivo la realización de un convenio de cooperación tecnológica entre el ICP y la UIS. Dicho convenio ofrece la oportunidad de llevar las lecciones aprendidas a la industria.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La molécula modelo (dibenzotiofeno - DBT) se sometió a diferentes condiciones de reducción donde se encontró que las mejores condiciones para la reacción de reducción fueron obtenidas con la generación *in-situ* del catalizador de NiB con un porcentaje de generación de bifenilo del 37%.

Se desarrolló una metodología propia, reproducible, para la desulfurización parcial de los asfaltenos colombianos empleando boruro de níquel como agente reductor en una mezcla de metanol/tetrahidrofurano como disolventes.

La metodología modificada de la reacción de reducción permitió degradar de manera eficiente los asfaltenos e identificar en las fracciones saturadas hidrocarburos lineales y ramificados comprendidos entre C<sub>18</sub> y C<sub>36</sub> como sus productos de degradación.

Las muestras sometidas a la reacción de oxidación RICO fueron degradadas a ácidos monocarboxílicos saturados en mayor proporción (24-62%), seguido de ácidos dicarboxílicos saturados (1-15%) junto con ácidos dicarboxílicos aromáticos (3-13%), así mismo se encontraron ácidos tricarboxílicos, aromáticos y monocarboxílicos nafténicos en menor proporción.

Se puede inferir por la comparación de los FAME, por familia de compuestos (producto de la oxidación degradativa por iones Ru) y en base en la composición química determinada para los productos de oxidación, que la mayoría de asfaltenos estudiados pertenecen al tipo “archipiélago”.

Efectivamente el novedoso acople de las metodologías de reducción y oxidación, evidenció que existe diferencia no solo en las proporciones en que se encuentran,

los diferentes productos de reacción, por ejemplo, los metil-esteres luego de realizar la derivatización de sales procedente de asfaltenos reducidos previamente, frente a los asfaltenos tradicionales sin tratar.

A pesar de la abundante información que ofrece la técnica HRGC/MSD, es necesario trabajar en la resolución de muchos picos que aparecen superpuestos. Se requiere, por ejemplo, modificación en los métodos cromatográficos, así como el tipo de columna utilizada. También se podría trabajar en modo de iones seleccionados (SIM) para aumentar la sensibilidad.

El desarrollo de esta investigación permitió la publicación de algunos resultados preliminares de diferentes partes del trabajo, consignados en dos publicaciones en congresos y se prevé redactar este material para enviar a revistas especializadas:

**Luz K. Luna Parada**, Alexander Guzmán-Monsalve, Amner Muñoz-Acevedo, Vladimir V. Kouznetsov, Estudio de la reducción de asfaltenos colombianos catalizada por  $\text{NaHB}_4/\text{NiCl}_2$ . Abstr en XXIX Congreso latinoamericano de química, XVI Congreso colombiano de química - VI Congreso colombiano de cromatografía. Septiembre 27 – Octubre 1 de 2010. ISBN: 978-958-99607-0-7 Nombre: Memorias XXIX Congreso Latinoamericano de Química - CLAQ2010.

**Luz K. Luna Parada**, Amner Muñoz-Acevedo, Alexander Guzmán-Monsalve, Vladimir V. Kouznetsov. Degradación de asfaltenos colombianos por reacciones de oxidación catalizada por iones rutenio (rico) y análisis estructural por CG-EM. Abstr en XXIX Congreso latinoamericano de química, XVI Congreso colombiano de química - VI Congreso colombiano de cromatografía. Septiembre 27 – Octubre 1 de 2010. ISBN: 978-958-99607-0-7 Nombre: Memorias XXIX Congreso Latinoamericano de Química - CLAQ2010

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Speight J.; "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker, Inc. New York., **1999**, pp. 412.
2. Bragado, G., Guzmán, E., Yacamán, M.; "Preliminary studies of Asphaltene Aggregates by low Vacuum Scanning Electron Microscopy". *Petr. Sci. Tech.*, **2001**, 19, 45-53.
3. Mullins, C., Groenzin, H.; "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy and Fuels*, **2000**, 14, 677-684.
4. Trujillo, J., Magadán, J., Cruz, I.; "Molecular Characterization of *p*-Alkyl Phenol-*n*-Heptane Interactions and Their Implication as Asphaltene Dispersants". *Energy and Fuels*, **2007**, 21, 1127-1132.
5. Grolier, J., Rogalski, M., Stachowiak, C., Viguié, J-R.; "Effect of *n*-Alkanes on Asphaltene Structuring in Petroleum Oils". *Langmuir*, **2005**, 21, 4824-4829.
6. Groenzin H., Mullins O.; "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources". *Energy & Fuels*, **2000**, 14, 3, pp. 677-684.
7. Heinemann J.; "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils" Marcel Dekker, INC, New York, **1994**, pp. 22-39.

8. Yarranton H., Alboudwarej H., Jakher R.; "Investigation of Asphaltene Association with Vapour Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 8, pp. 2916-2924.
9. Ancheyta J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquin, G., Garcia, J., Tenorio, E.; Torres, A.; "Extraction and characterization of Asphaltenes from Different Crude Oil and Solvents". *Energy & Fuels*, **2002**, 16, pp. 1121-1127.
10. Strausz, O., Mojelsky, T., Faraji, F., Lown, E.; "Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications". *Energy and Fuels*, **1999**, 13, 207-227.
11. Speight J. G.; "The Chemistry and Technology of Petroleum" Marcel Dekker, New York, **1980**, pp. 456.
12. Altgelt K. H., Boduszynski M. M.; "Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fraction" Marcel Dekker, Inc, **1994**, pp. 485.
13. Speight J.; "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker, Inc. New York. **1999**, pp. 412.
14. Borton II, D., Pinkston, D., Hurt, M., Tan, X., Azyat, K., Scherer, A., Tykwinski, R., Gray, M., Qian, K., Kenttâmaa, H.; "Molecular Structures of Asphaltenes Based on the Dissociation Reactions of Their Ions in Mass Spectrometry" *Energy and Fuels*, **2010**, 24 (10), pp. 5548–5559.
15. Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.; "Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their

geochemical significance, as exemplified by two venezuelan oils". *Organic Geochemistry*, **2006**, 37, pp. 291-303.

16. Liao Z., Geng A., Graciaa A., Creux P., Chrostowska A., Zhang Y.; "A new low interference characterization method for hydrocarbons occluded inside asphaltene structures". *Applied Geochemistry*, **2006**, 21, pp. 833-838.
17. Schneider, M., Andrews, B., Mitra-Kirtley, S., Mullins, O.; "Asphaltene Molecular Size by Fluorescence Correlation Spectroscopy". *Energy and Fuels*, **2007**, 21, pp. 2875-2882
18. Mullins, O.; "The Modified Yen Model". *Energy and Fuels*, **2010**, 24 (4), pp. 2179–2207
19. Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G.; "Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics". Springer, **2007**, pp. 54-58.
20. Sabbah, H., Morrow, A., Pomerantz, A., Zare, R.; "Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes". *Energy and Fuels*, **2011**, 25 (4), pp 1597–1604.
21. Artok L., Murata S., Nomura M., SATOH T.; "Reexamination of the RICO Method". *Energy and Fuels*, **1998**, 12, pp. 391-398.
22. Payzant J. D., Lown E. M., Strausz O. P.; "Structural Units of Athabasca Asphaltene: The Aromatics with a Linear Carbon Framework". *Energy and Fuels*, **1991**, 5, pp. 445 - 453.

23. Murata S., U-esaka K., Ino-uE H., Nomura M.; "Studies on Aliphatic Portion of Coal Organic Materials Based on Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation". *Energy and Fuels*, **1994**, 8. pp. 1379-1383.
24. Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D. D., Lown E. M., Montgomery Z. S., Strausz O. P.; "Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes". *Energy and Fuels*, **1992**, 6. pp. 83-96.
25. Murata S., Tani Y., Hiro M., Kidena K., Artok L., Nomura M., Miyake M.; "Structural Analysis of Coal Through RICO Reaction: Detailed Analysis of Heavy Fractions". *Fuels*, **2001**, 80, pp. 2099-2109.
26. Stock M. L., Wang S. H.; "Aliphatic Structural Elements of a Pocahontas No. 3 Coal". *Energy and Fuels*, **1989**, 3, pp. 533-535.
27. Mojelsky T. W., Ignasiak T. M., Frakman Z., McIntyre D. D., Lown E. M., Montgomery D., Strausz O. P.; "Structural Features of Alberta Oil Sand Bitumen and Heavy Oil Asphaltenes". *Energy and Fuels*, **1992**, 6, pp. 83-96.
28. Strausz O.P., Lown E.M.; "The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils". Alberta Energy Research Institute, Alberta, **1992**, Capítulo 14.
29. Shedid S.A.; "A novel technique of asphaltene deposition treatment using ultrasonic irradiation". *Petr. Sci. Tech.*, **2002**, 20, pp.1097-1118.
30. Ignasiak T., Kemp-Jones A.V., Strausz O.P.; "The molecular structure of Atabasca asphaltene. Cleavage of the carbon-sulfur bonds by Radical Ion Electron Transfer Reactions". *J. Org. Chem.*, **1977**, 2, pp. 312-320.

31. Back T.G., Yang K., Krouse H.R.; "Desulfurization of benzo- and dibenzothiophenes with nickel boride". *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, pp.1986-1990.
32. Krug R.C., Tocker S.; "The reduction of organic compounds of sulfur by metals in liquid ammonia". *J. Org. Chem.*, **1955**, 20, pp. 1-8.
33. Back T.G., Baron D.L., Yang K.; "Desulfurization with nickel and cobalt boride: Scope, selectivity, stereochemistry and deuterium-labeling studies". *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, pp. 2407-2413.
34. ASTM INTERNATIONAL. "Standard Test Method for n-Heptane Insolubles". Designation: ASTM D-3279.
35. ASTM INTERNATIONAL. "Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperatures gas chromatography". Designation: D 7169-05.
36. Peng, P., Fu, J., Sheng, G.; "Structural Analysis of the Asphaltene Fraction of an Arabian Mixture by a Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation Reaction". *Energy and Fuels*, **1999**, 13, 266-277.
37. ASTM INTERNATIONAL. "Standard Test Method for n-Heptane Insolubles". Designation: D-3279.

## ANEXOS

**Anexo A.** Productos y cantidades relativas de la reacción de oxidación rico del asfalteno “castilla”.

tR, min	Nombre	IR	Cant. Rel., %
9,10	Tolueno + iso-Valerato de metilo + 2-Metilbutanoato de metilo	767-768	0,05
9,61	2-Etil-5-metil-tetrahidrofurano	792	0,10
9,72	Oxalato de dimetilo	797	0,03
9,78	Alquilfurano	800	0,15
9,99	Valerato de metilo	809	0,12
10,20	2-Metilvalerato de metilo	854	0,02
11,07	Tetrahidrofuranmetanol	857	0,01
11,28	3-Metilvalerato de metilo + 3-Heptanona + 2-Heptanona	866-867	0,12
11,42	4-Metilvalerato de metilo + 2-Metilhexanol	873-874	0,09
11,57	3-Heptanol	880	0,04
11,65	2-Heptanol	883	0,02
11,78	Malonato de dimetilo	889	0,03
12,14	Caproato de metilo	904	0,33
12,77	2-Etilvalerato de metilo	932	0,03
12,98	2-Metilciclobutanocarboxilato de metilo	941	0,04
13,13	2,4-Dimetilvalerato de metilo	947	0,03
13,19	3,4-Dimetilvalerato de metilo	950	0,02
13,29	Metil éster de ácido ramificado C7	954	0,07
13,43	Metil éster de ácido ramificado C7	960	0,01
13,59	5-Metilhexanoato de metilo	967	0,13
13,80	Metil éster de ácido ramificado C7	976	0,11
13,93	3,6-Heptadiona + 3-Metilciclopentanocarboxilato de metilo	982	0,07
14,17	Succinato de dimetilo	992	0,16
14,26	Decano + Metil éster de ácido cíclico C7	996	0,32
14,38	Enantato de metilo	1001	0,58
14,48	Metil éster de ácido ramificado C8	1005	0,04

14,88	2-Etilhexanoato de metilo	1016	0,02
15,02	2-Metilsuccinato de dimetilo	1023	0,12
15,09	Metil éster de ácido ramificado C8	1032	0,06
15,21	Metil éster de ácido cíclico C8	1037	0,04
15,27	Ciclohexanoato de metilo	1040	0,15
15,31	2,4-Dimetilhexanoato de metilo	1042	0,07
15,39	Metil éster de ácido ramificado C8	1045	0,01
15,45	Metil éster de ácido ramificado C8	1048	0,06
15,52	Metil éster de ácido ramificado C8	1051	0,03
15,62	Dimetil éster de diácido ramificado C6	1055	0,06
15,73	Hidrocarburo ramificado C11	1060	0,02
15,82	6-Metilheptanoato de metilo	1064	0,19
15,92	Benzoato de metilo	1068	0,16
15,98	Metil éster de ácido ramificado C8	1071	0,14
16,10	Cicloheptanocarboxilato de metilo	1076	0,08
16,21	Ciclohexanoacetato de metilo	1081	0,03
16,31	Metil éster de ácido cíclico C8	1085	0,03
16,38	2,3-Dimetilsuccinato de dimetilo	1089	0,03
16,42	Metil éster de ácido insaturado C9	1090	0,03
16,51	Glutarato de dimetilo + Undecano	1094	0,43
16,63	Caprilato de metilo	1100	1,13
16,82	Metil éster de ácido ramificado C9	1108	0,05
16,90	Dimetil éster de diácido ramificado C6	1111	0,07
17,00	Metil éster de ácido ramificado C9	1116	0,02
17,06	2-Etilheptanoato de metilo	1119	0,01
17,14	Metil éster de ácido ramificado C9	1122	0,03
17,35	3-Metilglutarato de dimetilo	1131	0,19
17,45	2-Metilglutarato de dimetilo	1136	0,16
17,54	2-Metiloctanoato de metilo	1140	0,07
17,66	Metil éster de ácido ramificado C9	1145	0,15
17,75	2,4-Dimetilpentanodioato de dimetilo	1149	0,04
17,89	o-Toluato de metilo + 3,3-Dimetilglutarato de dimetilo	1155	0,18
18,00	Metil éster de ácido ramificado C9	1160	0,18
18,13	Metil éster de ácido ramificado C9	1166	0,11
18,26	Metil éster de ácido ramificado C9 + Salicilato de metilo	1172	0,12
18,35	Dimetil éster de diácido ramificado C7	1175	0,05
18,44	m-Toluato de metilo	1179	0,17

18,54	Metil éster de ácido ramificado C9	1184	0,04
18,59	2,2-Dimetilglutarato de dimetilo	1186	0,10
18,65	p-Toluoato de metilo + Metil éster de ácido ramificado C9	1190	0,12
18,76	Metil éster de ácido cíclico C9	1194	0,06
18,81	Dimetil éster de diácido ramificado C7	1196	0,08
18,93	Adipato de dimetilo + Pelargonato de metilo	1201	1,70
19,08	3,6-Dimetiloctanoato de metilo	1208	0,19
19,16	Metil éster de ácido cíclico C9	1211	0,04
19,25	2-Etilpentanodioato de dimetilo	1214	0,09
19,33	Dimetil éster de diácido ramificado C7	1218	0,08
19,40	Metil éster de ácido ramificado C10	1220	0,04
19,54	Dimetil éster de diácido ramificado C7	1226	0,02
19,64	Metil éster de ácido ramificado C10	1231	0,02
19,69	Metil éster de ácido ramificado C10	1233	0,06
19,83	2-Metilnonanoato de metilo	1238	0,18
19,98	Metil éster de ácido ramificado C10 + Dimetil éster de diácido ramificado C7	1244	0,26
20,09	1,2-Ciclopentanodicarboxilato de dimetilo	1249	0,07
20,25	Metil éster de ácido ramificado C10	1255	0,24
20,32	Metil éster de ácido ramificado C10	1259	0,11
20,44	Metil éster de ácido ramificado C10	1264	0,12
20,53	Metil éster de ácido ramificado C10	1267	0,07
20,62	Metil éster de ácido ramificado C10 + 2,4-Dimetilbenzoato de metilo	1271	0,18
20,68	Metil éster de ácido ramificado C10	1274	0,05
20,72	Dimetil éster de diácido ramificado C7	1275	0,08
20,95	3,4-Dimetilbenzoato de metilo	1284	0,18
21,12	Metil éster de ácido ramificado C10	1292	0,10
21,22	Dimetil éster de diácido ramificado C8	1296	0,13
21,28	Caprato de metilo + Pimelato de dimetilo	1298	1,35
21,43	Metil éster de ácido cíclico C11	1305	0,05
21,49	Dimetil éster de diácido ramificado C8	1308	0,05
21,55	Metil éster de ácido ramificado C11	1310	0,13
21,68	4,8-Dimetilnonanoato de metilo	1316	0,24
21,83	3,5-Dimetilbenzoato de metilo	1322	0,06
22,18	Metil éster de ácido ramificado C11	1337	0,13
22,31	4-Metilheptanodioato de dimetilo	1343	0,20
22,40	Metil éster de ácido ramificado C11	1347	0,14

22,50	Metil éster de ácido ramificado C11	1351	0,13
22,56	Metil éster de ácido ramificado C11	1354	0,15
22,65	Dimetil éster de diácido ramificado C8	1358	0,09
22,70	Metil éster de ácido ramificado C11	1360	0,12
22,80	Metil éster de ácido ramificado C11	1364	0,10
22,97	Metil éster de ácido ramificado C12	1371	0,16
23,10	Dimetil éster de diácido cíclico C9	1377	0,08
23,28	Dimetil éster de diácido cíclico C9	1385	0,11
23,38	Dimetil éster de diácido cíclico C9	1388	0,16
23,51	Metil éster de ácido ramificado C11	1395	0,07
23,63	Undecanoato de metilo	1400	1,12
23,70	Suberato de dimetilo	1403	0,32
23,86	Ftalato de dimetilo	1410	0,70
23,91	5,9-Dimetildecanoato de metilo	1412	0,23
24,14	Metil éster de ácido ramificado C12	1422	0,13
24,30	Dimetil éster de diácido ramificado C9	1429	0,06
24,42	Metil éster de ácido insaturado C12	1434	0,03
24,49	2-Metilundecanoato de metilo	1437	0,07
24,59	2-Metiloctano-1,8-dioato de dimetilo	1441	0,12
24,66	Metil éster de ácido insaturado C12	1445	0,27
24,82	Metil éster de ácido insaturado C12	1451	0,26
24,90	Dimetil éster de diácido ramificado C10	1455	0,05
24,94	4-Metiloctano-1,8-dioato de dimetilo	1457	0,11
25,02	Metil éster de ácido ramificado C12	1460	0,06
25,13	iso-Ftalato de dimetilo	1465	0,21
25,33	Tereftalato de dimetilo	1474	0,29
25,44	Dimetil éster de diácido ramificado C9	1479	0,11
25,60	Dimetil éster de diácido ramificado C9	1485	0,16
25,73	Dimetil éster de diácido ramificado C9	1491	0,07
25,95	Laurato de metilo	1501	1,16
26,05	Azelato de dimetilo	1505	0,33
26,12	Metil éster de ácido ramificado C13	1509	0,07
26,19	Azelato de monometilo	1512	0,06
26,33	Metil éster de ácido ramificado C13	1518	0,12
26,53	4-Metilftalato de dimetilo	1527	0,63
26,78	2-Metildodecanoato de metilo	1539	0,07
26,88	2,6,10-Trimetilundecanoato de metilo	1543	0,27

27,04	Metil éster de ácido ramificado C13	1551	0,12
27,15	4-Metildodecanoato de metilo	1556	0,14
27,23	4-Metilsoftalato de dimetilo	1559	0,20
27,30	Metil éster de ácido ramificado C13	1563	0,08
27,42	10-Metildodecanoato de metilo	1568	0,27
27,59	Metil éster de ácido ramificado C13	1576	0,11
27,84	3-Metilftalato de dimetilo	1588	0,28
27,93	Dimetil éster de diácido ramificado C10	1592	0,06
28,20	Tridecanoato de metilo	1604	1,12
28,31	Sebacato de dimetilo	1610	0,50
28,42	Metil éster de ácido ramificado C14	1615	0,11
28,55	4,5-Dimetilftalato de dimetilo	1621	0,27
28,67	1-Butilheptil-benceno	1626	0,09
28,89	1-Propilooctil benceno	1637	0,13
28,97	Metil éster de ácido ramificado C14	1641	0,09
29,16	3,7,11-Trimetildodecanoato de metilo	1650	0,60
29,30	Metil éster de ácido ramificado C14	1657	0,13
29,37	1-Etilnonil benceno	1660	0,12
29,45	Metil éster de ácido ramificado C14	1664	0,22
29,58	Metil éster de ácido ramificado C14	1670	0,11
29,73	Dimetil éster de diácido monoaromático C11	1677	0,50
29,95	Alquil fenol	1687	0,27
30,16	Dimetil éster de diácido ramificado C12	1698	0,42
30,31	Miristato de metilo	1705	1,54
30,43	Undecanodioato de dimetilo	1711	0,46
30,53	Alquil fenol	1715	0,19
30,62	1-Pentilheptil benceno	1720	0,17
30,70	Alquil fenol	1724	0,27
30,85	Bencenosulfonamida de N-butilo	1732	0,30
30,97	1-Propilnonil benceno	1738	0,13
31,03	2-Metiltetradecanoato de metilo	1742	0,19
31,12	Dimetil éster de diácido ramificado C12	1746	0,13
31,24	Metil éster de ácido ramificado C15	1751	0,29
31,38	Metil éster de ácido ramificado C16	1759	0,53
31,49	Metil éster de ácido ramificado C15	1765	0,21
31,60	Metil éster de ácido ramificado C15	1770	0,24
31,76	12-Metiltetradecanoato de metilo	1778	0,29

32,04	Trimetilato de trimetilo	1793	0,51
32,14	1-Metilundecil benceno	1798	0,27
32,28	Pentadecanoato de metilo	1805	1,17
32,41	Dodecanodioato de dimetilo	1812	0,46
32,50	Alquilbenceno C19	1817	0,12
32,54	1-Pentiloctil benceno	1819	0,20
32,94	Metil éster de ácido ramificado C16	1841	0,10
33,02	Metil éster de ácido ramificado C16	1846	0,17
33,15	5,9,13-Trimetiltetradecanoato de metilo	1853	0,51
33,37	Trimesato de trimetilo	1865	0,32
33,48	Metil éster de ácido ramificado C16	1870	0,25
33,63	Metil éster de ácido ramificado C16	1878	0,33
33,75	5-Metiltrimelitato de trimetilo	1885	0,61
33,97	Alcohol > C13	1897	0,32
34,13	Palmitato de metilo	1906	5,16
34,25	Brasilato de dimetilo	1913	0,56
34,40	Ftalato de butilo	1922	0,95
34,73	2-Metilpalmitato de metilo	1941	0,20
34,88	Metil éster de ácido ramificado C17	1950	0,49
35,01	Metil éster de ácido ramificado C17	1957	0,49
35,16	14-Metilpalmitato de metilo	1965	0,28
35,24	Metil éster de ácido ramificado C17	1970	0,36
35,40	15-Metilpalmitato de metilo	1980	0,83
35,69	Hidrocarburo ramificado C20	1996	0,35
35,84	Margarato de metilo	2006	1,15
35,97	Tetradecanodioato de dimetilo	2014	0,72
36,38	10,18-bis-Norabieta-8,11,13-trieno	2042	0,74
36,54	Metil éster de ácido ramificado C18	2052	0,33
36,90	iso-Estearato de metilo	2076	0,50
37,04	cis-Oleato de metilo	2086	1,27
37,12	trans-Oleato de metilo + Piromelitato de tetrametilo	2091	3,52
37,46	Estearato de metilo	2114	5,33
37,59	Pentadecanodioato de dimetilo	2122	0,76
37,99	Metil éster de ácido ramificado C19	2149	0,33
38,29	9,12-Octadecanodioato de dimetilo	2167	1,08
38,73	4,8,12-Trimetiloctadecanoato de metilo	2198	0,79
38,83	Hidrocarburo ramificado C22	2205	0,39

38,92	Pimara-8,15-dien-18-oato de metilo	2211	0,34
38,99	Nonadecanoato de metilo	2215	0,97
39,12	Tapsato de dimetilo	2224	0,65
39,29	Metil éster de ácido nafténico C18	2236	0,29
39,49	Metil éster de ácido ramificado C20	2249	0,26
39,56	Pima-7-en-18-oato de metilo	2252	0,65
39,92	Ketostearato de metilo	2278	0,33
40,06	10-Metilnonadecanoato de metilo	2287	1,15
40,27	Tricosano	2301	0,67
40,43	Aracidoato de metilo	2312	1,22
40,58	Heptadecanodioato de dimetilo	2321	0,62
40,73	Dehidroabietato de metilo	2331	1,61
40,98	Metil éster de ácido ramificado C21	2348	0,80
41,73	Tetracosano	2398	0,72
41,91	Heneicosanoato de metilo	2408	1,03
42,07	Octadecanodioato de dimetilo	2416	0,44
43,30	Hidrocarburo ramificado C25	2479	0,65
43,51	Behenato de metilo	2490	0,98
43,70	Nonadecanodioato de dimetilo	2500	0,55
45,05	Hidrocarburo ramificado C26	2570	0,68
45,31	Tricosanoato de metilo	2583	0,63
45,49	Icosanodioato de dimetilo	2592	0,56
47,08	Hidrocarburo ramificado C27	2675	0,55
47,39	Lignocerato de metilo	2690	0,44
47,66	Henicosanodioato de dimetilo	2704	0,19
49,46	Octacosano	2797	0,33
49,85	Pentacosanoato de metilo	2816	0,12
50,20	Docosanodioato de dimetilo	2834	0,05
52,33	Hidrocarburo ramificado C30	2941	0,22
52,81	Cerotato de metilo	2966	0,04
55,82	Hentriacontano	3116	0,13
56,42	Heptacosanoato de metilo	3147	0,05
60,05	Tritriacontano	3330	0,06
65,30	Hexatriacontano	3594	0,05