

**DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE FRACCIONES PESADAS
DEL PETRÓLEO POR VPO Y GPC**

**NATHALIA MARIA GUERRERO CANDELA
GLORIA ESPERANZA SUÁREZ RÍOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

**DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE FRACCIONES PESADAS
DEL PETRÓLEO POR VPO Y GPC**

**NATHALIA MARIA GUERRERO CANDELA
GLORIA ESPERANZA SUÁREZ RÍOS**

**Tesis de grado para optar al título de
Química**

Directora

**MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA
Química Ph. D.**

Co-Director

**URIEL NAVARRO URIBE
Químico, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

RESUMEN

TÍTULO

DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO POR VPO Y GPC. *

AUTORES

Guerrero Candela, Nathalia María.

Suárez Ríos, Gloria Esperanza. **

PALABRAS CLAVES

Hidrocarburos, Peso Molecular, Distribución de pesos moleculares, GPC, VPO, Presión de Vapor, Crudos Pesados, Gasóleo, Fondo de Vacío y SARA.

DESCRIPCIÓN

El peso molecular de las fracciones pesadas del petróleo, es una propiedad de gran interés en la industria petroquímica para la creación de modelos de estabilización y predicción de propiedades de los crudos. En este trabajo, se desarrolló una metodología por Osmometría de Presión de Vapor (VPO) para medir el peso molecular de gasóleos de vacío del crudo Cusiana y del fondo de vacío del crudo LCT y sus correspondientes fracciones SARA, al igual que su distribución por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), calibrando el equipo con estándares de poliestirenos, aromáticos y ftalocianinas, utilizando tetrahidrofurano como solvente a una temperatura de 35°C.

Con este propósito de estandarizar la metodología, se realizó por VPO curvas de calibración con los siguientes estándares, bencil, benzoperileno, octacosano, octaacetato de sacarosa, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxy-29H, 31H-ftalocianina y poliestirenos, utilizando los solventes aromáticos tolueno y el o-diclorobenceno en un intervalo de temperatura de 40 – 90°C y 90 – 125°C respectivamente. Encontrando que las condiciones óptimas para realizar la medida de peso molecular por VPO es tomando como referencia las curvas de octacosano y de la 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxy-29H, 31H-ftalocianina en o-diclorobenceno a 125°C para fracciones de gasóleos y SARA respectivamente.

Finalmente se observó que los datos reportados por GPC fueron más altos que los medidos por VPO, lo cual se atribuyó a la falta de estándares de calibración en el intervalo de peso molecular de 250 – 1000 g/mol, aunque los asfaltenos presentaron menor peso molecular por GPC, debido a las altas concentraciones empleadas en VPO para llevar a cabo la medida de peso molecular, lo cual favoreció la formación de agregados moleculares y por ende el aumento en el peso molecular de dichas fracciones.

* Modalidad: Tesis de Grado.

** Facultad de Ciencias, Programa de Química, Directora Marianny Yajaira Combariza.

SUMMARY

TITLE

MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION OF PETROLEUM HEAVY FRACTIONS BY VPO AND GPC. *

AUTHORS

Guerrero Candela, Nathalia María.
Suárez Ríos, Gloria Esperanza.**

KEY WORDS

Hydrocarbons, Molecular Weight, Distribution of molecular weights, GPC, VPO, Steam Pressure, Crude Heavy, Gasoil, Bottom of Vacuum and SARA.

DESCRIPTION

Molecular weight and molecular weight distribution of heavy oils and their fractions are key factors to develop stabilization models and predict feedstock properties in petrochemical industry. In this work a VPO-based methodology was developed to measure MW of gasoils of vacuum, bottom of vacuum and their corresponding SARA fractions. The results of the VPO measurements were compared with those obtained by GPC.

VPO calibration was performed using benzyl, benzo(ghi)perilene, octacosane, saccharose octaacetate, 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxy-29H, 31H-phthalocyanine and polystyrenes as standards, and toluene and o-dichlorobenzene as solvents. The instrument was operated at 40, 70, 90, 110 and 125°C. Optimal experimental conditions were found to be octacosane and the 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-octabutoxy-29H, 31H-phthalocyanine calibration curves in o-dichlorobenzene at 125°C were the primordial conditions for the analysis of gasoils and SARA fractions.

GPC MW data was found to be higher than VPO in all cases. This fact attributed to the lack of calibration standards for construction of GPC calibration curves in the 250 – 1000 g/mol range. However, asphaltenes MW was lower in GPC due to the dilution conditions of the sample, as compared to the high concentrations in VPO. High concentrations favored formation of molecular aggregates increasing consequently the MW of the sample.

* Modality: Undergraduate thesis.

** Collage of Sciences, Chemistry School, Director Marianny Yajaira Combariza.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras expresan sus más sinceros agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander por ser parte fundamental en su formación técnica y cultural, al Instituto Colombiano del Petróleo por la oportunidad de desarrollar su trabajo de tesis, a las personas que laboran en esta institución como son Uriel Navarro gestor del proyecto y guía en la realización del mismo, a Carlos Baldrich que gracias a su colaboración nos llevaron a la culminación de este proyecto, a las personas que laboran en los laboratorios de Aguas y Suelos, Caracterización y Evaluación de Crudos y Biotecnología por la ayuda prestada.

También agradecen a su directora Marianny Yajaira Combariza por su dedicación y orientación, a Beatriz Murcia y Yaneth Jimeno por su colaboración en lo referente a GPC, al Doctor Lante Carbogniani por sus innumerables aportes y valiosas enseñanzas,

Y a todas las personas que colaboraron de una u otra forma en la realización de este proyecto.

DEDICATORIA

Cada uno de mis pasos y mis logros los dedico a Dios, por ser mi mayor fortaleza en cada momento de dificultad, por regalarme la familia que hoy tengo, por la madre tan maravillosa que me dio y que con tanto sacrificio me brindó la oportunidad de llegar a ser profesional. Por el gran hombre que puso a mi lado y que con todo su amor, paciencia, apoyo y comprensión hicieron de mi la mujer y profesional que hoy soy y por todas y cada una de las personas que en algún momento de la vida me brindaron su apoyo y amistad.

Nathalia María Guerrero Candela.

Dedico cada uno de mis triunfos a mi madre y mi esposo por todo su apoyo, amor y comprensión en cada momento de dificultad y alegría. A mi hijo, Camilo, por brindarme una palabra de aliento cada vez que lo necesité, por regalarme una sonrisa en cada momento de tristeza, por ser mi mayor motivación para salir adelante, venciendo cada uno de los obstáculos que me presenta la vida y por estar compartiendo conmigo este gran logro en mi vida personal y profesional.

Gloria Esperanza Suárez Ríos.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
1. MARCO TEÓRICO	5
1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS	5
1.1.1 Crudo.....	5
1.1.2 Composición Química.	5
1.1.3 Clasificación básica.	5
1.2 CRUDOS PESADOS	7
1.2.1 Estructura Molecular del Crudo.....	7
1.2.2 Interacciones Moleculares.	8
1.3 PROCESOS DE REFINACIÓN DEL CRUDO	9
1.3.1. Destilación.....	9
1.3.2 Desasfaltado (Demex).	10
1.3.3 Craqueo Catalítico (FCC).	10
1.3.4 Viscorreducción.	10
1.4 PESO MOLECULAR	10
1.4.1 Fraccionamiento Analítico.....	11

1.4.1.1 Saturados.....	14
1.4.1.2 Aromáticos.....	14
1.4.1.3 Resinas.....	15
1.4.1.4 Asfaltenos.....	16
1.4.2 Métodos Analíticos para la Determinación de Pesos Moleculares.....	17
1.4.2.1 Osmometría de Presión de Vapor.....	17
1.4.1.2 Cromatografía de permeación en gel o cromatografía de exclusión por tamaño.....	21
1.4.1.3 Peso Molecular de las Fracciones SARA.....	22
1.5 MARCO DE ANTECEDENTES.....	23
2. METODOLOGÍA.....	29
2.1 Materiales y Reactivos.....	29
2.2 DESCRIPCION DE PROCEDIMIENTOS Y ESTABLECIMIENTO DE LAS... CONDICIONES DE TRABAJO.....	31
2.2.1 Osmometría de Presión de Vapor.....	31
2.2.1.1 Estabilización del equipo.....	32
2.2.1.2 Medida de pesos moleculares menores de 500 g/mol.....	33
2.2.1.3 Medida de pesos moleculares mayores de 500 g/mol.....	35
2.2.1.4 Validación del Método.....	37
2.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel.....	38
2.2.2.1 Estabilización del Equipo.....	39
2.2.2.2 Curva de Calibración y Medida de las Muestras.....	39

2.2.2.3 Procesamiento de la Curva de Calibración.....	41
2.2.2.4 Procesamiento de las muestras.	42
3.1 OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR	43
3.1.1 Medidas de pesos moleculares menores de 500 g/mol.	43
3.1.2 Medida de pesos moleculares mayores de 500 g/mol.	49
3.1.3 Peso Molecular de Gasóleos.	55
3.2 ESTUDIO DE REPETIBILIDAD DE LA MEDIDA	72
3.3 DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES POR GPC.....	73
3.3.1 Curva de calibración	73
3.3.2 Distribución de Pesos Moleculares de los Gasóleos.....	74
3.3.3 Distribución de pesos moleculares de Saturados y aromáticos	75
3.3.4 Distribución de Pesos Moleculares de las Resinas	76
3.3.5 Distribución de pesos moleculares de los Asfaltenos	77
3.3.6 Distribución de Pesos Moleculares del Fondo de Vacío	78
CONCLUSIONES.....	80
RECOMENDACIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA	85
ANEXOS	92

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Características Fisicoquímicas de algunos crudos colombianos.	6
Tabla 2. Condiciones de operación VPO para PM<500 g/mol.	34
Tabla 3. Condiciones de operación VPO para PM > 500 g/mol.	36
Tabla 4. Mezcla de estándares para la curva de calibración GPC.	40
Tabla 5. Datos de las curvas de calibración construidas con estándares de PM < 500 g/mol.	44
Tabla 6. Datos de las curvas de calibración construidas con estándares de PM > 500 g/mol.	49
Tabla 7. Datos peso Molecular de Gasóleos de los cortes 1, 3, 5 del Crudo Cusiana en Tolueno	56
Tabla 8. Datos peso Molecular de Gasóleos de los cortes 1, 3, 5 del Crudo Cusiana en O-diclorobenceno.	56
Tabla 9. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en Tolueno a 40°C.	59
Tabla 10. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en Tolueno a 70°C.	59
Tabla 11. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en O-diclorobenceno a 110°C.	59
Tabla 12. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en O-diclorobenceno a 125°C	60
Tabla 13. Diferencia entre el PM medido por VPO en Tolueno y el calculado por análisis SARA.	69
Tabla 14. Diferencias entre el PM medido por VPO en O-DCB y el calculado por	

análisis SARA.	70
Tabla 15. Estudio de repetibilidad del método de VPO en O-diclorobenceno a 125°C.....	72
Tabla16. Distribución de pesos moleculares de los gasóleos con detector de Índice de refracción.	74
Tabla 17. Distribución de pesos moleculares de saturados y aromáticos con detector de Índice de Refracción	75
Tabla 18. Distribución de pesos moleculares de las resinas con detector de Índice de Refracción.	76
Tabla 19. Distribución de pesos moleculares de los asfaltenos con detector de Índice de Refracción	77
Tabla 20. Distribución de pesos moleculares del fondo de vacío con detector de Índice de refracción.....	79
Tabla A21. Composición en masa de las Fracciones SARA del F.V del Crudo LCT.	95
Tabla A22. Algunas propiedades de los solventes más frecuentemente usados para VPO	97
Tabla A23. Tiempo de estabilización como función de la temperatura de medida.	98
Tabla A24. Tipos de curvas para GPC	99
Tabla A25. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octaacetato de Sacarosa – Tolueno a 40°C.....	103
Tabla A26. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina – Tolueno a 40°C.....	103
Tabla A27. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2500) - Tolueno a 40°C.....	103
Tabla A28. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octaacetato de Sacarosa – Tolueno a 70°C.....	104
Tabla A29. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina – Tolueno a 70°C.....	104

Tabla A30. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2050) - Tolueno a 70°C.....	104
Tabla A31. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina – O-DCB a 110°C.....	105
Tabla A32. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2050) – O-DCB a 110°C.....	105

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Fraccionamiento de un crudo pesado con diferentes solventes.....	12
Figura 2. Separación de Asfaltenos, Resinas, Aromáticos y Saturados de un crudo con diferentes solventes.	12
Figura 3. Obtención de Resinas I y II de un crudo mediante cromatografía de adsorción.....	14
Figura 4. Estructura Propuesta de un Asfalteno.	16
Figura 5. Osmómetro de Presión de Vapor Knauer K-7000.	19
Figura 6. Vista Superior de la Celda de Medida.	32
Figura 7. Cabeza y Celda del Osmómetro.....	32
Figura 8. Curva de Calibración Típica para PM < 500 g/mol.	45
Figura 9. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de bencil – tolueno.....	46
Figura 10. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de benzoperileno -tolueno.	46
Figura 11. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de octacosano -tolueno.	46
Figura 12. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de bencil – o- diclorobenceno.....	47
Figura 13. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de benzoperileno – o-diclorobenceno.	47
Figura 14. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de octacosano – o-diclorobenceno.....	47
Figura 15. Curva de calibración típica para PM > 500 g-mol.	51

Figura 16. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa. sacar – tolueno.....	51
Figura 17. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa. ftalo – tolueno.....	52
Figura 18. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa.fta lo – o-diclorobenceno.	52
Figura 19. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de poliestireno – o-diclorobenceno.....	52
Figura 20. Estructura del Octaacetato de Sacarosa.....	55
Figura 21. Peso Molecular de asfaltenos en tolueno a 40 – 70°C.	61
Figura 22. Peso Molecular de asfaltenos en O-DCB a 110 – 125°C.	61
Figura 23. Variación del PM de los Asfaltenos con la Polaridad del Solvente.	63
Figura 24.. Efecto de la Concentración sobre la Masa Molar de Asfaltenos en O-DCB a 125°C.....	65
Figura 25. Efecto de la Concentración sobre la Masa Molar de Asfaltenos en Tolueno a 70°C.	65
Figura 26. Medidas de VPO para Asfaltenos en Tolueno a 70°C.	66
Figura 27. Medidas de VPO para Asfaltenos en O-DCB a 125°C	67
Figura 28. Curva de calibración detector Índice de Refracción.	73
Figura 29. Cromatograma de los gasóleos del crudo Cusiana utilizando detector de índice de refracción.	74
Figura 30 .Cromatograma de Las fracciones saturada y aromática del crudo LCT utilizando detector de índice de refracción.....	75
Figura 31. Cromatograma de la resina del crudo LCT detector índice de refracción.	76
Figura 32. Peso promedio M_w , M_n y M_p de los asfaltenos del crudo LCT a diferentes concentraciones.....	77
Figura 33. Cromatograma asfaltenos a diferentes concentraciones del crudo LCT	77

Figura 34. Cromatograma del fondo de vacío del crudo LCT con detector de índice de refracción.....	78
Figura A35. Procedimiento ASTM D-4124.....	92
Figura A36. Procedimiento ASTM D-2007.....	93
Figura A37. Procedimiento para Separación Asfaltenos – Maltenos.	94
Figura A38. Procedimiento de Separación de Maltenos.....	95
Figura A39. Distribución típica de pesos moleculares.....	107

LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. MONTAJE DEL MÉTODO SARA A ESCALA PREPARATIVA PARA FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.....	92
ANEXO B. ELEMENTOS, DISEÑO Y MONTAJE DE LA CELDA DE MEDIDA	96
ANEXO C. CONDICIONES DE TRABAJO FRECUENTEMENTE USADAS EN VPO	97
ANEXO D. TIPOS DE CURVAS PARA GPC	99
ANEXO E. DESTILACIÓN SIMULADA.....	100
ANEXO F. CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR DEL FONDO DE VACÍO DEL CRUDO LCT UTILIZANDO EL \$1 ÉLISIS SARA	103
ANEXO G. MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR GPC O SEC	106

INTRODUCCIÓN

En la explotación petrolera actual es cada vez más común encontrarse con crudos pesados y bitúmenes, que paulatinamente se han ido incorporando en los esquemas de refinación. La presencia de fracciones pesadas en las cargas de alimentación en los procesos de refinación no solo aumenta la producción de fondos de barril sino también afecta el rendimiento y la calidad de los productos livianos, ocasionando grandes pérdidas económicas a la empresa y al país.

Para caracterizar los crudos pesados y sus fracciones más pesadas, se utiliza la separación cromatográfica SARA, que permite obtener los componentes de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Los asfaltenos y resinas son los hidrocarburos más pesados, contienen la mayor proporción de heteroátomos del crudo (Ni, V, N, S y O), presentan el mayor punto de ebullición y pueden precipitar durante los procesos de producción, pretratamiento y transporte del crudo. Adicionalmente, presentan la mayor tendencia a formar coque, son responsables del envenenamiento de catalizadores y del taponamiento de tuberías y equipos como bombas, intercambiadores de calor y tanques de almacenamiento, incrementándose los costos de operación.

Para prevenir o disminuir la deposición de asfaltenos, se deben estudiar y establecer las condiciones que causan su precipitación y desarrollar modelos predictivos de comportamiento. De fundamental importancia para llevar a cabo estos propósitos es la caracterización química y estructural, donde el peso molecular es uno de los parámetros más importantes.

La determinación de pesos moleculares de las fracciones asfálticas ha sido objeto de innumerables estudios. En general en la industria petroquímica los métodos más utilizados para establecer el peso molecular de las fracciones SARA de un crudo pesado son la Cromatografía de Permeación en Gel, (*Gel Permeation Chromatography*, GPC) y la Osmometría de Presión de Vapor (*Vapor Phase Osmometry*, VPO).

Es ampliamente conocida la rápida declinación de las reservas de crudos del país, donde a la rata de producción actual se tendrá que importar crudo a partir del año 2009. Es por esto, que las reservas de crudos pesados han cobrado especial interés, por lo que en los últimos años se ha incrementado su adición en los esquemas de refinación de la refinería de Barrancabermeja, hasta llegar en la actualidad alrededor de 33.000 BPD de estos crudos. Pensando en esta gran necesidad de procesar los crudos pesados y en la falta de información química y estructural de sus fracciones pesadas, fue que el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) en asocio con las Universidades Industrial de Santander, de Antioquia y Nacional de Colombia, establecieron en el año 2003 un convenio de Cooperación Tecnológica con el propósito de estudiar y caracterizar con mayor profundidad los principales crudos de los esquemas de refinación de ECOPETROL S. A. El objetivo final de ésta caracterización profunda es desarrollar modelos de simulación, que permita predecir los rendimientos y las propiedades de cargas y productos de los principales procesos del fondo del barril: Demex, Viscorreducción, Unibon y FCC. Para la generación de estos modelos, el peso molecular de las fracciones se convierte en un parámetro fundamental y sin el cual es imposible obtener los resultados esperados.

Entre los aportes más importantes del presente trabajo se encuentra la estandarización de una metodología analítica basada en VPO para la

determinación de pesos moleculares de fracciones pesadas de crudos colombianos y su correlación con la técnica de GPC. Los resultados de esta investigación tendrán un impacto profundo en las condiciones de operación y por lo tanto la optimización de los procesos de refinación de crudos colombianos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un método para la determinación de pesos moleculares por VPO y la distribución de pesos moleculares por GPC, para fracciones pesadas de petróleo (482°C+).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❑ Establecer las curvas de calibración del Osmómetro de Presión de Vapor utilizando patrones de poliestireno, compuestos aromáticos, parafinas y ftalocianinas.
- ❑ Determinar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de gasóleos y fracciones SARA de los fondos de vacío provenientes del crudo LCT, mediante las técnicas de VPO y GPC.
- ❑ Definir el papel que desempeñan los solventes seleccionados: tolueno y o-diclorobenceno sobre el peso molecular de las fracciones pesadas de petróleo medidas por VPO.
- ❑ Definir el intervalo de concentración y temperatura más adecuado para llevar a cabo las medidas de peso molecular de fracciones pesadas del petróleo por VPO.
- ❑ Comparar los datos obtenidos por GPC con VPO.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DE LOS CRUDOS

1.1.1 Crudo. Es un líquido molecular complejo que se auto organiza. Se halla en el interior de la tierra, almacenado en capas o estratos de roca porosa, en capas de arena o sobre una capa impermeable. Cada yacimiento esta constituido por una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, formados principalmente de carbono e hidrógeno y pequeñas proporciones de heterocompuestos con presencia de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales.³⁷

1.1.2 Composición Química. Los crudos se componen de tres grupos principales de compuestos: parafínicos, nafténicos y aromáticos. Los primeros son hidrocarburos con cadenas lineales o ramificadas y sin ningún tipo de anillos en su estructura. Los segundos corresponden a hidrocarburos saturados con uno a mas anillos en su estructura, cada uno de los cuales puede tener una a más cadenas parafínicas; y los terceros representan los hidrocarburos que contienen uno o más anillos bencénicos en su estructura, son altamente insaturados, además contienen sustituciones de cadenas parafínicas y anillos nafténicos.^{5,34,35}

1.1.3 Clasificación básica. Existen diferentes métodos para clasificar los crudos, que proporcionan información valiosa, para su producción, comercialización, transporte y refinación. No existe un sistema de clasificación único que proporcione la información requerida para tomar las mejores decisiones sobre la

calidad y aplicación del crudo, y se recomienda correlacionar los diferentes métodos existentes para sacar el mayor provecho y conocimiento del crudo.

El parámetro más utilizado para la clasificación de los crudos es su gravedad API. La **Gravedad API** (**°API**, *American Petroleum Institute*) medida a temperatura estándar de 60 °F es una función de la **Gravedad Específica (GE)** y se representa por la siguiente ecuación:³

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{GE(15^{\circ}C)} - 131.5$$

De acuerdo con esta clasificación los crudos pueden ser:

- convencionales o ligeros: más de 20 °API.
- pesados: entre 10 y 20 °API.
- extra pesado: Menos de 10 °API

En la tabla 1 presenta la clasificación de los crudos colombianos según su °API, contenido de Ni y V y contenido de azufre:

Tabla 1. Características Fisicoquímicas de algunos crudos colombianos.

TIPO DE CRUDO	°API	CRUDO	PROPIEDADES		
			°API	%S (%m)	Ni+V (ppm)
Livianos	>30	Cusiana	40,2	0,203	0,900
		Cupiagua	44,7	0,062	0,003
Intermedios	20-30	Juncal	26,3	0,550	90,00
		Toqui-Toqui	22,5	0,918	150,0
Pesados	10-20	Rubiales	12,8	1,287	204,0
		Castilla	12,8	2,358	464,0
Extrapesados	<10	San Fernando	8,7	3,050	608,0

* datos tomados de ASSAY'S de crudos. Base de datos ICP (1995-2000)

1.2 CRUDOS PESADOS

Presentan un °API menor de 20 y usualmente contienen un alto porcentaje de metales como Ni, V, y heteroátomos como S y N. En su composición predominan los hidrocarburos nafténicos y aromáticos con una cantidad considerable de resinas y asfaltenos, característica que aumenta su viscosidad. Los pesos moleculares de crudos pesados varían entre 500 y 700 Daltons y el análisis elemental típico para un crudo pesado corresponde a: 83+/- 2% de carbono; 10.3+/-1% de hidrógeno; 0.5+/-0.2% de nitrógeno, 1.2+/-0.5% de oxígeno y 4.6+/- 1% de azufre³⁴. De la destilación de estos crudos se obtienen bajos rendimientos de fracciones livianas y gasóleos, y mayores cantidades de residuos no destilable, usualmente utilizados para la elaboración de asfalto.

1.2.1 Estructura Molecular del Crudo. La estructura molecular de los crudos pesados es muy compleja. Sin embargo el desarrollo reciente de modelos moleculares, como el de 'pendant-core" propuesto por Wiehe⁴¹, ha aumentado la información disponible sobre crudos pesados o residuos de vacío.^{18,19} Otros autores han estudiado y medido, las interacciones tipo Van Der Waals²³ entre moléculas de asfaltenos y resinas, y el tamaño y la forma de los agregados asfalténicos,²⁸ verificando que estos elementos no son "micelas", como se había sugerido anteriormente, sino agregados rígidos con zonas huecas que pueden ser ocupadas por pequeñas moléculas.¹⁸

León¹⁸ propuso el modelo molecular más reciente para un crudo pesado, similar al propuesto por Wiehe, en cuanto a la constitución de la parte hidrocarbonada de las moléculas, extendiéndose la inclusión de los heteroátomos y la interacción entre las moléculas, lo que facilita las asociaciones moleculares.

Al igual que en los demás modelos moleculares propuestos,^{23,41} la fracción de saturados esta compuesta por un mayor número de estructuras alifáticas (ramas) que aromáticas (troncos) y a medida que se aumenta la complejidad de las moléculas (resinas y asfaltenos), van disminuyendo el número de estructuras alifáticas y nafténicas, y aumentando las aromáticas. El coque, esta compuesto casi en su totalidad de troncos. La presencia de heteroátomos (S, N, O) es asociada básicamente a los troncos. El modelo molecular expuesto permite predecir cualitativamente el comportamiento del crudo bajo diversas condiciones e incluso estudiar la evolución química del mismo con la temperatura.¹⁸

1.2.2 Interacciones Moleculares. Las asociaciones moleculares típicas presentes en los crudos, a temperatura ambiente, son unidades de forma esférica, constituidas por tres o cuatro asfaltenos, con dos o más resinas. La formación de estas asociaciones corresponde a una combinación de interacciones moleculares y a factores energéticos y estéricos.¹⁸

En general, las interacciones dominantes en estas asociaciones, son de tipo Lifshitz – Van Der Waals, que son originadas en las nubes electrónicas. Sin embargo también se presentan, en menor grado, otro tipo de interacciones tales como dipolo inducido dipolo inducido, dipolo – dipolo e incluso ácido – base. Todas ellas determinan la estructura de las asociaciones moleculares y, eventualmente, las transiciones de fase del crudo.¹⁸

El modelo molecular deja clara la existencia de interacciones moleculares, no solo entre las estructuras más pesadas, sino que también pueden asociarse a estructuras parafínicas y nafténicas e incluso aromáticas (resinas) que, al quedar atrapadas entre los agregados de asfaltenos, muy seguramente precipitan como coque.³⁹

1.3 PROCESOS DE REFINACIÓN DEL CRUDO

1.3.1. Destilación. El proceso de destilación se realiza normalmente en dos etapas, destilación atmosférica y destilación al vacío. En la primera, el crudo se somete únicamente a un incremento de temperatura, del cual se retiran las fracciones más livianas del petróleo como son: las Naftas, ($< 171^{\circ}\text{C}$), el Queroseno ($171\text{-}248^{\circ}\text{C}$), y los destilados o gasóleos atmosféricos, comúnmente llamados ACPM liviano ($248\text{-}315^{\circ}\text{C}$) y ACPM pesado ($315\text{-}371^{\circ}\text{C}$), quedando en el fondo de la torre el residuo atmosférico y/o crudo reducido ($371^{\circ}\text{C}+$), el cual se somete al segundo tipo de destilación, donde además de incrementar la temperatura, se utiliza la presión como herramienta para disminuir el punto de ebullición de los compuestos presentes. Las fracciones obtenidas en este último proceso son llamadas gasóleos de vacío, que según su temperatura de ebullición se clasifican en³: gasóleos livianos, GLV ($371\text{-}426^{\circ}\text{C}$) constituidos por compuestos saturados, aromáticos y heteroaromáticos, alquílbenzenos, naftalenos y fenantrenos; gasóleos medios, GMV ($426\text{-}482^{\circ}\text{C}$) compuestos por saturados, aromáticos y compuestos polares; y gasóleos pesados, GPV ($482\text{-}525^{\circ}\text{C}$) son muy complejos entre el 50 y el 80% de sus moléculas contienen heteroátomos.

El residuo de esta destilación es llamado fondo de vacío ($525\text{-}550^{\circ}\text{C}+$) y está compuesto principalmente por resinas y asfaltenos, algunos hidrocarburos lineales de alto peso molecular y tal vez por hidrocarburos saturados de cadenas cíclicas. Se considera que es la fracción del petróleo más pesada y complicada de procesar,³¹ por lo cual es sometido a procesos de mejoramiento como: Desasfaltado, Hidrogenación, para pasar posteriormente a las Unidades de Ruptura Catalítica (URC).

1.3.2 Desasfaltado (Demex). El proceso consiste en la separación de compuestos pesados y livianos de los fondos de vacío utilizando una mezcla *propano – butano*. El extracto obtenido es llamado DMO, con bajo contenido de nitrógeno, azufre y de metales (especialmente Níquel y Vanadio) y el cual sirve de carga a la planta de UNIBON, donde es sometido a un proceso de Hidrogenación que permite eliminar contaminantes, tales como: azufre, níquel, vanadio, sodio y carbón..^{6,31}

1.3.3 Craqueo Catalítico (FCC). Es un proceso de ruptura catalítica para conversión de fracciones pesadas de hidrocarburos en productos más livianos. Esta ruptura se puede llevar a cabo utilizando el rompimiento térmico, a altas temperaturas, y la ruptura catalítica, usando catalizadores de tipo zeolítico. En este último procedimiento se necesita menor cantidad de energía para romper los enlaces. Los productos obtenidos en el proceso, se separan en 6 corrientes principales: gas combustible, etano – etileno, GLP, gasolina, aceite liviano de ciclo y *slurry*.

1.3.4 Visorreducción. Es un proceso de descomposición de fondos de vacío y/o fondos DEMEX, a través de una exposición a altas temperaturas para producir gases y líquidos más livianos (Nafta y/o Gasóleos).

1.4 PESO MOLECULAR

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares constituyen una valiosa información para optimizar los procesos de refinación descritos anteriormente.

Debido a que el crudo es una mezcla tan compleja debe fraccionarse, ya que no existe método analítico que pueda analizar algo tan complicado, a continuación se describirán algunos de los métodos de fraccionamiento más comunes.

1.4.1 Fraccionamiento Analítico. Existen diferentes métodos para fraccionar los crudos, tales como la destilación, el tratamiento con solventes y la separación cromatográfica, entre otros.^{11,34,35,39}

□ **Tratamiento con solventes.** La aplicación de esta técnica depende del tipo de fracciones que se desee separar. Generalmente se emplean diferentes solventes y condiciones de separación para lograr el objetivo. Algunas marchas analíticas basadas en esta técnica se muestran en las figuras 1 y 2.

Mediante el fraccionamiento con solventes se logra una separación sin pérdida de material y se pueden obtener fracciones con diferentes polaridades. Durante el procedimiento es necesario tener en cuenta algunas variables, que influyen directamente sobre las características de la fracción a separar, como el tipo de solvente, la temperatura, la relación solvente carga y el tiempo de contacto.^{14,34} En el caso específico de la separación de asfaltenos el tratamiento con solventes es la técnica más utilizada, pues se usan solventes parafínicos, sin ninguna condición particular.³⁵ En otros casos, cuando se deben usar bajas temperaturas y grandes volúmenes de solventes, la técnica es poco atractiva.

Figura 1. Fraccionamiento de un crudo pesado con diferentes solventes. (Tomado de 35).

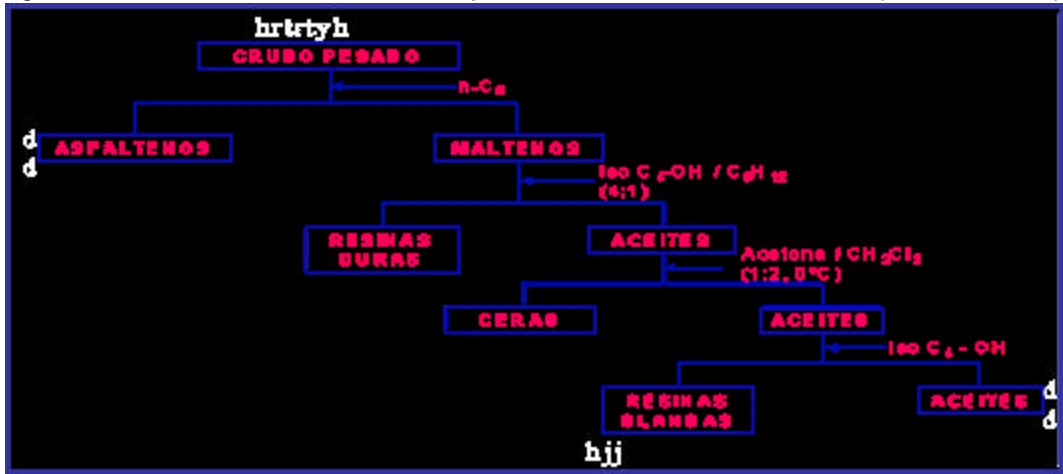
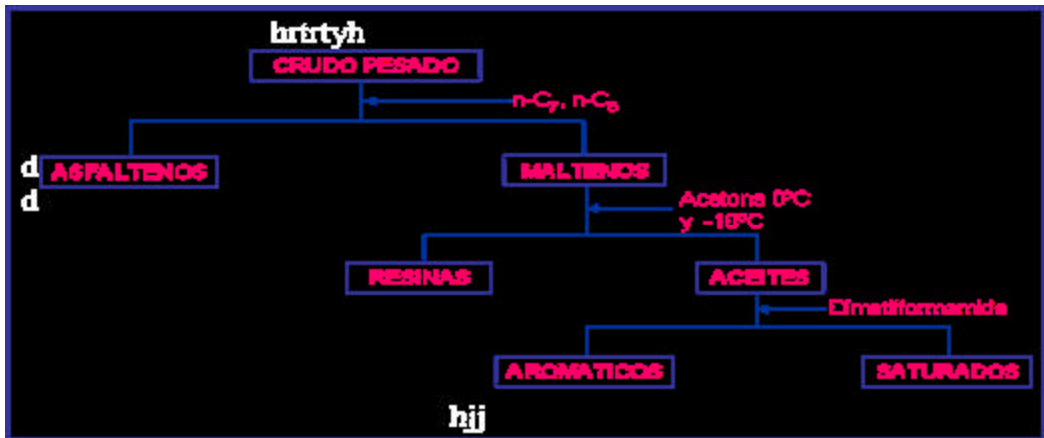


Figura 2. Separación de Asfaltenos, Resinas, Aromáticos y Saturados de un crudo con diferentes solventes. (Tomado de 35).



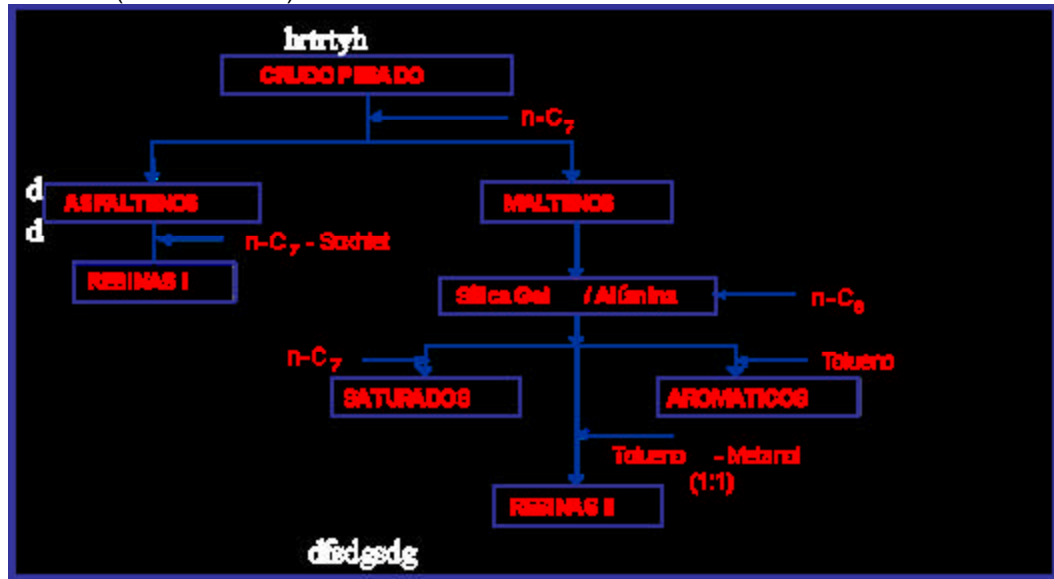
- **Separación cromatográfica.** La cromatografía permite separar, aislar e identificar los componentes de mezclas complejas. En esta técnica los analitos se distribuyen en dos fases: una estacionaria y otra móvil, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es retenido, en cierto grado, por la fase estacionaria y arrastrado por la fase móvil. En el fraccionamiento de crudos se utiliza generalmente la cromatografía sólido-líquido, utilizando como

fase estacionaria un sólido poroso finamente dividido (sílica gel (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y arcilla) y como fase móvil un solvente de bajo peso molecular..

Los componentes de la mezcla interactúan con la fase estacionaria mediante fuerzas intermoleculares reversibles tal como: Fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo – dipolo, puentes de hidrógeno, débiles enlaces covalentes. La fuerza de atracción depende del adsorbente y del grupo funcional presente en la molécula y la posición de equilibrio depende de la fuerza relativa de la adsorción, de la muestra y del solvente. El amplio intervalo de fuerzas intermoleculares para los diferentes grupos funcionales, hacen más grande el intervalo de adsorción para los diferentes tipos de moléculas.³³ Existen diferentes factores que afectan el proceso de migración a través del lecho poroso, de hecho, la distancia atravesada en un tiempo dado por diferentes moléculas de un mismo material no es constante. Sin embargo, la selección apropiada de la fase estacionaria y la fase móvil (solvente), permite la separación de mezclas multicomponentes.

Al separar por este método las fracciones pesadas del petróleo, es necesario remover completamente los asfaltenos, generalmente por precipitación, pues su presencia interfiere en el análisis e incluso pueden adsorberse irreversiblemente sobre el adsorbente.³⁰ En la figura 3, se muestra el método de separación de Corbelt, más conocido como SARA, donde, inicialmente se precipitan los asfaltenos del crudo o fracción pesada a estudiar. La muestra disuelta en n-heptano ($n\text{-C}_7$) y libre de asfaltenos se pasa por una columna rellena de sílica gel/alúmina, en la cual no se retienen las moléculas saturadas, que se recogen como la primera fracción; seguidamente los compuestos aromáticos eluyen de la columna con tolueno, y las resinas con una mezcla tolueno/metanol (1:1).

Figura 3. Obtención de Resinas I y II de un crudo mediante cromatografía de adsorción. (Tomado de 35).



Independientemente del proceso de fraccionamiento utilizado, el objetivo final es siempre obtener las fracciones saturadas, aromáticas, resinas y asfaltenos. A continuación se comenta sobre las características de cada una de ellas:

1.4.1.1 Saturados. Son una fracción, incolora o lechosa compuesta principalmente de parafinas (sólidas y líquidas) y cicloparafinas (naftenos). Esta fracción se concentra principalmente en las fracciones livianas, aunque es posible encontrarlos pero en menor cantidad en las fracciones más pesadas del crudo.³²

1.4.1.2 Aromáticos. Son líquidos altamente viscosos de color amarillo a rojo con estructuras moleculares que contienen compuestos mono, di y poliaromáticos con uniones condensadas de anillos nafténicos junto con cadenas parafínicas asociadas. Esta fracción es el medio de dispersión de los asfaltenos en el crudo; su peso molecular es ligeramente mayor que el de los saturados.³²

1.4.1.3 Resinas. Las resinas se encuentran formando parte de las fracciones más pesadas del crudo. Son conocidas también, como hidrocarburos aromáticos polares. Son compuestos sólidos, semisólidos y en algunos casos aceites viscosos, de color oscuro, conformadas por estructuras aromáticas, nafténicas y heteroátomos (nitrógeno, azufre y oxígeno) que le dan carácter polar.³²

En las resinas la mayor parte de los heteroátomos forman parte de estructuras cíclicas y una pequeña parte conforma los puentes entre diferentes fragmentos de la molécula. Se considera que cada molécula de resina contiene de uno a tres heteroátomos.³⁶ El azufre está presente en las resinas en forma de anillos tiofénicos y tetrahidrotiofénicos condensados con anillos alicíclicos y aromáticos. El nitrógeno se encuentra condensado en fragmentos cíclicos derivados del pirrol (nitrógeno neutro) y piridina (nitrógeno básico). Está presente además en otros complejos de tipo porfirínico, principales responsables del contenido de metales (Ni y V) que aunque en menor proporción que en los asfaltenos,³⁶ también se encuentran formando parte del cuerpo de las resinas.

Las resinas son solubles en líquidos que precipitan los asfaltenos (n-alcenos) y en muchos solventes orgánicos. Son similares a la fracción de asfaltenos en tamaño y estructura molecular, pero difieren en la magnitud de condensación y en las características fisicoquímicas. Las resinas no se depositan solas pero juegan un papel importante en la deposición de los asfaltenos, ya que se absorben en la superficie macromolecular de los asfaltenos estabilizándolos. También actúan como agentes peptizantes rodeando a las moléculas de los asfaltenos y permitiendo que permanezcan dispersos en el crudo.³²

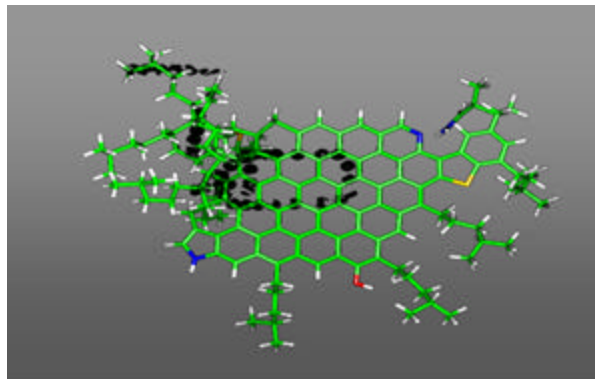
Las resinas se pueden clasificar en dos grupos:¹⁰

- ❑ Resinas I: Son las que coprecipitan con los asfaltenos después de adicionar el alcano, pues se encuentran formando parte del agregado resina-asfalteno en el crudo.

- ❑ Resinas II: se encuentran formando parte de la fracción de maltenos (fracción soluble en n-alcenos) que se obtiene como filtrado del proceso de precipitación de asfaltenos. Esta fracción es posteriormente separada de los maltenos.

1.4.1.4 Asfaltenos. Los asfaltenos se definen formalmente como una fracción compleja del crudo que precipita cuando a éste se le adiciona una n-alceno, usualmente n-pentano o n-heptano.²⁵ Los asfaltenos se caracterizan por ser sólidos amorfos, que se descomponen con incremento de temperatura. Son insolubles en solventes parafínicos livianos y solubles en compuestos altamente aromáticos como el xileno y tolueno; no son volátiles y constituyen la fracción más pesada y polar del petróleo.

Figura 4. Estructura Propuesta de un Asfalteno.



Los asfaltenos están constituidos por hidrocarburos alifáticos y aromáticos pesados y otros compuestos orgánicos de diferente peso molecular y polaridad, además de algunos metales pesados como vanadio y níquel. Las cadenas de asfaltenos permiten su asociación con metales, oxígeno, azufre, nitrógeno. En su estructura poseen anillos policíclicos y aromáticos condensados de gran peso molecular y se encuentran polidispersos, es decir, el tamaño de sus agregados no es homogéneo.^{25,34}

1.4.2 Métodos Analíticos para la Determinación de Pesos Moleculares.

Existen diversos métodos para la determinación de pesos moleculares que en general se pueden clasificar en directos e indirectos. Entre los directos se encuentran la Espectrometría de Masas de Alta Resolución, la Osmometría de Membrana y la Crioscopía, entre otros. Dentro de los métodos indirectos se destacan VPO y GPC, los más utilizados en la industria petrolera.

1.4.2.1 Osmometría de Presión de Vapor. La Osmometría de Presión de Vapor es una técnica sencilla y económica que proporciona el peso molecular promedio y no su distribución. Las mediciones están basadas en las propiedades coligativas de la solución y por lo tanto dependen del número de moléculas disueltas.

Esta técnica se basa en la reducción de la presión de vapor de un solvente puro cuando a éste se le agrega un soluto. Este comportamiento está descrito por la *ley de Raoult*, la cual indica que la presión de vapor de una solución es menor que la presión de vapor del solvente puro.

$$\text{Ley de Raoult: } P_A = X_A * P_A^*$$

Donde,

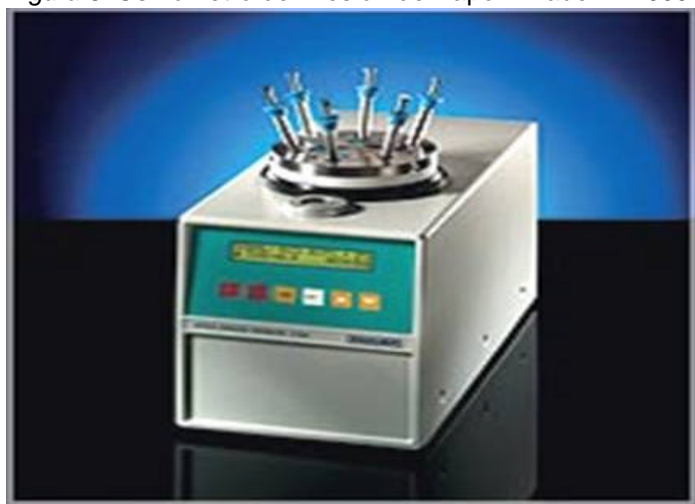
P_A : Presión de vapor parcial de A.

X_A : Fracción molar de A.

P_A^* : Presión de vapor del solvente puro.

El equipo de VPO (Fig. 5), consta básicamente de dos termistores que hacen parte de un puente de Wheatstone, los cuales se encuentran localizados en una celda, en la cual la fase gaseosa está saturada con vapor de solvente puro. Al añadir a ambos termistores una gota de solvente puro, la diferencia de temperatura y por lo tanto de potencial entre los dos termistores es cero, lo cual indica el equilibrio del sistema. Durante la medida, una de las gotas de solvente es reemplazada por una gota de solución, lo cual ocasiona una diferencia entre la presión de vapor de las dos gotas. Para lograr establecer nuevamente el equilibrio, una parte del vapor que se encuentra saturando la celda, se condensa sobre la gota de solución hasta que las presiones se equilibran nuevamente; este aumento en la presión de vapor de la solución ocasiona un incremento en la temperatura, el cual es proporcional al número de partículas disueltas en solución. Una vez que el equilibrio es alcanzado, se logra medir un valor constante, el cual es registrado como una diferencia de potencial. De esta manera la masa molar de una muestra puede ser determinada, si se conoce su concentración.^{20,22}

Figura 5. Osmómetro de Presión de Vapor Knauer K-7000.



El método VPO está basado en el principio que la magnitud de la presión de vapor disminuye con la adición de un soluto y este cambio puede ser relacionado con la temperatura utilizando la ecuación de Clapeyron.

$$\frac{dP^{SAT}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \quad (A1)$$

Donde ΔH^{lv} es el calor de vaporización en Julios y ΔV^{lv} es el cambio en el volumen molar en m^3/mol .

Para bajas presiones de vaporización, se puede suponer que la fase vapor es un gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable comparado con el volumen molar del vapor.

$$\frac{dP^{SAT}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2 / P^{SAT}} \quad (A2)$$

Para pequeños cambios en la presión, dP^{SAT} puede ser remplazado por Δp^{SAT} , y para pequeños cambios de temperatura, dT puede ser remplazado por ΔT . Para una solución suficientemente diluida la presión de vapor baja puede ser relacionada con la concentración usando la ley de Raoult, que esta dada por:

$$\Delta P^{SAT} = P^{SATX} X_2 = P^{SAT} * \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (A3)$$

Donde X_2 es la fracción molar del soluto en la solución y N_1 y N_2 representan el número de moles del solvente y soluto, respectivamente. Para muy pequeñas concentraciones del soluto, $N_1 + N_2 \cong N_1$, y la ecuación A2 se convierte:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H^{lv}} * \frac{M_1}{1000} * \frac{C_2}{M_2} \quad (A4)$$

Donde C_2 es la concentración del soluto en g/Kg y M_1 y M_2 son los pesos moleculares del solvente y el soluto, respectivamente. Debido al cambio en el voltaje, el ΔE observado es proporcional al cambio de temperatura, ΔT , por lo tanto la ecuación A4 se convierte en:

$$\Delta E = K \frac{C_2}{M_2} \quad (A5)$$

Donde C_2 puede ser expresado en g/Kg o g/L, y K es la constante de proporcionalidad que también incluye pérdidas de calor por radiación, conducción y convección. Para soluciones de concentración finita, cuando la suposición de solución ideal no es valida, la relación está dada por:

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K * \frac{1}{M_{app}} = K * \left(\frac{1}{M_2} + A_2 C_2 + A_3 C_3^2 + \dots \right) \quad (A6)$$

Donde M_{app} es el peso molecular aparente del soluto en g/mol o en Daltons.

Para la mayoría de las soluciones es suficiente solamente con incluir el primer término de concentración en la ecuación A6 así que los datos experimentales pueden ser ajustados a una línea curva para extrapolación a concentración cero.

$$\frac{\Delta E}{C_2} = K * \frac{1}{M_{app}} = K * \left(\frac{1}{M_2} + A_2 C_2 \right)$$

Para determinar la constante de calibración se grafica $\Delta E/C_2$ en función de C_2 y el intercepto de esta gráfica en el eje Y, corresponde al valor de la constante de calibración. Esto se logra debido a que la masa molar del soluto es conocida. El cociente entre la constante de calibración y la constante de medida es el peso molecular de la muestra de concentración conocida.^{20,22}

1.4.1.2 Cromatografía de permeación en gel o cromatografía de exclusión por tamaño. La técnica o GPC (*Gel Permeation Chromatography*) o SEC (*Size exclusion Chromatography*), es el nombre genérico dado a la separación por cromatografía líquida de macromoléculas con base en su tamaño molecular. El término GPC se refiere al uso de geles orgánicos semirrígidos como fases estacionarias, mientras que SEC es más general pues se incluye soportes inorgánicos rígidos o geles orgánicos.

En esta técnica la muestra es transportada a través de una columna, empacada

con un gel poroso, por una fase móvil con un flujo constante gracias a un gradiente de presión. La separación de los componentes de la mezcla depende del tamaño de poro del empaquetamiento y de la afinidad de las moléculas por la fase estacionaria. Debido a que los constituyentes tienen variada polaridad y cada tipo en particular interacciona con la superficie del gel en diferente grado.^{3,15,24}

En esta técnica, todas las moléculas que sobrepasen un cierto tamaño límite fluirán continuamente con la fase móvil, acomodándose en el espacio intersticial y emigrarán juntas en el volumen total de exclusión V_0 que es el volumen anterior a que las moléculas eluyan. Por otro lado, todas las moléculas por debajo de un cierto tamaño se hallarán en el interior de los poros y eluyen juntas en el volumen denominado volumen total de penetración V_t . Toda la exclusión ocurre entre V_0 y V_t .^{3,15} La separación de la mezcla es registrada por un detector de índice de refracción (IR) o un detector ultravioleta (UV) y los datos obtenidos son transformados en distribuciones de peso molecular, utilizando curvas de calibración.^{5,20} Aunque GPC, se desarrolló básicamente para la determinación de la distribución de pesos moleculares de polímeros. Con la aparición de microgeles, es posible aplicar esta técnica al análisis de fracciones del crudo para obtener perfiles de distribución de pesos moleculares que permitan predecir algunas propiedades físicas y químicas de estas mezclas tan complejas.^{2,34,35}

1.4.1.3 Peso Molecular de las Fracciones SARA. En general, la fracción saturada y aromática posee pesos moleculares entre 500 y 800 Daltons. En cuanto a las resinas varían con: el tipo de crudo, el método y el solvente empleado para su separación y el método y el solvente utilizado para su medición. **Entre 800 y 1200 Daltons.**^{10,16,24,29, 35,40}

El peso molecular de los asfaltenos es motivo de controversia en la literatura, debido a los amplios intervalos obtenidos, al método y el solvente empleado para su precipitación, además del método y solventes usados en su determinación; ya que un incremento en la constante dieléctrica del solvente reduce el peso molecular medido. Sin embargo, el aspecto que más importante es el hecho de que los asfaltenos tienden a asociarse, formando aglomerados con otras moléculas de asfaltenos, dando así el peso molecular del agregado y no del monómero.²⁷

Para medir pesos moleculares de asfaltenos se han utilizado una gran variedad de métodos como la Espectrometría de Masas (MS),³ Osmometría de Presión de Vapor (VPO),^{16,27} Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) o Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC).^{11,23,39} La literatura reporta que el peso molecular de los asfaltenos depende de factores como la fuente o tipo de crudo, el método y el tipo de solvente empleado para su separación, el tratamiento preliminar dado a las muestras y el método y el solvente utilizado para su determinación. Teniendo en cuenta lo anterior, estudios más recientes sugieren que el peso molecular de la fracción de asfaltenos puede oscilar entre 1000 y 5000 Daltons, con el valor más probable entre 1500-2000 Daltons.^{3,12,16,24,27,40}

1.5 MARCO DE ANTECEDENTES

Como se discutió anteriormente, el peso molecular es uno de los datos más importantes requeridos en la caracterización de fracciones pesadas del crudo y en la optimización de los procesos de refinación. Su determinación puede llevarse a cabo utilizando técnicas directas e indirectas. Rutinariamente en la industria del

petróleo se utilizan técnicas indirectas como VPO y GPC.

En la literatura hay diversas investigaciones basadas en estas técnicas, se hará mención de las más relevantes para este trabajo. Por ejemplo, Peramanu y Pruden, utilizando VPO y GPC para caracterizar fracciones de crudo pesado, observaron que los factores que más influían en los resultados de las mediciones eran la forma de separación de las fracciones, tipo de solvente, falta de un estándar adecuado y el tipo de detector en el caso específico de GPC. Los autores sugieren que la técnica de GPC es adecuada para el análisis de fracciones pesadas del petróleo porque suministra información sobre la distribución de pesos moleculares promedio. Además en este artículo se hace énfasis en que la calibración se debe llevar a cabo con patrones de peso molecular promedio conocido y que la naturaleza de estos patrones debe ser similar a la de la sustancia a tratar.²⁴

En cuanto al tipo de muestra los autores sugieren que para obtener resultados más exactos al utilizar dichas técnicas, es necesario trabajar con fracciones que posean estructuras similares y que sean comúnmente solubles, de ahí que para su trabajo de investigación, los bitúmenes fueron divididos en las fracciones saturadas, aromáticas, resinas y asfálticas. Finalmente al concluir el estudio, encontraron que las fracciones asfálticas presentaban mayor peso molecular que las resinas, las fracciones aromáticas y por último las saturadas, cuando se llevaba a cabo las mediciones utilizando VPO. Paralelamente reportan que los pesos moleculares por GPC eran mucho más bajos que los medidos por VPO y que esto se debía al uso de los patrones de poliestireno para la calibración del cromatógrafo. En cuanto a los resultados obtenidos por GPC, observaron que las fracciones aromáticas poseían menor peso molecular con respecto a las fracciones saturadas. Como conclusión general se extrae que, según los autores,

los pesos moleculares obtenidos por VPO son más exactos que los medidos por GPC, razón por la cual decidieron corregirlos utilizando el peso molecular promedio medido por VPO.²⁴

Por otra parte utilizando la técnica de VPO, Moschopedis y colaboradores comprueban que en solventes no polares como el benceno o el tolueno los asfaltenos tienden a asociarse para formar agregados que producen aumentos considerables en los pesos moleculares. Estas agregaciones a su vez disminuyen con los incrementos de temperatura. Debido a éste fenómeno los autores proponen utilizar nitrobenceno como solvente y trabajar en un intervalo de temperatura de 100-150°C, con el fin de obtener pesos moleculares más representativos.²² Champagne y colaboradores, por otra parte, señalan que la naturaleza higroscópica del nitrobenceno causa considerables variaciones en las lecturas de pesos moleculares medidos por VPO, debido a la variación en el contenido de agua de dicho solvente. En cuanto a GPC - utilizando THF como eluente, y estándares de poliestireno, cadenas alifáticas, poliaromáticos no fusionados y poliaromáticos fusionados. Los mismos autores encontraron que al utilizar diferentes grupos de estándares se obtienen diferentes curvas de calibración. Para explicar este comportamiento argumentan que la estructura influye bastante en el volumen de elusión y que el peso molecular disminuye con el incremento de la relación H/C; por lo tanto no se puede usar una única curva de calibración.⁸

Así mismo, Chung desarrolló un método por VPO para determinar un intervalo de concentración de trabajo, a la cual se podía extrapolar fácilmente a concentración cero. En su estudio observó que las diferencias al medir pesos moleculares por VPO en diferentes solventes pueden ser atribuidas a las concentraciones altas

más que a los efectos de agregación. Este método se utilizó para realizar medidas de peso molecular para soluciones de bencil-cloroformo.⁹

Numerosos estudios por VPO realizados por Wiehe, demuestran que es posible obtener pesos moleculares consistentes para fracciones de petróleo usando *o*-diclorobenceno como solvente a una temperatura de 130° C. Sin embargo el autor observó que a esa temperatura el peso molecular de dichas fracciones variaba muy poco con la concentración; mientras que a 70°C el cambio era notorio y el peso molecular aumentaba linealmente al incrementar la concentración. Por otra parte afirma que uno de los desafíos para entender el comportamiento de los asfaltenos, es conocer la medida de su peso molecular, para ello realizó mediciones por VPO con tolueno y nitrobenceno como solvente y las comparó con los resultados obtenidos con *o*-diclorobenceno, obteniendo pesos moleculares mayores al utilizar tolueno e inferiores en nitrobenceno. Esto debido a la tendencia de los asfaltenos de formar asociaciones de Van Der Waals con las estructuras poliaromáticas. Estos poliaromáticos de los asfaltenos tienen gran tendencia a adsorberse en el gel de poliestireno, haciendo la técnica de GPC inválida. En este estudio se concluye que la técnica de VPO es la más apropiada para medir el peso molecular de dichas fracciones.⁴²

Sin embargo, en la industria petrolera la GPC ha sido una de las técnicas más importantes en la determinación de la distribución de pesos moleculares. Por tanto ha sido objeto de numerosos estudios entre los cuales se destacan los de Philip y colaboradores, quienes analizaron residuos de petróleo, utilizando THF como fase móvil, estándares de poliestireno y alcanos, detector de índice de refracción y diferentes combinaciones de columnas. Los autores encontraron que el uso de columnas con límite de exclusión de 1000nm y 500nm eran las más eficientes para la separación de las mezclas.²⁵

En un importante reporte publicado por Merdrignac sobre caracterización de asfaltenos por SEC, se observó que las condiciones experimentales afectan la estimación del peso molecular por esta técnica. Los factores que más influyen en la medición son: concentración de la muestra (el peso molecular aumenta con la concentración); temperatura, clase de solvente (afecta la disociación de los asfaltenos) y tipo de material de la columna. Se demostró que las mejores condiciones de trabajo son: columnas de poliestireno - divinilbenceno, solvente THF a una temperatura de 40°C y la concentración de la muestra de 5 g/L. Otro parámetro importante en las mediciones es la inhabilidad del detector para dar respuesta independiente del volumen de elusión, lo cual se debe en gran parte a la estructura heterogénea de los asfaltenos.²¹

Por otra parte, Levent y colaboradores, señalaron que entre los diversos métodos existentes para medir el peso molecular de los asfaltenos, ninguno parece suministrar información fiable. Los autores afirman que al usar GPC o VPO se presentan dificultades como la asociación de las moléculas, la adsorción de la muestra en la columna y la falta de un estándar adecuado; además los valores obtenidos dependen fuertemente de la temperatura, concentración y tipo de solvente. Al realizar las medidas por GPC, utilizando como solventes THF y cloroformo, a una concentración de 0.5 mg/ml y 1.4mg/ml respectivamente, estándares de poliestireno y detector de ultravioleta-visible, encontraron que los valores obtenidos usando cloroformo arrojan valores demasiado altos, lo cual indica menor formación de asociaciones al utilizar THF. Además encontraron que los procesos adsortivos se deben al poder inadecuado del solvente, y que las interacciones molécula - molécula guían a la formación de moléculas grandes dando tiempos de retención antes del verdadero y las interacciones molécula - columna guían a tiempos más grandes que el límite de permeación. Al comparar los datos obtenidos por GPC con los de MALDI-TOF se confirmó la existencia de casos de adsorción para GPC. El autor concluye que para GPC el eluyente más

apropiado es el THF.⁴

2. METODOLOGÍA

A continuación se describen los procedimientos y materiales empleados para llevar a cabo los objetivos del proyecto.

2.1 Materiales y Reactivos

Construcción de curvas de calibración:

- ❑ **OSMOMETRIA DE PRESION DE VAPOR:** Para llevar a cabo las curvas de calibración por VPO se utilizaron patrones que cubrieran un intervalo amplio de peso molecular, los cuales se mencionan a continuación.
 - ❑ Bencil (210 g/mol).
 - ❑ Benzoperileno (276.34 g/mol).
 - ❑ Octacosano (394.72 g/mol).
 - ❑ Octaacetato de Sacarosa (678.60 g/mol).
 - ❑ 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octabutoxy-29H, 31H-ftalocianina (1091 g/mol).
 - ❑ Poliestirenos (2050 y 2500 g/mol).

Para establecer las mejores condiciones de operación del método (VPO), se seleccionaron 2 solventes de polaridad diferente: tolueno ($C_6H_5CH_3$) grado reactivo del 99.9% de pureza y o-diclorobenceno ($C_6H_4Cl_2$) grado HPLC y del

99.6% de pureza.

□ **CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL:** Para llevar a cabo la curva de calibración se utilizaron patrones que cubrieran un intervalo de pesos moleculares de 92 hasta 7000 g/mol, los cuales se mencionan a continuación.

- Tolueno (92,14 g/mol).
- 1-Metilfluoreno (180,25 g/mol)
- 2-Tert-butilantraceno (234,34 g/mol).
- Octaacetato de Sacarosa (678,60 g/mol).
- 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octabutoxy-29H, 31H-ftalocianina (1091 g/mol).
- Niquel (II) tetraquis (4-cumilfenoxi) ftalocianina (1412,36 g/mol)
- Poliestirenos (761, 2050, 2500, 3000, 4000, 5460 y 7000 g/mol).

El tetrahidrofurano (THF, C_4H_6O) se seleccionó como solvente. La temperatura de trabajo fue de 35°C.

Selección de las muestras problema:

Como muestras problema para la medida del peso molecular por ambos métodos, se seleccionaron los gasóleos Liviano (371 – 427°C), Medio (427 – 482°C) y Pesado (482 – 550°C) del Crudo Cusiana y las fracciones SARA extraídas del fondo de vacío, proveniente del crudo LCT (Anexo A).

- **Crudo Cusiana.** Es un crudo liviano por su alta °API (41.8), baja viscosidad, bajo contenido de Asfaltenos (0.07%w) y metales contaminantes (0.44 – 10.25 ppm). Se caracteriza por ser un crudo parafínico que permite su fácil desplazamiento por oleoductos y los métodos comúnmente utilizados, además de generar una gran atracción para ser utilizado como carga, en los diferentes procesos que se llevan a cabo en la refinería.

- **Crudo LCT.** Por su °API (23.8), viscosidad relativamente alta, contenido de insolubles en n-heptano de 0.15% w y un contenido de metales contaminantes, especialmente Níquel y Vanadio de 20,1 y 38,0 ppm, se le caracteriza como un crudo intermedio y se cataloga como un crudo típicamente nafténico. Al igual que el crudo Cusiana, es fácilmente transportado a través de oleoductos y constituye uno de los principales crudos cargados a las diferentes unidades de refinación.

2.2 DESCRIPCION DE PROCEDIMIENTOS Y ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

2.2.1 OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR. Para la implementación del método de VPO y el procesamiento de los datos se utilizó el Osmómetro Knauer K-7000 y el software EuroOsmo 7000. Las curvas de calibración y las medidas del peso molecular se llevaron a cabo teniendo en cuenta las siguientes variables: concentración, tipo de solvente, temperatura y estándar de calibración.

2.2.1.1 ESTABILIZACIÓN DEL EQUIPO. Para llevar a cabo el proceso de estabilización del equipo (Anexo C) se levantó la cabeza del osmómetro y se retiraron las 2 tuercas que se encuentran sobre la celda (figura 6). Posteriormente se desconectó el termistor, se retiró la celda de medida y se realizó el montaje de la misma como se indica en el anexo B. Se añadieron 20 mL de solvente y se ubicó el termistor dentro de la celda; el sistema se introdujo posteriormente dentro del termostato, verificando que las ventanas quedaran correctamente alineadas (figura 7).

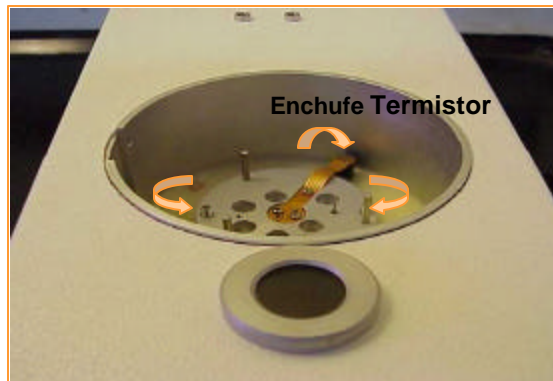
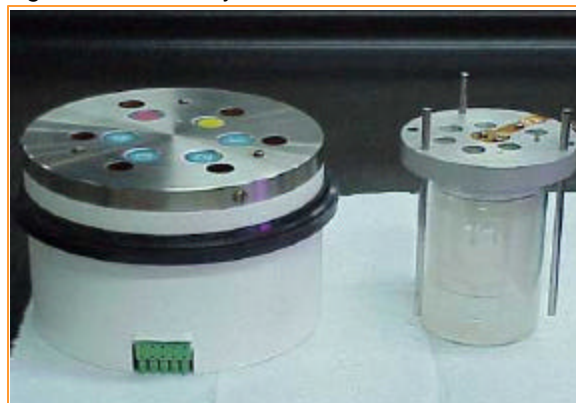


Figura 6. Vista Superior de la Celda de Medida.

Figura 7. Cabeza y Celda del Osmómetro.



Una vez ubicada la celda se ajustó nuevamente el sistema teniendo la precaución que la cabeza quedara ubicada correctamente, se introdujeron las jeringas de inyección en las posiciones indicadas, tal como se ilustra en la figura 5. Finalmente se encendió el equipo y se ajustó a la temperatura de trabajo, se inyectó a ambos lados del termistor una gota de solvente puro y se dejó estabilizar por un periodo de tiempo razonable de acuerdo con la temperatura seleccionada (Anexo C). Este procedimiento se siguió para cada uno de los solventes seleccionados a las condiciones de trabajo indicadas en la tabla 2.

2.2.1.2 Medida de pesos moleculares menores de 500 g/mol.

□ Calibración

Para construir las curvas de calibración, se prepararon soluciones de cada estándar seleccionado en un intervalo de concentración de 1-10mg/mL en viales de 4mL, se tomaron 600 μ L de cada una de las soluciones en las jeringas de inyección y se dejaron termalizar a la temperatura de trabajo por un periodo de 15 min. Mientras transcurría el tiempo de estabilización, se ajustaron en el software los parámetros de modo de operación, tiempo de medida, operador, solvente, temperatura y concentración, con el fin de garantizar el buen funcionamiento del equipo.

Alcanzado el tiempo de termalización de las soluciones, se realizó un blanco de la medida para verificar que el sistema se encontraba en equilibrio y posteriormente se inyectaron las soluciones en orden creciente de concentración, realizando cada medida por duplicado y teniendo la precaución de lavar con por lo menos 15 gotas

de solución entre cada concentración. Ya que en este modo de operación basta con trabajar a una sola concentración para construir una curva de calibración. El mismo procedimiento fue realizado para cada uno de los estándares seleccionados a las condiciones indicadas en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación VPO para PM<500 g/mol.

Estándar	Solvente	Temperatura (°C)	Concentración (mg/mL)
Bencil	Tolueno	40, 70 y 90	1, 2 y 3
	O-Diclorobenceno	90, 110 y 125	5 y 10
Octacosano	Tolueno	40, 70 y 90	1 y 4
	O-Diclorobenceno	90, 110 y 125	5 y 10
Benzo (ghi) perilene	Tolueno	40, 70 y 90	1 y 4
	O-Diclorobenceno	90, 110 y 125	5 y 10

Finalmente Para construir las curvas de calibración de cada uno de los estándares, se graficó E Vs C para cada concentración, tomando el punto (0,0). Estas curvas fueron automáticamente calculadas por el software, así como los valores de las constantes de calibración, las cuales corresponden a la pendiente de la curva. La constante de calibración se define como sigue. Por último cada curva se verificó con soluciones de los mismos estándares.

$$K_{cal} = \text{Valor Medido} / \text{Concentración}$$

❑ **Determinación del Peso Molecular**

Para este modo de operación se seleccionaron como muestras problema los gasóleos liviano, medio y pesado provenientes del crudo Cusiana. Para garantizar la confiabilidad de los análisis, las muestras fueron calentadas durante 15 min a una temperatura de 75°C, con el fin de lograr la homogeneidad de las mismas en el momento de su preparación. La medida del peso molecular se llevó a cabo preparando soluciones a las mismas concentraciones utilizadas para construir las curvas de calibración y se midió el peso molecular de cada gasóleo en cada una de las curvas elaboradas siguiendo el mismo procedimiento mencionado en los numerales anteriores.

El cálculo del peso molecular lo realizó automáticamente el software, realizando la gráfica correspondiente (η_{sp}/C Vs C) y reportando el valor de la constante de medida.

2.2.1.3 Medida de pesos moleculares mayores de 500 g/mol.

❑ **Calibración**

Para llevar a cabo las curvas de calibración, se estabilizó el equipo a la temperatura de trabajo, según lo descrito en el numeral 2.2.1.1.

Para preparar las soluciones en viales de 4 mL de cada uno de los estándares seleccionados a las condiciones indicadas en la tabla 3. Se utilizó una balanza de 5 cifras decimales Marca OHAUS, Analytical Plus; con el fin de evitar errores en la concentración de las soluciones y obtener de esta manera datos mucho más precisos.

Tabla 3. Condiciones de operación VPO para PM > 500 g/mol.

Estándar	Solvente	Temperatura (°C)	Concentración (mg/mL)
Octaacetato de Sacarosa	Tolueno	40, 70 y 90	5, 7, 10 y 13
	O-diclorobenceno	90, 110 y 125	6, 7, 8 y 9
1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octabutoxy-29H, 31H-Phthalocyanine	Tolueno	40 y 70	8,10,14 y 16
	O-diclorobenceno	110 y 125	8, 10, 12, 15 y 20
Poliestireno	Tolueno	40 y 70	5, 10, 15, 20 y 30
	O-diclorobenceno	110 y 125	15, 20, 25 y 30

Las curvas de calibración se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento indicado para pesos moleculares menores de 500 g/mol, con la única diferencia que para estándares mayores, es necesario que la curva posea varios puntos (4 – 5 concentraciones) y que las soluciones se inyecten en orden creciente de concentración, con el fin de evitar errores en las mediciones. Este procedimiento se realizó para cada uno de los estándares seleccionados a las condiciones indicadas en la tabla 3.

El software realizó las curvas de calibración, graficando $\Delta E/C$ Vs C para cada estándar en las condiciones establecidas y reportó los datos de la constante de

calibración, la cual es equivalente al corte de la gráfica en el eje Y. Cada curva se verificó utilizando soluciones de los mismos estándares.

□ **Determinación del Peso Molecular**

Con el fin de establecer las condiciones óptimas de trabajo para medir el peso molecular de fracciones pesadas del petróleo, se seleccionaron como muestras las fracciones SARA extraídas del Fondo de Vacío del crudo LCT y el fondo completo, las cuales se calentaron durante 15 min a 75°C. Se midió el peso molecular de cada una, en los dos solventes seleccionados a las condiciones de temperatura establecidas; preparando soluciones en el mismo intervalo de concentración utilizado para cada estándar de calibración y siguiendo el procedimiento descrito.

El cálculo del peso molecular lo realizó automáticamente el software, realizando la gráfica correspondiente (η_{sp}/C Vs C) y reportando el valor de la constante de medida.

2.2.1.4 VALIDACIÓN DEL MÉTODO. Cuando se desarrolla un nuevo método o se modifica uno existente, es importante establecer ciertos criterios de eficiencia que son esenciales para la validación del método. Un método válido debe ser capaz de obtener datos de exactitud y precisión conocidas. En este trabajo el aspecto principal que se evaluó, al validar el método, fue la precisión del mismo en términos de repetibilidad. Para ello se seleccionó como muestra problema las resinas del fondo de vacío del crudo LCT y se midió su peso molecular en σ -diclorobenceno a 125°C, tomando como referencia la curva de calibración de la 1,

4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octabutoxy-29H, 31H-ftalocianina a las mismas condiciones. La medida fue realizada 6 veces.

Analizadas las 6 réplicas de la muestra, se calculó la desviación estándar y la precisión de los datos en términos de repetibilidad (al 95% de confianza, en condiciones de repetibilidad), utilizando la siguiente expresión.

$$r = 2.8 * S_r$$

Donde, S_r corresponde a la desviación estándar de los datos y el 2.8 es el valor de la *t de Student* al 95% de confianza.

2.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel. Para la determinación de la distribución de pesos moleculares se utilizó:

- Equipo: Cromatógrafo líquido Waters, Sistema de datos Millenium versión 3.2.
- Columnas: Dos columnas en serie, con fase estacionaria estireno-divinilbenceno :Tosohaas GM-HHR-H L 30cm * D.E. 7.8mm * D.I. 5µm, lecho mixto) y Tosoas G1000HXL, L 30 cm * D.E. 7.8mm * D.I. 5µm * 40Å de tamaño de poro.
- Detectores: Índice de refracción y ultravioleta a 254 nm.

2.2.2.1 Estabilización del Equipo. Se encendió el equipo para permitir su calentamiento y se procedió a purgar todo el sistema con THF sin las columnas, haciendo circular un flujo de 2 mL/min durante 3 min. Una vez se finalizó el tiempo de calentamiento de los detectores, se inició el bombeo del eluente con flujo de 0.2 mL/min durante una hora; utilizando el detector de Índice de Refracción en modo de purga. Posteriormente se aumentó el flujo a 0.5 mL/min durante la siguiente media hora, sin la función de purga y con la función reciclo habilitada durante 5 min para estabilizar la línea base. Se finalizó el reciclo y se ajustó el cero del detector de Índice de Refracción. Mientras se realizaba el paso anterior se purgó el automuestreador por 3 min.

2.2.2.2 Curva de Calibración y Medida de las Muestras. En balones aforados de 1mL se pesó 1mg del estándar y se diluyó con THF. Se prepararon mezclas con diferentes tipos de estándares según lo descrito en la tabla 4, y las soluciones se almacenaron en viales de 2 mL. Las muestras se prepararon a la misma concentración que los estándares, todos los viales se colocaron en el carrusel del automuestreador en el mismo orden en el cual se programó la secuencia en el software.

Se cargó el método “Instrumental GPCTESIS”, el cual contiene las siguientes especificaciones:

- ❑ Eluente: Tetrahidrofurano desgasificado con Helio y preservado con BHT.
- ❑ Temperatura: 35°C.
- ❑ Flujo del eluente: 1mL/min.
- ❑ Volumen de Inyección 10µL
- ❑ Presión: 684 Psi.
- ❑ Tiempo de medida: 26 min.

- ❑ Limite de exclusión: 11.3 mL
- ❑ Limite de Permeación: 20.6mL
- ❑ Longitud de onda detector ultravioleta 254 nm.

Se verificó la estabilidad de la línea base de los detectores. Se inyectaron los estándares como Narrow Standard (El software usa el pico tiempo de retención o volumen de elusión y peso molecular de cada estándar como un punto en la construcción de la curva) y las muestras como Broad Simple (El pico de la muestra es tomado al principio y al final de la distribución).

Tabla 4. Mezcla de estándares para la curva de calibración GPC.

Mezcla de Estándares	Estándar	Peso Molecular Asignado g/mol
Mezcla 1	Supelco-4000	4000
	Octabutoxi ftalocianina	1091
	2-tert-butilantraceno	234,34
Mezcla 2	PL-5460	5460
	PL-2050	2050
Mezcla 3	PL-3000	3000
	Niquel (II) tetraquis (4-cumilfenoxi) ftalocianina	1412,36
	Octaacetato de sucrosa	678,60
	1-metilfluoreno	180,25
Mezcla 4	PI-7000	7000
	SUPELCO-2500	2500
	SUPELCO-761	761
	Tolueno	92,14

Se obtuvieron los cromatogramas de la curva de calibración y de cada una de las muestras analizadas.

2.2.2.3 Procesamiento de la Curva de Calibración. La curva de calibración se realizó para cada detector y teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

- ❑ Técnica de calibración: Relativa debido a que el peso molecular promedio obtenido es relativo a los estándares de la calibración (Log del peso molecular versus tiempo de retención o volumen de elusión).
- ❑ Tipo de curva: Cúbica (3er orden mínimo número de puntos 4. Anexo D)
- ❑ Parámetro para la calibración: Volumen de elusión.
- ❑ Orden de calibración de pesos moleculares: Alto a bajo

Detector de Ultravioleta.

Se seleccionaron todas las inyecciones de los estándares, se extrajeron los cromatogramas de cada una de las mezclas fijando la longitud de onda en 254nm.

Se tomó cada uno de los cromatogramas, se integró cada patrón y se cuantificó, obteniendo de esta manera la curva de calibración correspondiente a las cuatro mezclas de estándares.

Detector de Índice de Refracción

Se seleccionaron todas las inyecciones de los estándares, se tomó cada uno de los cromatogramas, se integró cada patrón y se cuantificó, obteniendo de esta manera la curva de calibración correspondiente a las cuatro mezclas de estándares.

2.2.2.4 Procesamiento de las muestras. Las muestras se procesaron de la misma manera que las curvas de calibración, los resultados de Número de Peso Molecular Promedio (Mn), Peso del Peso Molecular Promedio (Mw), Peso Molecular del Pico (Mp) y la Polidispersidad, son dados automáticamente por el software del equipo.(anexo G).

3. RESULTADOS

3.1 OSMOMETRÍA DE PRESIÓN DE VAPOR

Los datos que se muestran a continuación, son el resultado de las diferentes curvas de calibración que se construyeron por VPO con estándares de peso molecular equivalente al de las muestras reales (fracciones pesadas del petróleo). Así como el peso molecular medido por dichas curvas, de muestras tales como gasóleos y las fracciones SARA de los fondos de vacío del crudo LCT en dos solventes de polaridad diferente a diversas temperaturas, con el fin de estandarizar la metodología para la determinación de pesos moleculares de fracciones pesadas del petróleo y seleccionar las condiciones óptimas a las cuales se debe llevar a cabo la medida.

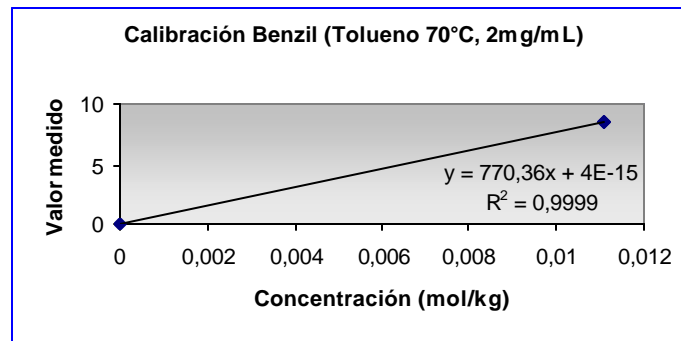
3.1.1 Medidas de pesos moleculares menores de 500 g/mol. En la tablas 5, se reportan los datos obtenidos para cada una de las curvas de calibración elaboradas con bencil, benzoperileno y octacosano en tolueno y o-diclorobenceno a las temperaturas seleccionadas.

Tabla 5. Datos de las curvas de calibración construidas con estándares de PM < 500 g/mol.

Estándar	Solvente	Concentración (mol/kg)	Temperatura (°C)	K _{calibr} (kg/mol)	PM (g/mol)	
BENCIL	TOLUENO	0,00571	40	541	211	
		0,01101	40	502	211	
		0,01694	40	472	208	
		0,00578	70	754	208	
		0,01110	70	769	208	
		0,00563	90	916	205	
		0,01130	90	902	208	
			Promedio		208	
BENCIL	O-DICLOROBENCENO	0,00563	90	555	206	
		0,01130	90	513	208	
		0,01772	110	776	210	
		0,03609	110	751	209	
		0,01854	125	960	210	
		0,03648	125	930	211	
			Promedio		209	
BENZOPERILENO	TOLUENO	0,00414	40	417	279	
		0,00429	70	787	277	
		0,00414	90	933	276	
				Promedio		277
	O-DICLOROBENCENO	O-DICLOROBENCENO	0,01366	90	527	275
			0,02751	90	513	273
			0,01366	110	825	274
			0,02751	110	790	272
			0,01385	125	789	274
				Promedio		274
OCTOCOSANO	TOLUENO	0,00298	40	589	393	
		0,01178	40	503	392	
		0,00294	70	777	401	
		0,00302	90	860	387	
				Promedio		393
	O-DICLOROBENCENO	O-DICLOROBENCENO	0,00952	90	567	398
			0,01970	90	536	396
			0,00952	110	930	396
			0,01970	110	851	394
			0,00986	125	1.014	385
			0,01914	125	931	394
					Promedio	

Para la elaboración de una curva de calibración con estándares menores de 500 g/mol el equipo requiere solo de una concentración debido a restricciones del software EuroOsmo. Por esta razón en la tabla 5 se observan datos con una o más concentraciones para una misma temperatura. Una curva de calibración típica elaborada con un estándar de bajo peso molecular se ilustra en la figura 8; la constante de calibración corresponde a la pendiente de la curva, que se obtiene de graficar el valor de diferencia de potencial reportado por el equipo versus la concentración del estándar.

Figura 8. Curva de Calibración Típica para PM < 500 g/mol.



El valor de las constantes de calibración obtenidas para cada una de las curvas, depende de la concentración y de la temperatura de trabajo, tal como se observa en la tabla 5. Una gráfica de Temperatura vs Constante de Calibración (Kcal) para cada uno de los estándares, indica la forma como varía la constante de calibración con el aumento de la temperatura en tolueno y o-diclorobenceno, lo cual se ilustra en las figuras 9-14.

Figura 9. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de bencil -tolueno.

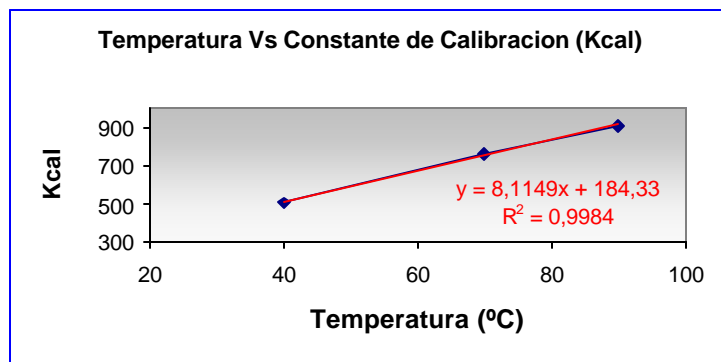


Figura 10. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de benzoperileno -tolueno.

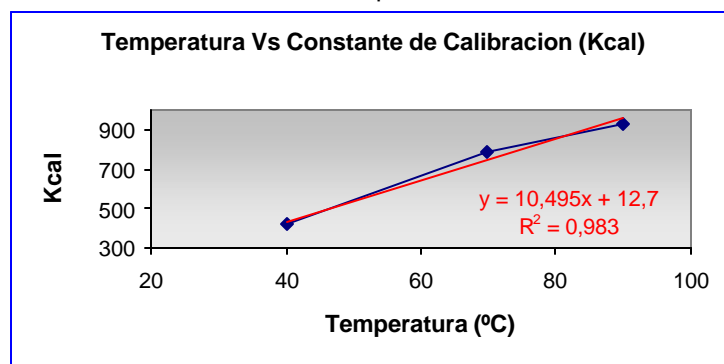


Figura 11. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de octacosano -tolueno.

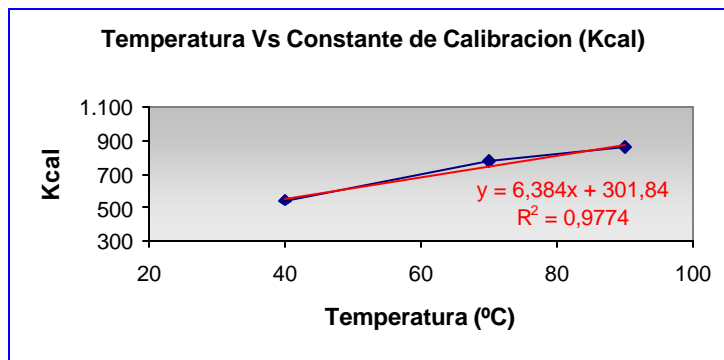


Figura 12. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de bencil – o-diclorobenceno.

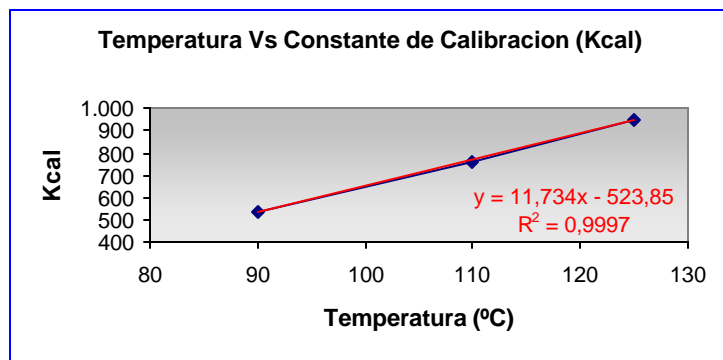


Figura 13. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de benzoperileno – o-diclorobenceno.

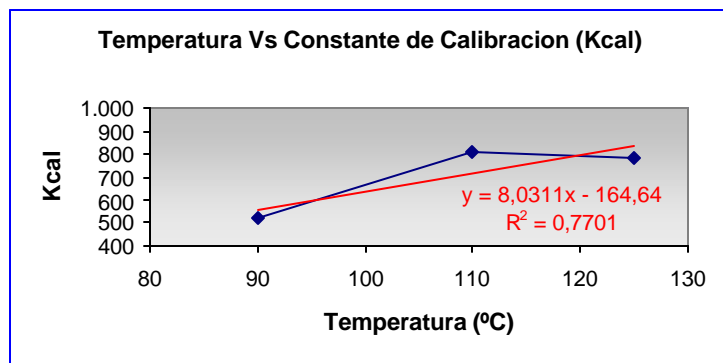
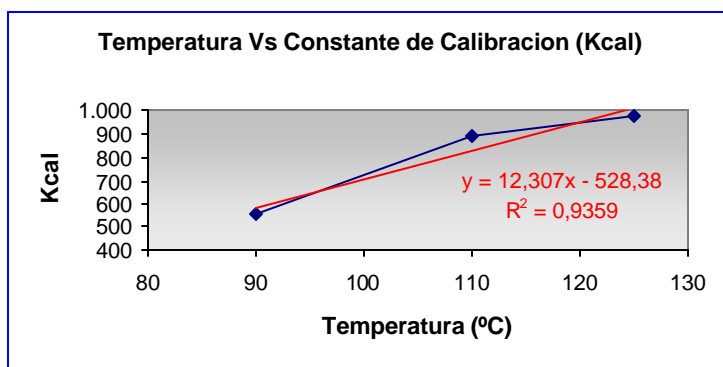


Figura 14. Variación de la Kcal con la Temperatura para soluciones de octacosano – o-diclorobenceno.



En cada una de las gráficas anteriores se observa un incremento lineal de la K_{cal} con la temperatura, excepto para soluciones de benzoperileno en o-diclorobenceno, donde se observa una disminución en la constante de calibración (807 a 788) al aumentar la temperatura de 110 a 125°C.

Lo anterior puede atribuirse a errores en la preparación de las soluciones o en el blanco de la medida (gota de solvente puro a ambos lados del termistor), obteniendo resultados poco confiables a estas condiciones. Las figuras 9 y 12, muestran un coeficiente de correlación cercano a 1 al trabajar con bencil en tolueno y o-diclorobenceno, sin descartar los buenos datos obtenidos para el octacosano.

El aumento en las constantes de calibración, no es más que el resultado del incremento de los valores de diferencia de potencial medidos por el equipo al aumentar la temperatura. Según lo reportado en la tabla 5, también se puede señalar que las constantes de calibración son muy similares en los tres estándares seleccionados a una temperatura específica, lo cual indica claramente que las medidas en VPO, son independientes de la naturaleza del soluto.

Al verificar cada curva de calibración utilizando las mismas soluciones empleadas en su elaboración, los resultados medidos presentan diferencias mínimas al compararlos con los valores reales (< 5%), lo cual es un indicador que las curvas de calibración son confiables para llevar a cabo la medida de peso molecular de muestras reales. Los valores promedio obtenidos al chequear el peso molecular de cada uno de los estándares se reportan en la tabla 5. En donde también se aprecia la mínima variación del peso molecular con la temperatura, lo cual permite

concluir que el peso molecular medido por VPO es independiente de la temperatura y solo obedece a cambios en la concentración de soluto.

3.1.2 Medida de pesos moleculares mayores de 500 g/mol. En este modo de operación se prepararon soluciones de mayor concentración, comparadas con las utilizadas para la calibración de menos de 500 g/mol. Esto debido a que los estándares seleccionados son de mayor peso molecular y al trabajar en un intervalo de menor concentración, el equipo presentó problemas de detectabilidad, obteniéndose valores negativos en las mediciones.

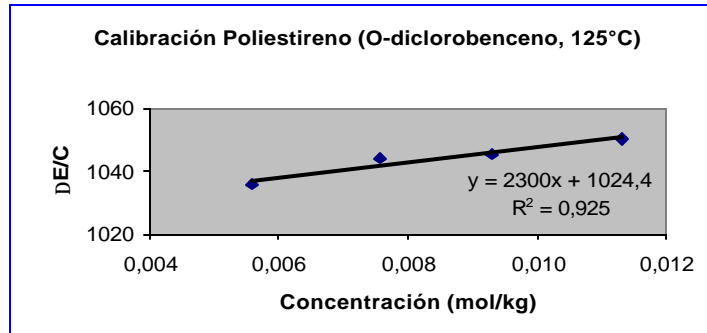
Tabla 6. Datos de las curvas de calibración construidas con estándares de PM > 500 g/mol.

Estándar	Solvente	Concentración (mol/kg)	Temperatura (°C)	K _{calibr} (kg/mol)	PM (g/mol)
OCTAACETATO DE SACAROSA	TOLUENO	0,00852	40	258	680
		0,01200			
		0,01701			
		0,02231			
	TOLUENO	0,00855	70	737	679
		0,01189			
		0,01699			
		0,02213			
	TOLUENO	0,00852	90	493	675
0,01200					
0,01701					
0,02231					
3.1.2.2 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octabutoxy-29H, 31H-Phthalocyanine	TOLUENO	0,00854	40	428	1.140
		0,01060			
		0,01483			
		0,01689			
	TOLUENO	0,00854	70	754	1.100
0,01060					
O-DICLOROBENCENO	O-DICLOROBENCENO	0,01483	110	840	1.011
		0,01689			

		0,00850 0,01050 0,01405			
		0,00560 0,00699 0,00850 0,01050	125	1.030	1058
POLIESTIRENO	TOLUENO	0.00463 0.00600 0.00692 0.00932	40	628	2410
		0,00303 0,00838 0,01169 0,01722	70	730	2.047
	O-DICLOROBENCENO	0,00560 0,00757 0,00928 0,01133	110	836	2.131
		0,00560 0,00757	125	1.014	2.118
		0,00928 0,01133			

Para construir una curva de calibración en este modo de operación se requirió trabajar como mínimo con 4 soluciones de diferente concentración para cada una de las temperaturas seleccionadas, como se reporta en la tabla 6. Una gráfica de E/C Vs C , representa una curva de calibración típica obtenida con un estándar de peso molecular alto, como se ilustra en la figura 15. Donde la constante de calibración (K_{cal}) corresponde al corte con el eje Y (extrapolación a dilución infinita).

Figura 15. Curva de calibración típica para PM > 500 g-mol.



De acuerdo con los datos reportados en la tabla 6, se puede apreciar una variación en las constantes de calibración de cada una de los estándares con la temperatura, lo cual se puede observar claramente en las figuras 16-19.

Figura 16. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa. sacar – tolueno.

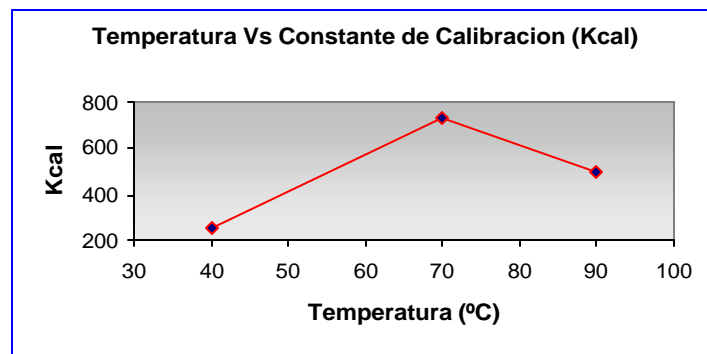


Figura 17. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa. ftalo – tolueno.

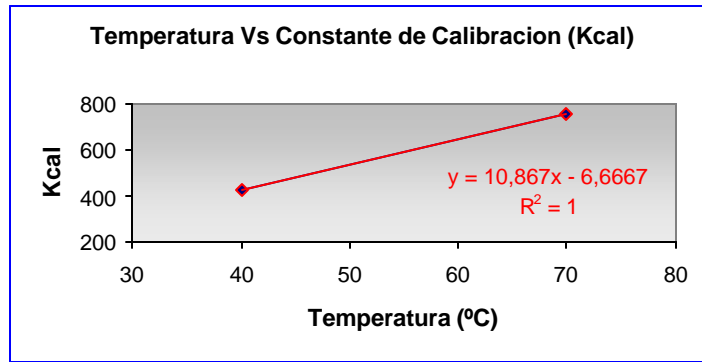


Figura 18. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de octa.ftalo – o-diclorobenceno.

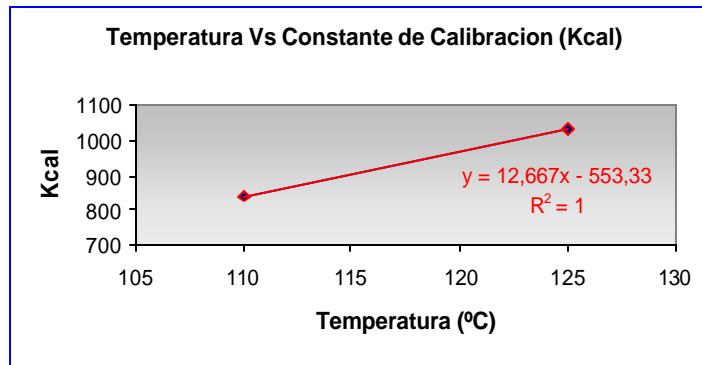
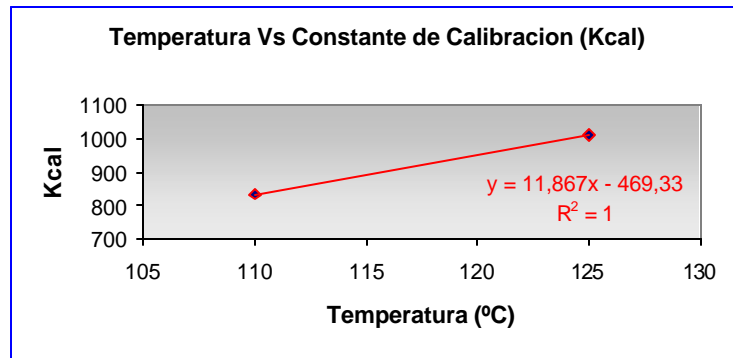


Figura 19. Variación de la K_{cal} con la Temperatura para soluciones de poliestireno – o-diclorobenceno.



En cada una de las gráficas anteriores, se observa un incremento lineal de las constantes de calibración al aumentar la temperatura, excepto para las soluciones de octaacetato de sacarosa en tolueno (figura 16), donde se aprecia un incremento lineal de la constante de calibración al aumentar la temperatura de 40 – 70 °C, pero un decrecimiento de la misma al aumentar la temperatura a 90°C. Lo cual fue atribuido principalmente a la volatilidad del tolueno, ocasionando cambios en la concentración de las soluciones y por lo tanto resultados poco confiables.

Se debe señalar que las K_{cal} de las soluciones de poliestireno en tolueno no se pudieron comparar, debido a que para construir la curva de calibración a 40°C se debió utilizar un estándar de poliestireno de mayor peso molecular (2500 g/mol), debido a la escasez del patrón de 2050 g/mol.

Como ya se mencionó en el capítulo 3.1.1, las medidas realizadas por VPO son independientes de la naturaleza del soluto, razón por la cual en la tabla 6 se reportan valores muy similares para las constantes de calibración a una temperatura específica, independiente del estándar de calibración.

El único caso donde se observan valores muy diferentes en la K_{cal} para cada patrón es en tolueno a 40°C, pues su valor varía desde 258 para octaacetato de sacarosa hasta 628 para el estándar de poliestireno. Estas diferencias se pueden atribuir a errores en alguna de las curvas de calibración elaboradas en estas condiciones.

Aunque no se tiene la certeza de cual es la curva inválida, se pueden enumerar posibles fuentes de error responsables de resultados poco confiables. Dentro de

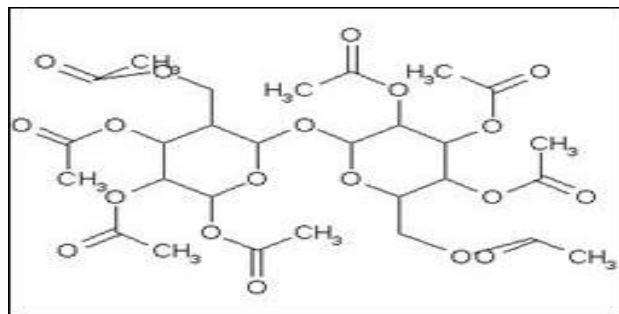
los cuales se destacan, el tiempo de estabilización de las mismas, cambios en la concentración por evaporación de solvente, tamaño de la gota, errores al realizar el blanco de la medida y las condiciones del laboratorio donde se realizaron las curvas, pues se debe indicar que la mayoría de ellas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Evaluación de crudos, el cual presentaba aire acondicionado, ruido frecuente y además el equipo se estaba operando en una campana extractora de gases y no en una superficie estacionaria.

La variabilidad en las mediciones debido a cambios ambientales, también fue reportada por Yarranton⁴³, quien señala que las fluctuaciones en la temperatura local afectaban la diferencia de potencial medida por el equipo y por lo tanto fue necesario realizar por lo menos tres corridas en el mismo intervalo de concentración.

Finalmente se debe señalar que las curvas de octaacetato de sacarosa en o-diclorobenceno no pudieron ser construidas, pues aunque se trabajó en varios intervalos de concentración para descartar problemas de detectabilidad, siempre se obtuvieron datos inválidos. Lo cual se vio reflejado en curvas con pendiente negativa y en que la señal registrada por el equipo no estabilizó a ninguna temperatura.

Lo anterior se atribuyó a que a altas temperaturas y por los grupos carbonilo (figura 20) presentes en su estructura es muy probable que el compuesto se haya hidrolizado, debido al HCl residual presente en el o-diclorobenceno y a problemas de humedad pues no se controló la atmósfera del experimento.

Figura 20. Estructura del Octaacetato de Sacarosa.



En general y de acuerdo con todo lo anteriormente discutido, para realizar una curva de calibración con datos válidos en este modo de operación, se deben controlar todas aquellas variables que puedan causar alteraciones en los resultados, como la precisión en la elaboración de las soluciones, la temperatura y el ruido del lugar donde se encuentra el equipo, entre otros.

3.1.3 PESO MOLECULAR DE GASÓLEOS. En las tablas 7 y 8 se reportan los valores de peso molecular para los gasóleos liviano, medio y pesado extraídos del crudo Cusiana. Los valores reportados fueron obtenidos utilizando las curvas de calibración elaboradas en el modo de PM < 500 g/mol. Según datos reportados en la literatura, el peso molecular promedio de un gasóleo se encuentra frecuentemente en un intervalo de 300 – 500 g/mol.²⁶

Tabla 7. Datos peso Molecular de Gasóleos de los cortes 1, 3, 5 del Crudo Cusiana en Tolueno.

Muestra	Curva	Concentración (g/kg)	PM c(40°C) (g/mol)	PM (70°C) (g/mol)
Gasóleo Liviano	Benzil Benzoperileno Octacosano	1.090	325.9 349.6 333.4	353.9 357.0 360.5
Gasóleo Medio	Benzil Benzoperileno Octacosano	1.225	392.8 453.6 385.7	429.6 433.4 433.7
Gasóleo Pesado	Benzil Benzoperileno Octacosano	1.239	552.9 537.8 549.5	581.8 586.9 586.2

Tabla 8. Datos peso Molecular de Gasóleos de los cortes 1, 3, 5 del Crudo Cusiana en O-diclorobenceno.

Muestra	Curva	Concentración (g/kg)	PM (110°C) (g/mol)	PM (125°C) (g/mol)
Gasóleo Liviano	Benzil Benzoperilene octacosano	3.836	323.8 344.5 388.2	342.1 281.0 361.5
Gasóleo Medio	Benzil Benzoperilene octacosano	3.873	366.6 390.1 439.6	410.7 337.0 434.0
Gasóleo Pesado	Benzil Benzoperilene octacosano	3.722	454.4 483.6 544.9	532.9 437.9 563.2

De acuerdo con la tabla 8, se observa una variabilidad en los resultados obtenidos, dependiendo del estándar utilizado en la calibración, aunque en tolueno a 70°C, los datos fueron muy próximos entre una curva y otra. Por otra parte, al aumentar la temperatura se observa que los valores de peso molecular son muy similares tanto en tolueno como en o-diclorobenceno, lo cual era de esperarse pues las medidas realizadas por VPO dependen exclusivamente del número de

moles disueltos en solución. Se debe resaltar que a pesar de la semejanza en los resultados algunos valores disminuyen y otros aumentan, lo cual depende del volumen de la gota de solución. Esta variable que fue muy difícil de controlar durante el experimento porque depende exclusivamente del operador del equipo.

Vale la pena señalar los casos en los cuales se observaron resultados poco confiables. Por ejemplo, al realizar las mediciones de peso molecular en tolueno a 90°C, se observaron datos inválidos, ya que presentan valores muy alejados de los reportados al trabajar a 40 y 70°C y la señal registrada por el VPO no alcanzó a estabilizar, indicando que el sistema no regresó al equilibrio dinámico. Resultados que concuerdan con lo señalado por Agrawala y Yarranton,¹ donde señalan que la mayor temperatura a la cual se obtienen lecturas válidas con tolueno es a 70°C.

Otro caso a señalar fue cuando se tomó como referencia la curva de benzoperileno en o-diclorobenceno, donde se observó una disminución considerable en el peso molecular de los tres gasóleos con el aumento de la temperatura, lo cual fue atribuido a errores en la curva de calibración, tal como se mencionó en el numeral 3.1.1.

Con el fin de tener una base para seleccionar las condiciones óptimas a las cuales se debe medir el peso molecular de gasóleos, se utilizaron los datos de peso molecular de esas mismas muestras calculados por correlaciones matemáticas, los cuales fueron obtenidos de otro proyecto y donde se reportan los siguientes datos para cada una de las muestras, el gasóleo liviano, reportó un valor de 353.09 g/mol, el medio 452.52 g/mol y el gasóleo pesado 565.80 g/mol.

Para efectos de comparación, se recurrió además a una herramienta muy importante en la caracterización de fracciones de crudo, como es la Destilación Simulada (SimDis). Debido a que los 3 gasóleos seleccionados ya habían sido analizados por esta técnica, se utilizaron los perfiles de destilación (Anexo E), para obtener una aproximación de la magnitud del peso molecular que se debería esperar por VPO. Al analizar los cromatogramas de cada uno de ellos y relacionarlos con la curva de calibración, se encontró que el orden de magnitud del gasóleo liviano estaba alrededor de C_{23} , el medio en un orden de C_{29} y el pesado alrededor de C_{39} .

Con los datos obtenidos por correlaciones matemáticas y el orden de magnitud de cada uno de los gasóleos obtenidos por SimDis, se puede conocer aproximadamente cuales son en realidad los pesos moleculares de estas fracciones y las condiciones óptimas para medirlos por VPO. Al observar las tablas 7 y 8, se puede apreciar que los valores obtenidos por VPO se encuentran muy cercanos a los calculados por correlaciones matemáticas y que el peso molecular coincide con el orden de magnitud obtenido por los perfiles de Destilación Simulada para cada uno de los gasóleos. Como era de esperarse, debido a la composición química de cada gasóleo e independientemente de la curva utilizada para medir su peso molecular, de la temperatura y del tipo de solvente, el gasóleo liviano siempre presenta menor masa molar, seguido del medio y por último el pesado.

De acuerdo con los datos obtenidos para cada uno de los gasóleos a diferentes condiciones de solvente, temperatura, estándar de calibración y a los datos de correlaciones matemáticas, se puede establecer que las mejores condiciones a las cuales se debe medir el peso molecular de gasóleos es utilizando la curva de octacosano en o-diclorobenceno a 125°C .

3.1.4 PESO MOLECULAR FRACCIONES SARA. Las tablas 9 – 12, muestran los datos de peso molecular medidos en tolueno y o-diclorobenceno a las temperaturas seleccionadas, para el fondo de vacío del Crudo LCT y sus correspondientes fracciones SARA.

Tabla 9. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en Tolueno a 40°C.

Muestra	PM (Octa. Saca) (g/mol)	PM (Octabu. Ftalo) (g/mol)	PM (Polies 2500) (g/mol)
Saturados	415	687	1011
Aromáticos	390	640	951
Resinas	605	1001	1473
Asfaltenos	4850	3950	4700
Fondo de Vacío	734	1215	1788

Tabla 10. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en Tolueno a 70°C.

Muestra	PM (Octa. Saca) (g/mol)	PM (Octabu. Ftalo) (g/mol)	PM(Polies 2050) (g/mol)
Saturados	774	667	766
Aromáticos	747	644	740
Resinas	1107	954	1097
Asfaltenos	4465	3848	4422
Fondo de Vacío	842	725	834

Tabla 11. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en O-diclorobenceno a 110°C.

Muestra	PM (Octabu. Ftalo) (g/mol)	PM(Poliestireno 2050) (g/mol)
Saturados	860	854
Aromáticos	812	807
Resinas	1174	1167
Asfaltenos	3741	3720
Fondo de Vacío	1008	997

Tabla 12. Datos Peso Molecular de Fracciones SARA de los Fondos de Vacío del Crudo LCT en O-diclorobenceno a 125°C

Muestra	PM (Octabu. Ftalo) (g/mol)	PM(Poliestireno 2050) (g/mol)
Saturados	865	860
Aromáticos	816	803
Resinas	1104	1087
Asfaltenos	3621	3605
Fondo de Vacío	990	977

En las tablas anteriores, se puede observar la variación de los pesos moleculares con el tipo de estándar utilizado en la calibración. Sin embargo dichas diferencias son mínimas al trabajar con o-diclorobenceno, como se observa en las tablas 11 y 12.

De acuerdo a todos los datos reportados por cada una de las curvas de calibración, se encontró que el peso molecular de las fracciones SARA, aumenta en el orden de aromáticos, saturados, resinas y asfaltenos. Situación que no concuerda con lo publicado por Peramanu²⁴, pues en su investigación encontró que los pesos moleculares de las fracciones SARA de Bitúmenes de Athabasca y Cold Lake, aumentan en el orden de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, lo cual puede atribuirse a la composición química de cada crudo.

En este estudio el cambio de mayor importancia lo reflejaron los asfaltenos, debido a que son las fracciones de mayor interés en este estudio por su gran complejidad estructural. El menor peso molecular de dichas fracciones en tolueno y o-diclorobenceno, se encontró tomando como referencia la curva de calibración de la ftalocianina y el poliestireno respectivamente, resaltando que en o-

diclorobenceno las diferencias encontradas entre los dos estándares son muy pequeñas.

Otra variable que influye en el peso molecular de los asfaltenos es la temperatura. Las figuras 21 y 22, muestran claramente la forma como varía dicha variable en tolueno y o-diclorobenceno al aumentar la temperatura, independientemente del estándar de calibración utilizado.

Figura 21. Peso Molecular de asfaltenos en tolueno a 40 – 70°C.

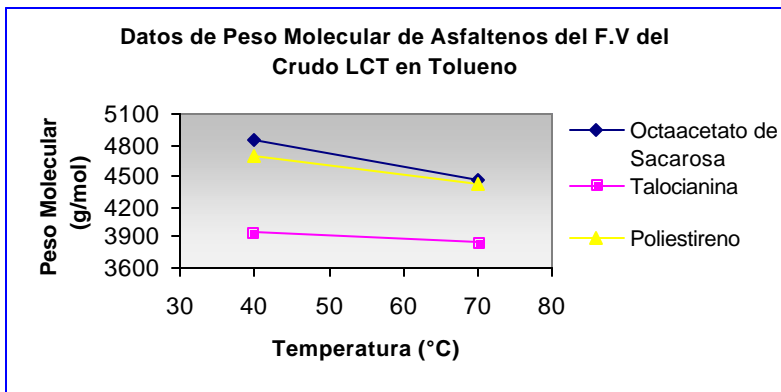
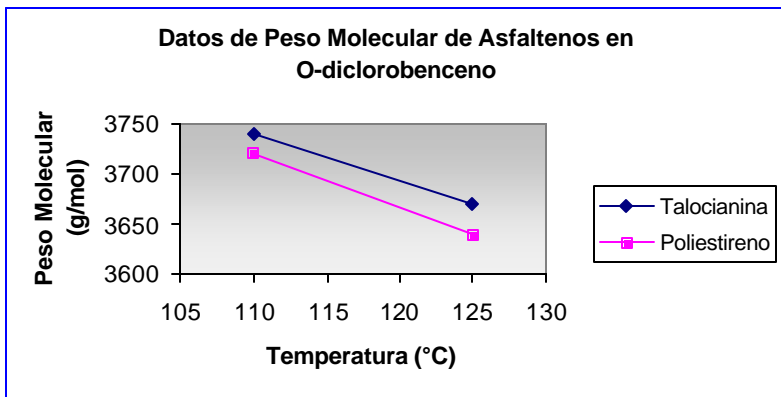


Figura 22. Peso Molecular de asfaltenos en O-DCB a 110 – 125°C.

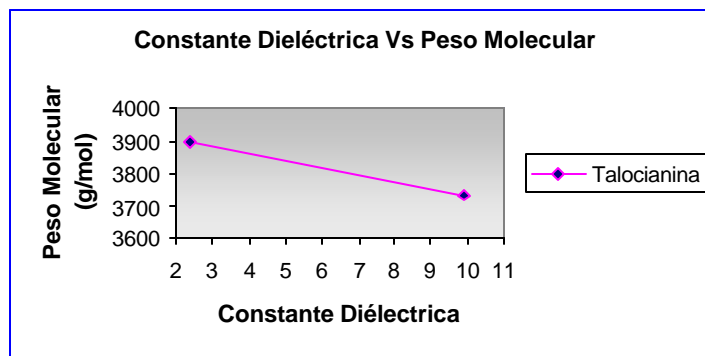


Las gráficas anteriores demuestran que un aumento en la temperatura de trabajo genera una disminución en el peso molecular de los asfaltenos. Lo cual comprueba la hipótesis que a medida que se aumenta la temperatura el número de agregados asfalteno-asfalteno disminuye. Lo anterior fue también descrito por Yarranton⁴², quien observó que el peso molecular de los asfaltenos variaba considerablemente con la temperatura, concentración y tipo de solvente utilizado en la medición.

El cambio del peso molecular de los asfaltenos con la temperatura también fue observado por otros autores en la literatura, por ejemplo Moschopedis, et al²²; señaló que en solventes no polares como el Benceno o el Tolueno, los asfaltenos tendían a asociarse para formar agregados; obteniendo de este modo pesos moleculares altos, pero que dichas asociaciones disminuían al incrementar la temperatura. Wiehe⁴², señaló que al trabajar con o-diclorobenceno a 70°C, se obtenían masas molares de Asfaltenos más altas que al trabajar con este mismo solvente a una temperatura de 130°C.

Otro factor que tiene una gran influencia en la variación de los pesos moleculares de fracciones asfálticas medidas por VPO, es el tipo de solvente utilizado en la medición. En la figura 23, se ilustra la manera como varía el peso molecular de los asfaltenos con la constante dieléctrica del tolueno y o-diclorobenceno, las cuales tienen un valor a 25°C de 2,38 y 9,93 respectivamente.

Figura 23. Variación del PM de los Asfaltenos con la Polaridad del Solvente.



De la gráfica anterior se puede concluir que el peso molecular de los asfaltenos, disminuye con el aumento en la polaridad del solvente. Debido a que estas fracciones son moléculas de alta polaridad y en solventes de baja constante dieléctrica (no polares), como el tolueno tienden a autoasociarse mediante fuerzas de puentes de hidrógeno para formar agregados moleculares de alto peso molecular.¹ Contrario a lo que ocurre con solventes de alta constante dieléctrica, donde esas asociaciones tienden a disminuir por las fuerzas de interacción solvente-asfalteno.

Lo anterior también fue señalado por Wiehe⁴², quien encontró resultados más consistentes de peso molecular de fracciones del petróleo al utilizar o-diclorobenceno a elevadas temperaturas, pues observó que en tolueno, la masa molar de los asfaltenos era más alta que la obtenida usando O-DCB. Resultados que atribuyó a la agregación de asfaltenos en tolueno. Moschopedis et. al²², señaló que los asfaltenos se asociaban y disociaban en solventes de baja y alta constante dieléctrica, como el benceno y el nitrobenzono, respectivamente y observó que un aumento en la constante dieléctrica del solvente reducía los pesos moleculares medidos.

Otra variable de gran importancia al medir pesos moleculares de asfaltenos por VPO en un solvente dado, es la concentración de las soluciones de trabajo, pues dependiendo de dicha variable, se obtienen masas molares mayores o menores.

Se debe señalar, que debido a que los asfaltenos son fracciones de alto peso molecular y para evitar problemas de detectabilidad, se debió trabajar con soluciones relativamente concentradas (8-20 mg/mL), pues al medir con soluciones más diluidas el equipo reportó valores de diferencia de potencial negativos y por ende pesos moleculares totalmente inválidos.

De acuerdo al estudio realizado se encontró que a medida que se aumentaba la concentración de asfaltenos se obtenían pesos moleculares más altos, independientemente de la polaridad del solvente y de la temperatura de trabajo, tal como se puede observar en las figuras 24 y 25. Lo anterior debido al fenómeno de autoasociación de los asfaltenos; pues a medida que se va aumentando la concentración, más moléculas de asfaltenos se van agregando y por lo tanto la cantidad de muestra realmente en solución, no es la que cree haberse pesado y disuelto totalmente, lo cual origina que el VPO reporte resultados de peso molecular mayores a los reales.

En la figura 24, se puede observar que al trabajar con *o*-diclorobenceno existen cambios pequeños en el peso molecular aparente de los asfaltenos con la concentración, mientras que en Tolueno, los cambios fueron mayores, tal como se observa en la figura 25. Lo cual concuerda con lo observado por Wiehe⁴².

Figura 24. Efecto de la Concentración sobre la Masa Molar de Asfaltenos en O-DCB a 125°C.

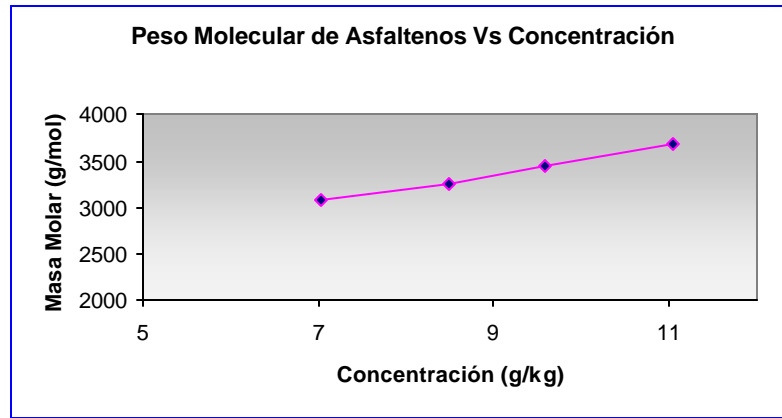
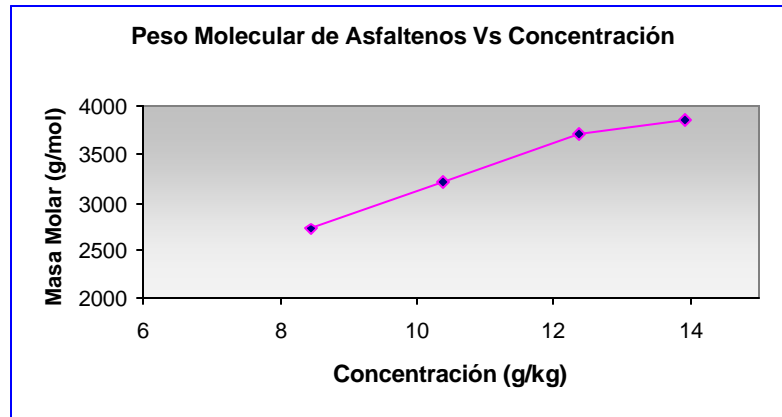


Figura 25. Efecto de la Concentración sobre la Masa Molar de Asfaltenos en Tolueno a 70°C.

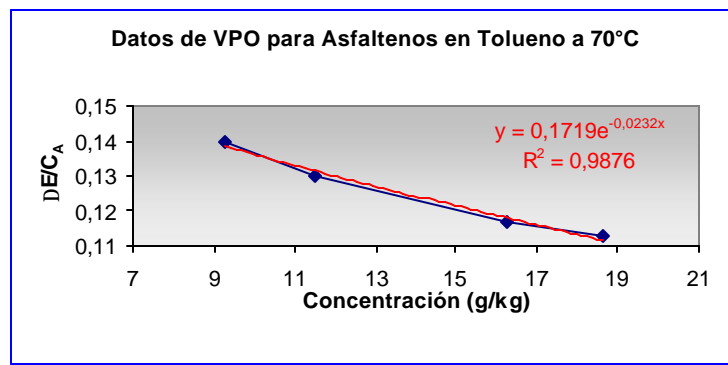


Los resultados obtenidos en este estudio, también fueron señalados por Peramanu y Pruden,²⁴ quienes encontraron que el peso molecular de los asfaltenos normalmente se incrementaba con el aumento en la concentración de soluto. Yarranton⁴³, observó en su investigación que con o-diclorobenceno la masa molar de los asfaltenos cambiaba linealmente con la concentración, Tal como fue encontrado en este estudio y lo cual se puede observar claramente en la figura 24. También señaló que tanto en tolueno como en o-diclorobenceno, los asfaltenos

mostraban un incremento en su masa molar a medida que se aumentaba la concentración.

Una gráfica de $\Delta E/C_A$ versus concentración de asfalto (C_A) en tolueno a 70°C, se ilustra en la figura 26.

Figura 26. Medidas de VPO para Asfaltos en Tolueno a 70°C.



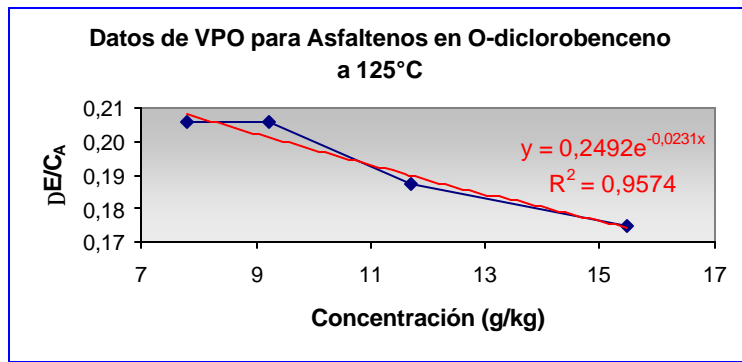
Una gráfica de $\Delta E/C_A$ versus concentración de asfalto (C_A) en tolueno a 70°C, se ilustra en la figura 26. En ella se observa un decrecimiento exponencial de $\Delta E/C_A$ (o incremento en la masa molar aparente) a medida que se va incrementando la concentración de asfalto, hasta que se alcanza un valor de concentración, donde $\Delta E/C_A$ es constante. Para el caso del tolueno a 70°C, dicho valor comienza a alcanzarse a una concentración de 19 g/kg.

Resultados que concuerdan con lo publicado por Yarranton,⁴³ donde describe el mismo decrecimiento de $\Delta E/C_A$ con el incremento en la concentración de asfaltos de Athabasca en tolueno a 50°C, hasta que un valor límite de concentración es alcanzado (20 kg/m³) y donde $\Delta E/C_A$ se mantiene constante.

El autor señala que el decrecimiento en la respuesta del VPO pudo ser causado por un comportamiento de solución no ideal. Sin embargo, con comportamientos no ideales, las desviaciones de idealidad, se esperaban que fueran mínimas a bajas concentraciones ($\gamma E/C_A$ constante) y significativas a concentraciones altas.

Pero al realizar las mediciones en tolueno se observó un comportamiento opuesto, lo cual se atribuyó posiblemente a que los cambios en la respuesta del VPO reflejan un cambio en la masa molar de los asfaltenos, indicando que alguna forma de asociación ocurre.

Figura 27. Medidas de VPO para Asfaltenos en O-DCB a 125°C



En el caso del o-diclorobenceno, la respuesta del VPO para dichas fracciones utilizando la curva de la ftalocianina, se observa en la Figura 27. En esta gráfica, se puede observar un intervalo de concentración (7 – 9 g/kg) a la cual el valor de $\gamma E/C_A$ es constante y un intervalo (9 – 16 g/kg) donde la respuesta del VPO ($\gamma E/C_A$) decrece exponencialmente con la concentración.

En este caso se observa un comportamiento contrario al del tolueno, debido a que las desviaciones mínimas de idealidad se obtienen a bajas concentraciones, como

era de esperarse y las desviaciones significativas a altas. Lo cual indica que al trabajar en el intervalo de concentración de 7 – 9 g/kg donde se observa un valor constante en la respuesta del VPO, no existe D-n la formación de asociaciones moleculares entre asfaltenos. Sin embargo a concentraciones mayores, el valor de η_{sp}/C_A disminuyó con el incremento en la concentración de asfaltenos, indicando la variación en el peso molecular de esta fracción y por lo tanto la formación de agregados moleculares, lo cual ~~RUJLO~~ pesos moleculares mayores a los reales.

De acuerdo con lo observado en las figuras 26 y 27, se puede concluir que existe una concentración a la cual las moléculas de asfalteno comienzan a agregarse. En el caso del *o*-diclorobenceno se encuentra en un valor de 9 g/kg, ya que hasta esta concentración el valor de η_{sp}/C_A es constante. Lo cual se conoce en la literatura, como *Concentración de Micela & Útica (cmc)*.^{1,43} Concepto señalado por Yarranton⁴², donde describe que el valor de η_{sp}/C_A es constante hasta que se alcanza la concentración dicha concentración, lo cual se ve reflejado en un decrecimiento de la respuesta del VPO con la concentración de asfalteno.

Otro autor que señala la existencia de dicha concentración (cmc), es Rahoma,²⁶ quien ~~U-DQ~~ y estudios de tensión superficial de soluciones de asfalteno en tolueno, piridina y nitrobenzono, con el fin de calcular el valor de la cmc de cada una de de las soluciones, obteniendo el valor Pi s alto de dicha concentración en tolueno (15.4 g/mL), seguido de piridina (12.1 g/mL) y por último en nitrobenzono (9.0 g/mL).

Un último factor, que no fue sujeto a estudios en esta investigación, pero que seguramente pudo haber influido en la medida del peso molecular de los asfaltenos, fue el tipo de solvente utilizado para su precipitación (Anexo A).

Tal como es señalado en la literatura por autores como Torres³⁸, quien señaló que la precipitación con n-pentano era más completa que la obtenida con n-heptano, ya que evitaba la agregación molecular y por ende originaba pesos moleculares más bajos. Resultados que atribuyó al poder y habilidad del solvente para disolver la fracción de asfaltenos. Lo anterior también fue señalado por autores como Yarranton⁴³, Moschopedis²² y Wiehe⁴¹. De ahí la importancia de realizar pruebas de precipitación de asfaltenos con los dos solventes y determinar posteriormente sus pesos moleculares por VPO, con el propósito de establecer cual de los dos genera menor agregación molecular y por ende pesos moleculares más bajos.

Finalmente para escoger cuales son las mejores condiciones a las cuales se debe medir el peso molecular de fracciones pesadas del petróleo, se calculó el peso molecular promedio del Fondo de Vacío (Anexo F) para cada curva de calibración en tolueno y o-diclorobenceno, utilizando el análisis SARA del Fondo de Vacío del Crudo LCT (Tabla A21) y los pesos moleculares medidos por VPO. Las diferencias entre los dos métodos se ilustran a continuación.

Tabla 13. Diferencia entre el PM medido por VPO en Tolueno y el calculado por análisis SARA.

Estándar	Temperatura (°C)	PM VPO (g/mol)	PM SARA (g/mol)	Diferencia
Octaacetato de sacarosa	40	734	485	51,3
	70	842	906	7,1
Octabutoxi ftalocianina	40	1215	797	52,4
	70	725	781	7,2
Poliestireno	40	1788	1175	52,2
	70	838	902	7,1

Tabla 14. Diferencias entre el PM medido por VPO en O-DCB y el calculado por análisis SARA.

Estándar	Temperatura (°C)	PM VPO (g/mol)	PM SARA (g/mol)	Diferencia
Octabutoxi ftalocianina	110	1008	979	3,0
	125	990	960	3,1
Poliestireno	110	997	972	2,6
	125	977	947	3,2

De acuerdo con lo reportado en las tablas 13 y 14, se puede observar que las mayores diferencias se encontraron en las curvas realizadas en tolueno a 40°C (~50%) y las menores en las curvas de o-diclorobenceno, las cuales independientemente de la temperatura presentaron diferencias alrededor del 3%.

Con lo anterior se puede concluir que las curvas de calibración construidas a 40°C no suministran datos confiables de peso molecular. Lo anterior también fue realizado por Peramanu y Pruden,²⁴ con el fin de verificar si los datos obtenidos por VPO en o-diclorobenceno a 120°C para bitúmenes de Athabasca y Cold Lake eran válidos y donde encontraron diferencias menores al 3% al igual que lo encontrado en este estudio para el mismo solvente.

Paralelamente, los perfiles de Destilación Simulada se emplearon como otra herramienta adicional para tener una idea del peso molecular real de las fracciones de saturados y aromáticos (Anexo E). De acuerdo con los cromatogramas obtenidos y con la curva de calibración utilizada, las fracciones de saturados y de aromáticos se encontraron en un orden de magnitud superior a C₄₅. Esta herramienta junto con los cálculos de peso molecular del fondo de vacío utilizando el análisis SARA, permitió establecer las condiciones a las cuales se encontraron los datos más confiables. Teniendo en cuenta esta información, se

puede llegar a la conclusión que las condiciones óptimas para llevar a cabo la medida de peso molecular de fracciones del petróleo, se dan tomando como referencia la curva de la ftalocianina en o-diclorobenceno a 125°C. Aunque a las 2 temperaturas medidas (110 y 125) las diferencias encontradas fueron muy cercanas (3%), se prefiere trabajar a la temperatura más alta y con el estándar de peso molecular y estructura de mayor semejanza a las muestras reales.

Son muchas las técnicas utilizadas para medir pesos moleculares de fracciones pesadas del petróleo, siendo el VPO el método comúnmente utilizado en la mayoría de las investigaciones. Sin embargo debido a la gran variabilidad en los resultados de peso molecular reportados para asfaltenos, medidos por esta técnica, vale la pena señalar algunos valores reportados para la masa molar de estas fracciones por diversas técnicas. Por ejemplo, estudios por ultracentrifugación reportan datos de peso molecular de asfaltenos por encima de 300000 g/mol, mientras que otras técnicas reportan valores mucho más bajos. Por ejemplo, utilizando el método ebulioscópico se encuentran entre 2500 – 4000 g/mol; por el método crioscópico los valores oscilan entre 600 – 6000 g/mol. Por determinaciones de viscosidad se obtienen pesos moleculares para asfaltenos de 900 – 7000 g/mol, por VPO como ya se pudo observar se obtienen datos entre 1000 – 5000 g/mol.^{22,38}

3.2 ESTUDIO DE REPETIBILIDAD DE LA MEDIDA

Tabla 15. Estudio de repetibilidad del método de VPO en O-diclorobenceno a 125°C

Lectura	Concentración (g/kg)	6.084	7.415	9.274	11.726	Peso	Kmed (Kg/g)
						Molecular (g/mol)	
Lectura 1		5.5	6.8	8.1	10.5	1119	0.921
Lectura 2		5.5	6.7	8.4	10.5	1127	0.914
Lectura 3		5.5	6.7	8.2	10.5	1121	0.919
Lectura 4		5.7	7.0	8.2	10.3	1106	0.931
Lectura 5		5.7	7.0	8.4	10.4	1112	0.926
Lectura 6		5.7	7.0	8.3	10.4	1124	0.916

La tabla 15 muestra el estudio de repetibilidad del método de VPO realizado con la fracción de resinas extraídas del fondo de vacío proveniente del crudo LCT en condiciones óptimas de operación. En base a los resultados obtenidos, se calculó el valor promedio de los datos reportados, así como la desviación estándar de los mismos, obteniendo un valor promedio de 1118.17 g/mol y una desviación estándar de 7.83. Posteriormente se realizó el cálculo de repetibilidad, utilizando la ecuación:

$$r = 2.8 * S_r$$

Donde,

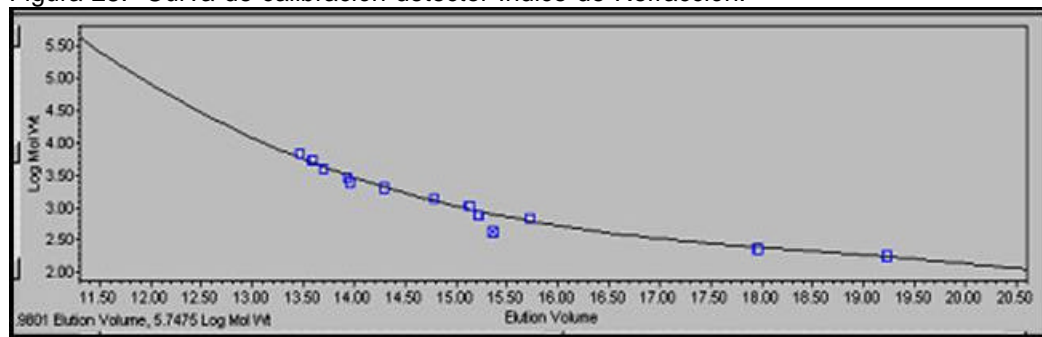
El 2.8 corresponde al valor de la t de student al 95% de confianza y S_r el valor de la desviación estándar. Finalmente se encontró una repetibilidad del método para este tipo de muestras de 22 g/mol, lo cual es muy bueno para muestras con tan alto peso molecular como las resinas.

Al realizar la comparación con la repetibilidad de la norma ASTM D 2503 – 92 “método de ensayo estándar para la determinación de masas molares por medidas termoeléctricas de presión de vapor”, los datos son bastante concordantes, pues para muestras con masa molar relativa entre 600 – 800 g/mol, reportan una repetibilidad de 30 g/mol.

3.3 DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES POR GPC

3.3.1 Curva de calibración

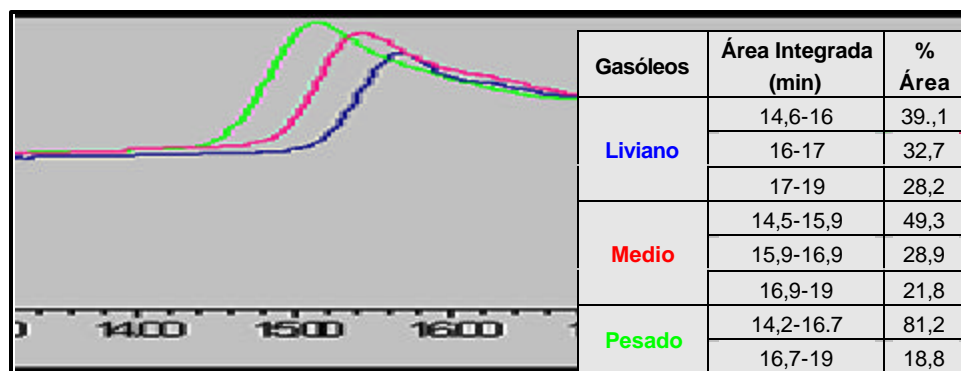
Figura 28. Curva de calibración detector Índice de Refracción.



La curva de calibración se obtuvo con una correlación $R^2 = 0.990502$ entre el volumen de retención y el logaritmo del peso molecular de los estándares ($\text{Log Mol Wt} = 4.50e+001 - 6.64e+000T^2 \cdot 1 + 3.49e-001T^2 \cdot 2 - 6.24e-003T^2 \cdot 3$). Usando esta correlación, el programa Millennium 3.1 calculó M_n , que es definido como el peso molecular promedio número, y se afecta principalmente por los pesos moleculares de las moléculas no asociadas o monómeros, M_w , definido como el peso molecular promedio peso, se ve afectado principalmente por los pesos moleculares de los grandes monómeros y M_p es el peso molecular en la cima del pico¹⁵ (Anexo G).

3.3.2 Distribución de Pesos Moleculares de los Gasóleos

Figura 29. Cromatograma de los gasóleos del crudo Cusiana utilizando detector de índice de refracción.



Al analizar la figura 29 se puede observar que los gasóleos se pueden dividir en diferentes áreas de peso molecular, con la ayuda del software se definieron estas áreas, permitiendo agrupar el área 1 y 2 de los gasóleos liviano y medio y el área 1 del gasóleo pesado en la zona de pesos moleculares elevados y el área 3 de todos los gasóleos para pesos moleculares bajos. Se observa que a medida que se realiza el proceso de la destilación de los gasóleos la fracción liviana desaparece, aumentando el área pesada y por lo consiguiente el peso molecular.

Tabla 16. Distribución de pesos moleculares de los gasóleos con detector de Índice de refracción.

Muestras	Mn	Mw	MP	R=Mw/Mn	VPO Mn	%Diferencia Relativa
Gasóleo Liviano	486	509	529	1,138	362	34.25
Gasóleo Medio	540	559	607	1,180	434	24.42
Gasóleo Pesado	605	684	827	1,259	563	7.46

Los resultados de la distribución de pesos moleculares se observan en la tabla 16. Al comparar estos datos con los de VPO se observan grandes diferencias debidas,

entre otros factores, a la carencia de estándares de peso molecular que cubran el intervalo de los gasóleos, teniéndose como única referencia en el del octaacetato de sucrosa que corresponde a 678 g/mol y a que las técnicas GPC y VPO son fundamentalmente diferentes. Por VPO, se determina el peso molecular promedio, mientras que por GPC, a pesar de que se obtiene un promedio, su valor refleja la contribución de la gran variedad de familias de moléculas.

3.3.3 Distribución de pesos moleculares de Saturados y aromáticos

Figura 30. Cromatograma de Las fracciones saturada y aromática del crudo LCT utilizando detector de índice de refracción.

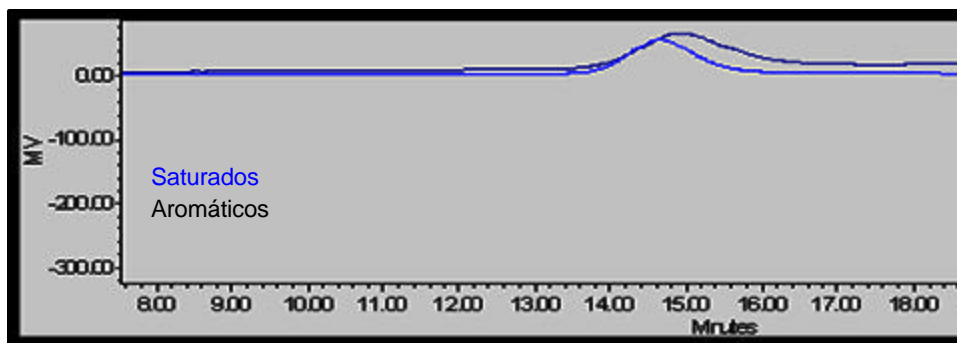


Tabla 17. Distribución de pesos moleculares de saturados y aromáticos con detector de Índice de Refracción

Muestras	Mn	Mw	MP	R=Mw/Mn	VPO Mn	%Diferencia Relativa
Saturados	1271	1500	1413	1,181	865	46.94
Aromáticos	952	1228	1127	1,225	816	16.67

La distribución de pesos moleculares de la fracción saturada y aromática en el cromatograma de la figura 30, se listan en la tabla 17. Los pesos moleculares encontrados fueron menores para la fracción aromática que para los saturados, lo

que coincide con los datos obtenidos por VPO. Este resultado era de esperarse puesto que las fracciones pertenecen a un crudo nafténico.

3.3.4 Distribución de Pesos Moleculares de las Resinas

Figura 31. Cromatograma de la resina del crudo LCT detector índice de refracción.

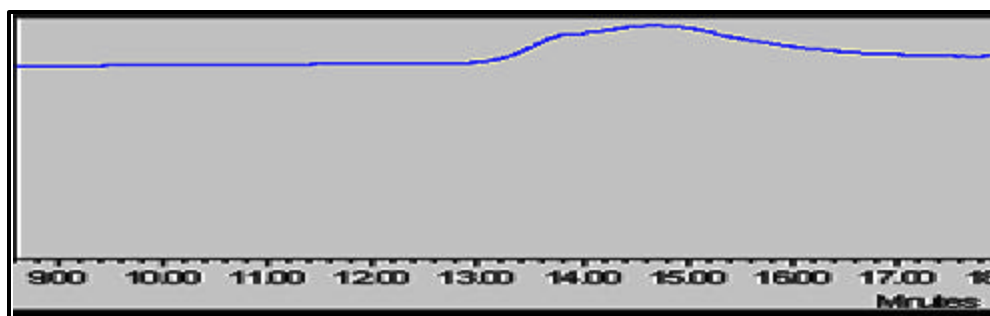


Tabla 18. Distribución de pesos moleculares de las resinas con detector de Índice de Refracción.

Muestras	Mn	Mw	MP	R=Mw/Mn	VPO Mn	%Diferencia Relativa
Resina	1539	1863	1709	1,765	1104	39.40

En el cromatograma de las resinas (figura 31) se distinguen dos áreas de distribuciones, encontrando que el área mayor corresponde a la fracción más liviana de la fracción. En cuanto a los resultados (tabla 18) se observa un peso molecular muy elevado al compararlo por lo dado en el VPO. Además en la literatura, Speight sugiere pesos moleculares menores en un intervalo de 500 a 1200 g/mol

3.3.5 Distribución de pesos moleculares de los Asfaltenos

Tabla 19. Distribución de pesos moleculares de los asfaltenos con detector de Índice de Refracción

Muestras	Mn	Mw	MP	R=Mw/Mn	VPO Mn	%Diferencia Relativa
Asfaltenos 0.03% g/mL	2170	4137	4925	1,907	---	-----
Asfaltenos 0.07% g/mL	2370	4491	5630	1,889	3621	31.23
Asfaltenos 0.10% g/mL	2490	4680	5817	1,880	---	-----

Figura 32. Peso promedio Mw, Mn y Mp de los asfaltenos del crudo LCT a diferentes concentraciones.

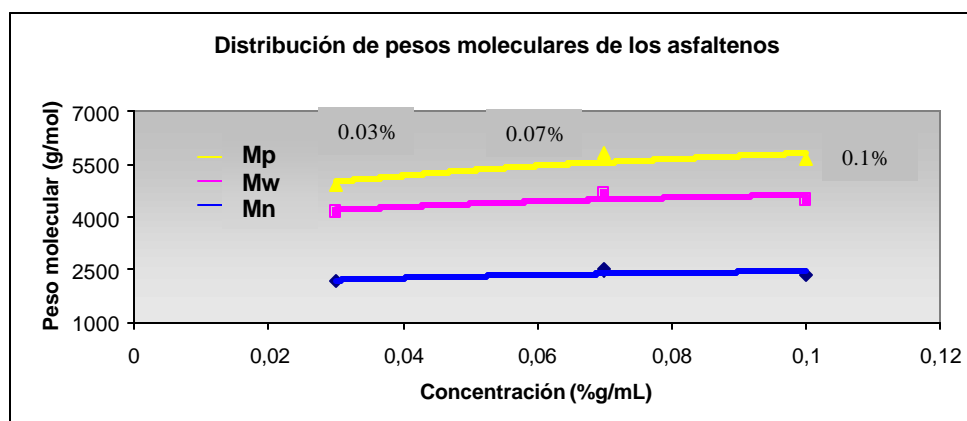
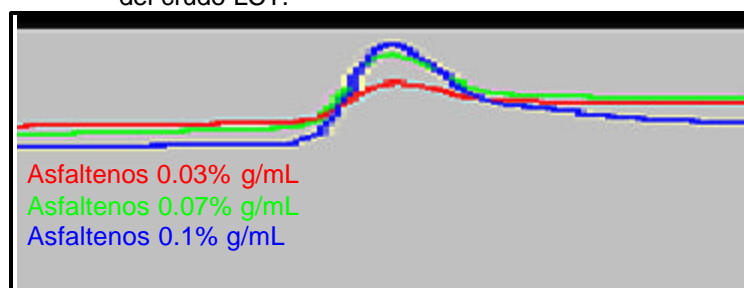


Figura 33. Cromatograma asfaltenos a diferentes concentraciones del crudo LCT.



La figura 32 muestra la evolución de la distribución del peso molecular (M_n , M_w y M_p) Vs la concentración de los asfaltenos. Se observa que el peso molecular se incrementa con la concentración presentando una estabilidad entre 0.07 y 0.1% g/mL, debido a que se presenta un estado de asociación más estable sin problemas de detección. La influencia de la concentración también es reportada en la figura 33, donde un incremento en la concentración resulta en un aumento en la señal y por lo tanto un aumento en el peso molecular.

Al observar los datos de M_n (tabla 19) por VPO y GPC se encontró valores más bajos para GPC, esto se presenta gracias a que las concentraciones en esta técnica son menores que las de VPO, evitando así la formación de agregados y por lo tanto registrando pesos moleculares menores. Estos resultados concuerdan con el intervalo dado con la literatura a diferencia de los pesos obtenidos para las otras fracciones, esto lo podemos atribuirlo a: la curva de calibración cubre muy bien el intervalo de pesos moleculares 2000 a 7000 g/mol, además como se había mencionado antes se trató de evitar la formación de agregados al utilizar concentraciones bajas de la muestra y tiempos cortos en la preparación de las soluciones.

3.3.6 Distribución de Pesos Moleculares del Fondo de Vacío

Figura 34. Cromatograma del fondo de vacío del crudo LCT con detector de índice de refracción.

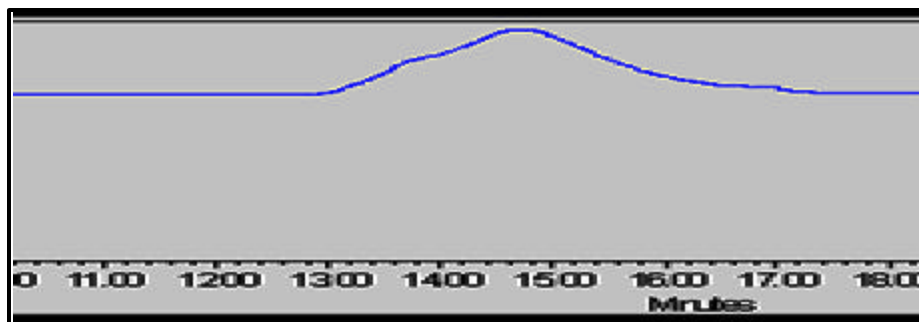


Tabla 20. Distribución de pesos moleculares del fondo de vacío con detector de Índice de refracción

Muestras	Mn	Mw	MP	R=Mw/Mn	VPO Mn	%Diferencia Relativa
Fondo de vacío	1543	1870	1614	1,698	990	55.86

En los fondos al igual que en las resinas se pueden observar dos áreas de peso molecular con un mayor porcentaje en la parte livianos. Los fondos siguen la tendencia de peso molecular mayor por GPC que por VPO.

Los datos reportados por el detector de arreglo de diodos son inválidos debido que solo la porción aromática presente en las muestras puede ser examinada y los gasóleos y las fracciones SARA pertenecen a crudos parafínicos y nafténicos respectivamente.

En general los resultados obtenidos por GPC no fueron los esperados, debido a que no se contó con estándares que cubrieran el intervalo de 250 a 1000 g/mol, donde se encuentra el peso molecular de la mayoría de las muestras a analizar, además la carencia de solvente suficiente para realizar más pruebas.

CONCLUSIONES

- ❑ Los estándares seleccionados para la calibración en VPO, deben ser similares en peso molecular y estructura a las muestras reales y no deben ejercer presión de vapor a las condiciones de temperatura seleccionadas.

- ❑ El intervalo de concentración de trabajo para la elaboración de las curvas de calibración por VPO, depende del tipo de solvente, el límite de detección del equipo y del peso molecular del estándar.

- ❑ El equipo de VPO debe ser operado a temperatura ambiente, en una superficie estacionaria y en lugar donde no exista ruido excesivo, con el fin de evitar variaciones en las mediciones.

- ❑ El método de VPO es razonablemente exacto para fracciones como gasóleos, saturados, aromáticos y resinas. La exactitud del peso molecular de los asfaltenos son resultados aún discutidos, debido a la variabilidad de los datos reportados.

- ❑ El peso molecular de los asfaltenos depende de la naturaleza del solvente, la temperatura y la concentración de trabajo, debido a sus fenómenos de autoagregación y desagregación.

- ❑ Los asfaltenos tienden a formar agregados moleculares en solventes de baja polaridad, como el tolueno, ocasionando pesos moleculares mayores a los reales. Pero dichas asociaciones disminuyen con el incremento en la polaridad del solvente y con el aumento de la temperatura.

- ❑ La medida de peso molecular de los asfaltenos por VPO a bajas concentraciones, se ven afectadas por problemas de detectabilidad y a concentraciones altas por problemas de solubilidad.

- ❑ En general para muestras de alto peso molecular como los asfaltenos, la respuesta del VPO es una exponencial en función de la concentración, lo cual solo se observa si se evalúa un amplio intervalo de concentraciones.

- ❑ Debido a la variabilidad en los pesos moleculares de las fracciones SARA medidos por VPO en tolueno a 40°C y a los datos inválidos obtenidos a 90°C. Se puede establecer que la temperatura a la cual se obtienen resultados confiables en tolueno es a 70°C.

- ❑ Se encontró que la masa molar de las fracciones SARA del fondo de vacío del crudo LCT por VPO y GPC, aumenta en el orden de aromáticos, saturados, resinas y asfaltenos. Independientemente de las condiciones de operación.

- ❑ Las condiciones óptimas para llevar a cabo la medida de peso molecular de gasóleos y fracciones SARA, es utilizando como referencia las curvas

construidas con octacosano y octabutoxi ftalocianina en o-diclorobenceno a 125°C respectivamente.

- ❑ En condiciones óptimas de operación los gasóleos liviano, medio y pesado del crudo Cusiana se encuentran en un intervalo de peso molecular entre 360 – 565 g/mol.

- ❑ El peso molecular del fondo de vacío y de sus correspondientes fracciones SARA en condiciones óptimas de operación por VPO, reportan valores de 990, 865, 816, 1104 y 3621 g/mol respectivamente.

- ❑ Excepto para una muestra las diferencias entre VPO y GPC son mas del 25%, y los resultados determinados por VPO son generalmente mas bajos comparados con los de GPC.

- ❑ Los pesos moleculares tan altos en GPC se deben a los estándares utilizados, ya que ellos no son de la misma naturaleza de las muestras, además al realizar la curva no se pudo cubrir un intervalo entre 200 y 1000 Daltons lo que hace que los pesos sean ajustados a estándares de alto peso molecular.

- ❑ Para la determinar el peso molecular de los asfaltenos se encuentran mejores resultados para GPC , gracias a las concentraciones empleadas

RECOMENDACIONES

- ❑ No operar el equipo bajo ninguna circunstancia debajo de una campana extractora de gases.

- ❑ Al trabajar con o-diclorobenceno se deben tomar las medidas necesarias de seguridad, ya que es un solvente muy tóxico que si no se manipula correctamente produce dolor de cabeza, mareo, vómito, etc.

- ❑ Realizar la precipitación de asfaltenos con n-pentano y n-heptano, para estudiar la influencia de estos solventes en el peso molecular de dichas fracciones y por lo tanto en los fenómenos de agregación de los mismos tal como es señalado en la literatura.

- ❑ Calibrar el VPO con un estándar de peso molecular en el intervalo de 550 -800 g/mol, debido a que el octaacetato de sacarosa (678,6 g/mol) se descompuso en o-diclorobenceno y no existe una curva de calibración que cubra este intervalo de peso molecular, el cual es muy importante para obtener masas molares más precisas de fracciones como saturados y aromáticos.

- ❑ Preparar las soluciones de asfaltenos en el menor tiempo posible, para evitar problemas de agregación molecular.

- ❑ No dejar termalizar más de 10 min las soluciones de asfaltenos en las jeringas de inyección, pues puede ocasionar problemas de autoasociación y por lo

tanto cambios en la concentración de la solución, generando pesos moleculares mas altos.

- ❑ En lo posible para calibrar o realizar análisis de muestras, preparar las soluciones e inyectarlas el mismo día para evitar cambios en la concentración y por lo tanto resultados poco confiables.
- ❑ Una vez terminados los análisis dejar enfriar el equipo a 20°C y posteriormente lavar la celda y el termistor con acetona y el solvente de trabajo.
- ❑ En los posible elaborar las curvas de calibración para GPC con asfaltenos octilados, ya que ellos son de la misma naturaleza que las muestras y si no es posible utilizar porfirinas.
- ❑ Cubrir un alto intervalo de pesos moleculares para construir la curva de calibración de GPC.
- ❑ Utilizar el tetrahidrofurano estabilizado con THF o con algún cresol para evitar la formación de peróxidos y con esto resultados inválidos.
- ❑ Preparar las soluciones de asfaltenos justo antes de medirlas para evitar la formación de agregados moleculares.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agrawala, M and Yarranton, H.W. An Asphaltene Association Model Analogous to linear polymerization. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol 40, 2001; p 4664 – 4672
2. ALMANZA, L. Aprovechamiento de Corrientes Residuales de las Plantas Petroquímicas del CIB. Bucaramanga: Instituto Colombiano del Petróleo, Informe Final, Septiembre de 1996.
3. ALTGELT, K. y BODUSZYNSKI, M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York: Marcel Dekker Inc., 1994; p 75-199, 203-248, 309-387, 445-455.
4. ARTOK, Levent. Et al. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. En: Energy y Fuels, Vol. 13, 1999; p 287-206.
5. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels. Section 5, 1999.
6. BARRIOS, C. y TORRES, A. Construcción, Montaje y Puesta en Marcha de una Planta Piloto de Desmetalizado de Fondos de Vacío. Bucaramanga: UIS, 1994.

7. BODUSZYNSKI, M. y ALTGELT, K. Composition of Heavy Petroleums. Significance of the Extended Atmospheric Equivalent Boiling Point (AEBP) Scale. En: Energy y Fuels, Vol. 6, No. 1, 1992; p. 72-76.

8. CHAMPAGNE, D.J.; MANOLAKIS, E. and TERNAN, M. Molecular Weight Distribution of Athabasca Bitumen. En: Fuel. Vol.64, (1985); p. 423-425. Citado por: PERAMANU, Subodhsen and PRUDEN, Barry. Molecular Weight and specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol.38, 1999; p. 3121-3130

9. CHUNG, K.E.; ANDERSON, L.L. and WISER, W.H. New Procedure for Molecular Weight Determination by Vapor Phase Osmometry. En: Fuel. Vol.58, 1979; p. 3121-3130. Citado por: PERAMANU, Subodhsen and PRUDEN, Barry. Molecular Weight and specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol.38, 1999; p. 3121-3130.

10. CARNAHAN F, Norman. Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils. En: Energy y Fuels. Vol 13, 1999; p 309-314.

11. CARRILLO, J.A; PANTOJA, E.A. Procesamiento del fondo del Barril. Ecopetrol-ICP. 1999, p 11-15.

12. CYR, N. MCINTYRE, D. STRAUSZ. O. Hydrocarbon Structural group analysis of Athabasca Asphaltene and its g.p.c Fractions by C N.M.R. En: Fuel, vol 66, nº 12 de 1987; p 1709 – 1714.

13. GROEZIN, H. MULLINS O. et al. Molecular Size of Asphaltene Solubility Fractions. En: Energy and Fuels, vol 17, Nº 2 de 2003; p 498-503.

14. GROSSO J.L, et al. Informe Final Proyecto “Mejoramiento de Crudos y Fracciones Pesadas por Desasfaltado a condiciones moderadas de presión y Temperatura”. Bucaramanga, ECOPELROL-ICP, Septiembre de 1991.
15. Handbook of size exclusion chromatography. Chromatographic science series. Ed Marcel Dekker. New York. Vol 69, 1995; Cap 1.
16. LAYRISSE I & RIVAS H. et al. Composición y Características Físicoquímicas De Crudos Extrapesados. En: Revista Técnica Intevep, 4(1), 1984; p 3-18.
17. LEON, V. Composición y Estructura de un Crudo Pesado. En: Codicic, Vol. 2, No. 1, 2000; p. 36-45.
18. _____. Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. En: Visión Tecnológica, Vol. 5, No. 2, 1998; p.131-138.
19. _____. Visión Molecular de la Tensión Superficial. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. En: Visión Tecnológica, Vol. 8, No. 2, 2001; p. 103-110
20. MANSOORI, G. A. Supercritical fluid Chromatography & gel permeation chromatography for characterization of macromolecules: Evidence of the formation of micellar nanostructures in GPC columns. University of Illinois. (2001).
21. MERDRIGNAC, Isabelle. Et al. Characterization of asphaltenes by size exclusion chromatography (SEC) Application to residue hidrotreatment processes. En: International conference on heavy organic depositions. (2002).

22. MOSCHOPEDIS, S. et al. Investigation of Asphaltene Molecular Weights. En: Fuel. Vol.55, 1976; p 227-232. Citado por: PERAMANU, Subodhsen and PRUDEN, Barry. Molecular Weight and specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltene Fractions. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol.38, 1999; p 3121-3130.
23. MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y.. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. En: Energy & Fuels, Vol. 10, No. 1, 1996; p 68-76.
24. PERAMANU, Subodhsen; PRUDEN, Barry and RAHIMI, Parviz. Molecular weight and specific gravity distribution for Athabasca and cold lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions. En: Industrial & engineering chemistry research. Vol. 38, No 8, 1999; p 3121-3130.
25. PHILIP, C.V. et al. GPC characterization for assessing compatibility problems with heavy fuel oils. En: Fuel processing technology. 1984; p 189-201.
26. RAHOMA, S. and RAMOS, A. C. Aggregation Behavior of two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents. En: Energy & Fuels. Vol 13, 1999; p 323 – 327.
27. RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. En: Visión Tecnológica, Vol 2, N° 2 1995; p. 4-17.
28. ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. En: Energy and Fuels, Vol 14, N° 3 de 2000; p. 566-574.

29. _____.. Theoretical Estimation Of The Solubility Parameter Distributions Of Asphaltenes, Resins And Oils From Crude Oils And Related Materials. En: Energy y Fuels, Vol. 11, 1999; p. 920-925.
30. ROJAS, E. RUSSI, J. Estudio de la adición de corrientes intermedias al fondo de vacío en el proceso DEMEX. Tesis de Grado. ECOPETROL-ICP-UIS. Bucaramanga. 2002.
31. SANCHEZ M. Desmetalización de los Residuos del Petróleo. En: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. Enero de 1974; p. 256-280.
32. SEMINARIO DE MANEJO INTEGRAL DE ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN, TRANSPORTE Y REFINACIÓN. (1º 2003 : Bucaramanga). Memorias del I Seminario de Manejo Integral de Asfaltenos y Fracciones Pesadas del Petróleo y su Impacto en los Procesos de Producción, Transporte y Refinación. Sede UIS - Guatiguará. 2003. Piedecuesta - Colombia.
33. SNYDER, L. et all. Adsorption and Partition Chromatography. Capitulo 10 del libro: Chromatography in Petroleum Analysis. Editado por Altgelt y Goun. Marcel Dekker Inc. 1979; p 215-272.
34. SPEIGHT, J. Petroleum Chemistry and Refining. Washington: Taylor & Francis, 1998; p 27-30.
35. _____. The chemistry and technology of petroleum. Segunda edición. Marcel Dekker Inc. 1991; p 1-22, 197-255, 309-473.

- 36._____. The Chemical and Physical Structure Of Petroleum: Effects On Recovery Operations. En Journal of Petroleum Science & Engineering. Vol 22 de 1999; p 3-15.
- 37.STRAUZ, O.P, ET AL. The molecular structure the asphaltene: an unfolding story. En : Fuel. Vol 71, 1992; p 1355-1363.
- 38.TORRES, A. ET AL. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. En: Energy y Fuels. Vol. 16, 2002; p 1121-1127.
- 39.TRILLOS, J.A. Estudio de la estructura y composición química de los crudos Castilla y Cocorna y de los asfaltos de las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena por métodos de análisis instrumental. Tesis de Grado. Departamento de Química. Universidad Industrial de Santander. 1994.
- 40.WALLACE, D. HENRY, D. et al. Evaluation of some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. En: Fuel. Vol 66, N° 1 de 1987; p 44-50.
- 41.WIEHE, I The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua. En: Energy y Fuels, Vol. 8, No. 3, 1994; p. 536-544.
- 42.WIEHE, I.A. and LIANG, K.S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. En: Fluid phase equilibria. Vol 117, 1996; p 201-210.

43. YARRANTON, H.W. et al. Investigation of Asphaltene with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. En: Ind. Eng. Res. Vol 39, 2000; p 2916 – 2924.

ANEXOS

ANEXO A MONTAJE DEL MÉTODO SARA A ESCALA PREPARATIVA PARA FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO

Este método de separación de los componentes SARA mediante Cromatografía líquida a escala preparativa, es aplicable a cualquier tipo de producto pesado del petróleo y permite obtener cantidades apreciables de cada fracción para realizar una completa caracterización fisicoquímica y molecular.

□ Montaje y Estandarización de Método SARA – Preparativo

Se utilizó como punto de partida para separar la fracción de asfaltenos de la muestra inicial la norma ASTM D-4124 (Fig. 35) y la norma ASTM D-2007 (Fig. 36) para separar las familias de hidrocarburos de la fracción de maltenos, que utiliza la cromatografía líquida de columna abierta.

Figura A35. Procedimiento ASTM D-4124.

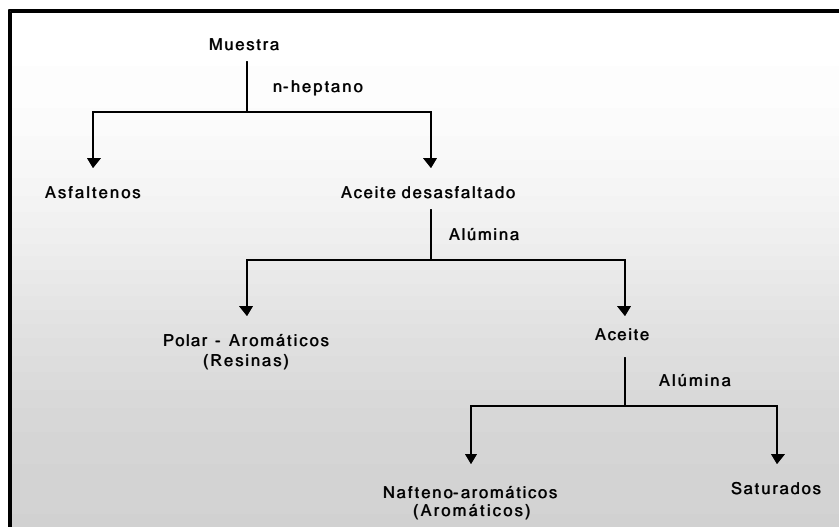
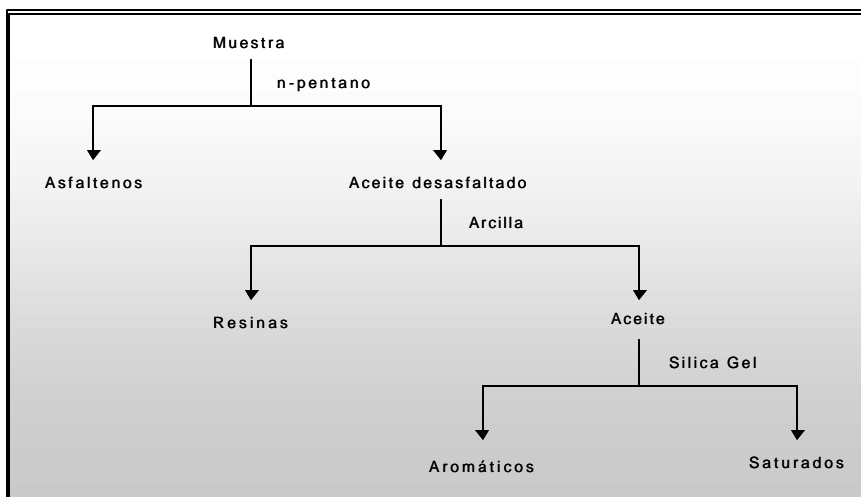


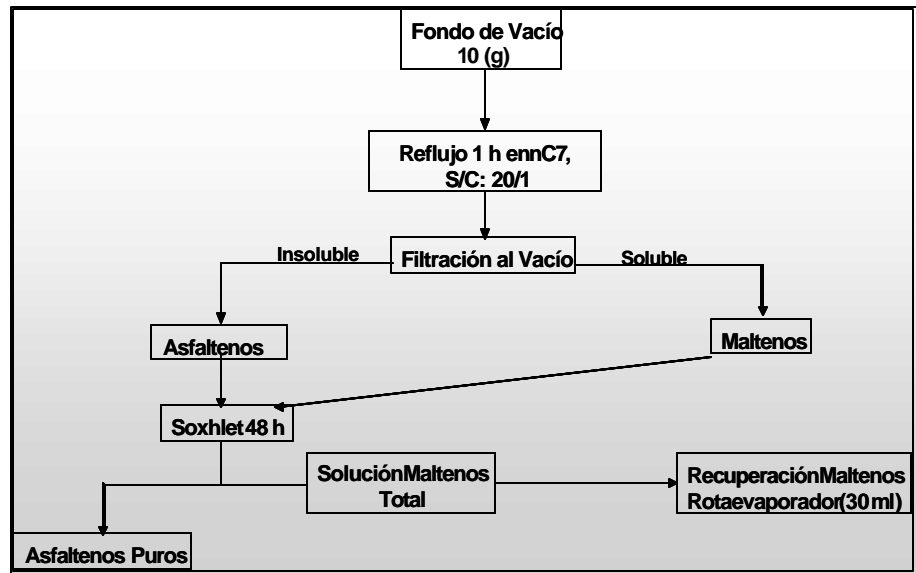
Figura A36. Procedimiento ASTM D-2007.



□ *Obtención de los Asfaltenos*

Para precipitar los asfaltenos se utilizó como solvente n-heptano en relación 20:1 y para disolver completamente la muestra en el solvente se realizó un reflujo con agitación, cuyo tiempo de contacto con la muestra, se seleccionó tomando como parámetro de control el mayor rendimiento de la fracción de asfaltenos durante la extracción. Adicionalmente, se evaluó el volumen requerido de solvente para obtener los asfaltenos libre de maltenos. El diagrama a continuación (figura 37) resume el procedimiento realizado para la obtención de los asfaltenos.

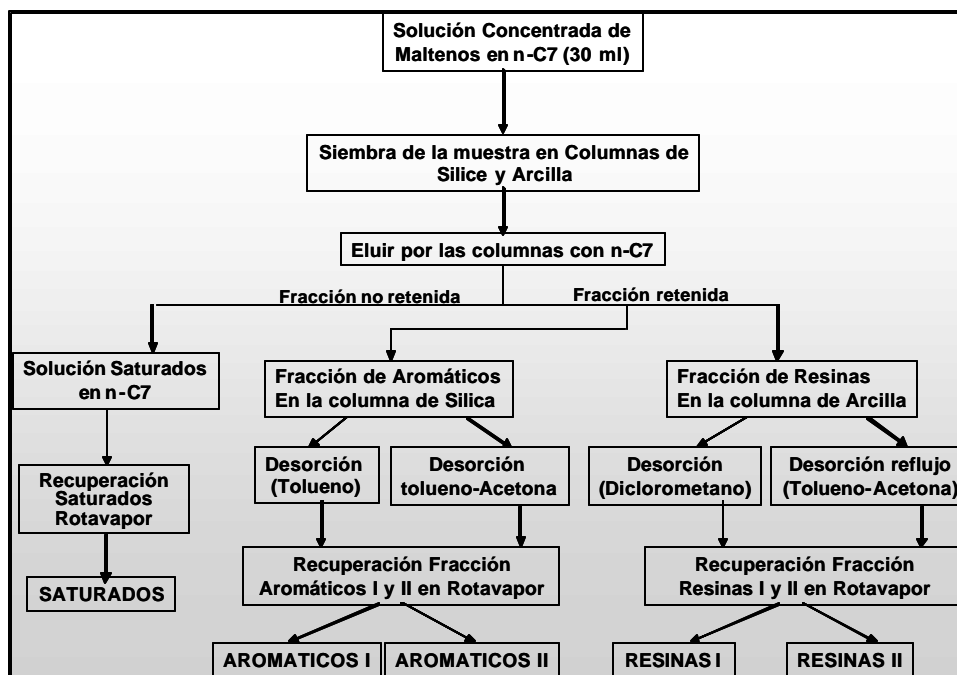
Figura A37. Procedimiento para Separación Asfaltenos – Maltenos.



□ *Fraccionamiento de los Maltenos*

Se utilizó como base los pasos descritos en la norma ASTM D-2007, evaluando y seleccionando los parámetros para obtener una separación rápida, repetible y económica. La completa extracción de la fracción de saturados se controló mediante el índice de refracción. Se evaluó el porcentaje de recuperación de muestra y la necesidad de emplear solventes adicionales para la completa desorción de las fracciones de la columna. En la figura 38, se resume de manera detallada el procedimiento utilizado para la separación de los maltenos.

Figura A38. Procedimiento de Separación de Maltenos.



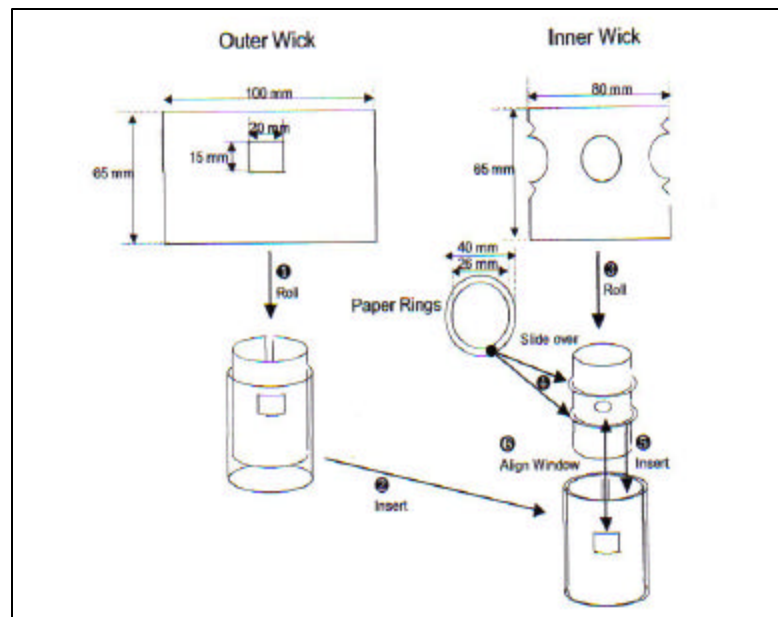
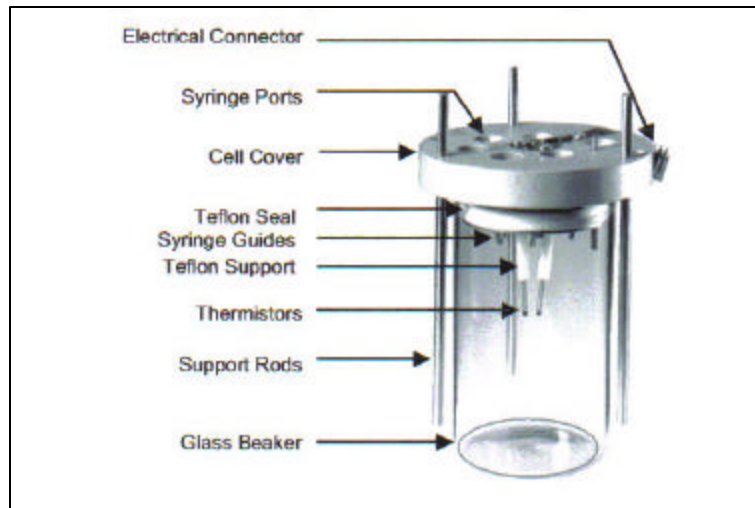
□ Fracciones SARA Obtenidas

A continuación se reportan los datos del análisis SARA obtenidos del Fondo de vacío proveniente del Crudo LCT.

Tabla A21. Composición en masa de las Fracciones SARA del F.V del Crudo LCT.

Fracciones SARA F.V Crudo LCT	%masa
Saturados	18.3
Aromáticos	36.0
Resinas	41.8
Asfaltenos	4.0

ANEXO B. ELEMENTOS, DISEÑO Y MONTAJE DE LA CELDA DE MEDIDA



ANEXO C CONDICIONES DE TRABAJO FRECUENTEMENTE USADAS EN VPO

Tabla A22. Algunas propiedades de los solventes más frecuentemente usados para VPO

SOLVENT	BOILING POINT (°C)	MEASUREMENT RANGE (°C)	MINIMUM CONCENTRATION (mol/kg)
Acetone	56.2	37 - 45	0.005
Acetonitrile	81.6	37 - 60	0.010
Bencene	80.2	25 - 60	0.001
Bromobenzene	156.2	60 -130	0.005
Bromoform	149.5	37 - 90	0.003
Butyl Acetate	126.1	45 - 90	0.005
Carbon Disulfide	46.3	25 - 37	0.001
Carbon Tetrachloride	76.6	25 - 45	0.001
Chlorobenzene	131.7	60 - 90	0.005
Chloroform	61.2	25 - 45	0.003
Cyclohexane	80.8	37 - 60	0.005
Dichorbenzene	179.5	90 - 130	0.005
Diethyl Ether	34.6	25 - 30	0.005
N, N-Dimethyl Formamide	155	90 - 120	0.005
Dimethyl Sulfoxide	100	60 - 90	0.005
Dioxane	101	60	0.005
Ethanol	78.3	45 - 60	0.002
Ethyl Acetate	77.1	37 - 60	0.002
Ethyl Bromide	38.3	25	0.005
Ethylene Bromide	131.6	60 - 90	0.005
Ethylene chloride	83.6	25 - 60	0.003
Formic Acid	100.5	37 - 60	0.005
Furane	32	25	0.001
n-Heptane	98.3	37 - 60	0.005
n-Hexane	68.8	37 - 60	0.005
Mesitylene	164.6	90 - 130	0.005
Methanol	64.7	45	0.005
Methyl Bromide	96.5	37 - 60	0.005
Methyl Ethyl Ketone	79.6	37 - 60	0.005
Methyl-iso-Butyl Ketone	116.9	45 - 60	0.005
Methylen Chloride	40.6	45	0.003
n-Propanol	97.2	45 - 60	0.002
Pyridine	115,5	60 - 90	0.001
Tertiary Butanol	82.6	45 -60	0.010
Tetrahydrofurane	65.5	45	0.005
Toluene	110.8	37 - 90	0.001
Trichloro Ethylene	87	37 - 60	0.001

Tabla A23. Tiempo de estabilización como función de la temperatura de medida.

Temperature (°C)	Stabilization Time (min)
25	30
40	30
60	60
100	90
130	120

ANEXO D TIPOS DE CURVAS PARA GPC

Tabla A24. Tipos de curvas para GPC

Tipo de curva	Mínimo numero de puntos
1er Orden (Lineal)	2
2do Orden (cuadrática)	3
3er Orden (Cúbica)	4
4to Orden	5
5to Orden	6
Bounded	4
Punto por punto	2
Cubic Spline	4

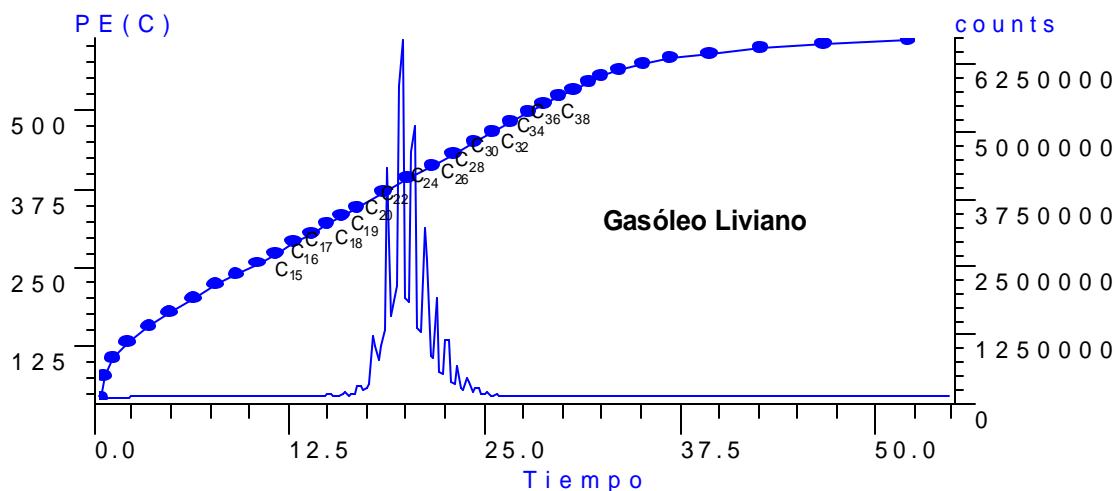
Para un alta grado de confianza en la generación de la curva, se debe sumar dos puntos más que el mínimo.

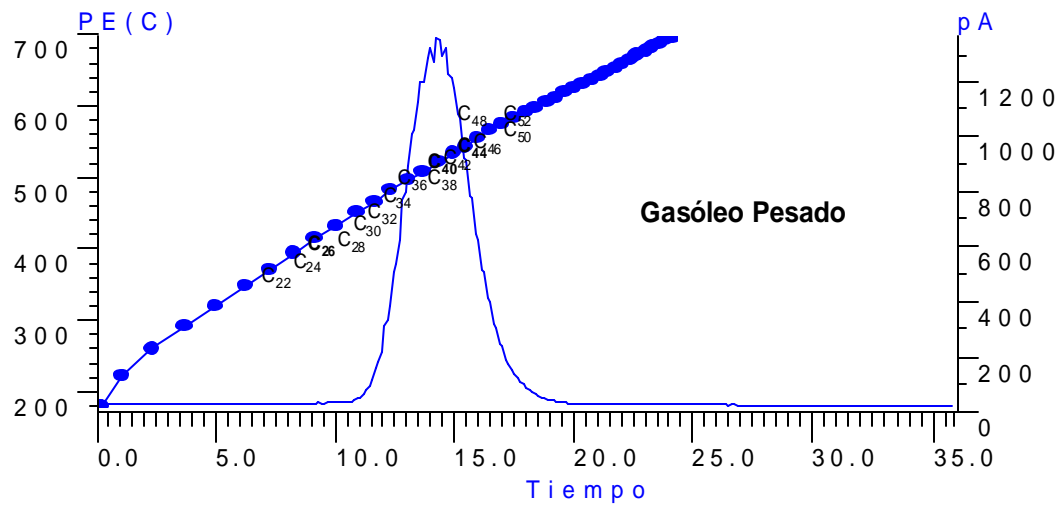
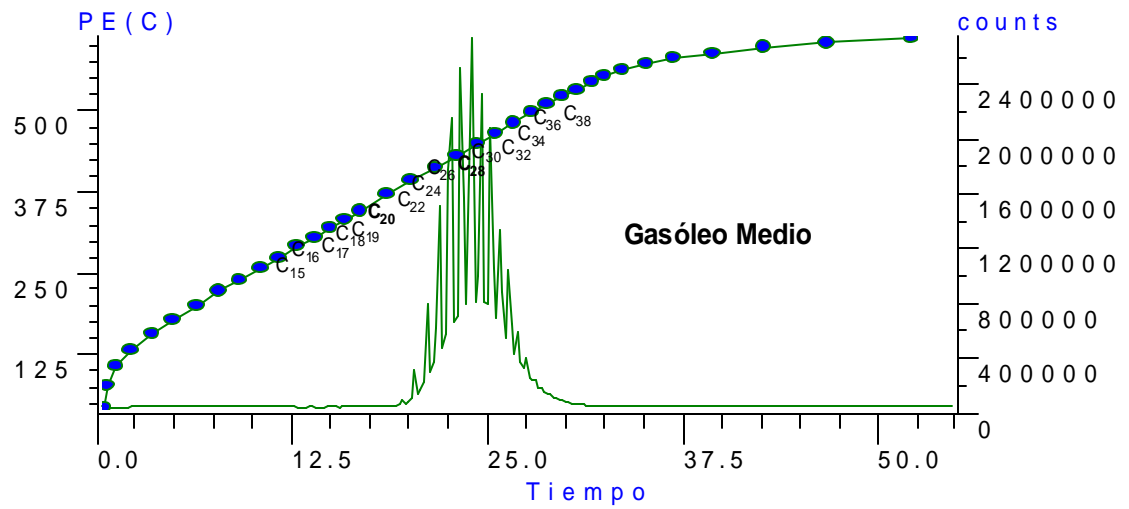
ANEXO E. DESTILACIÓN SIMULADA

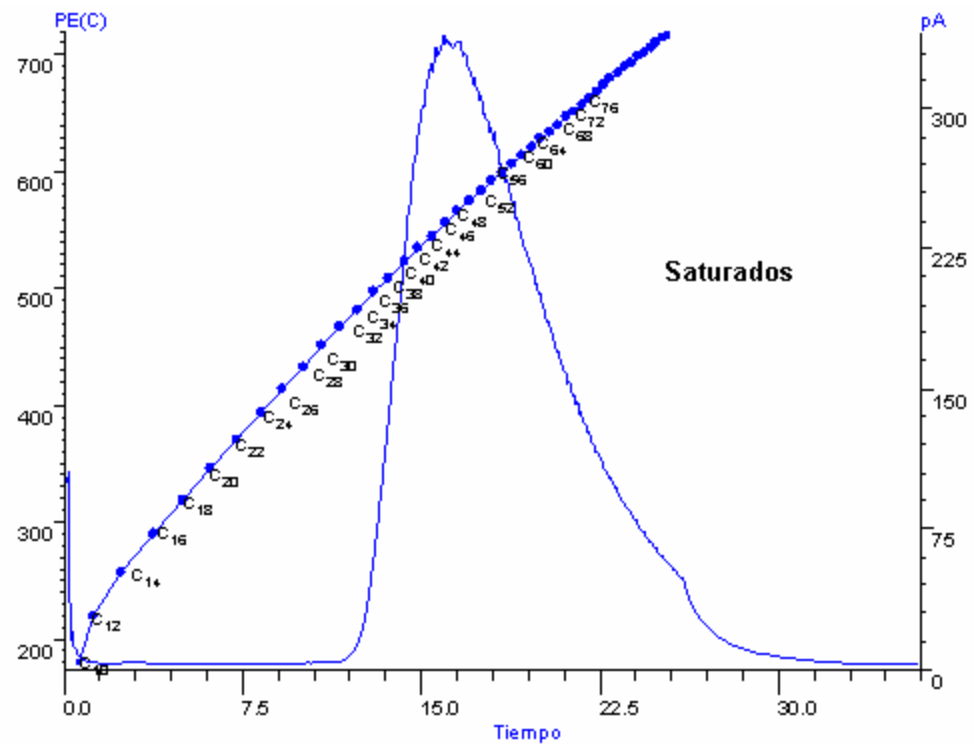
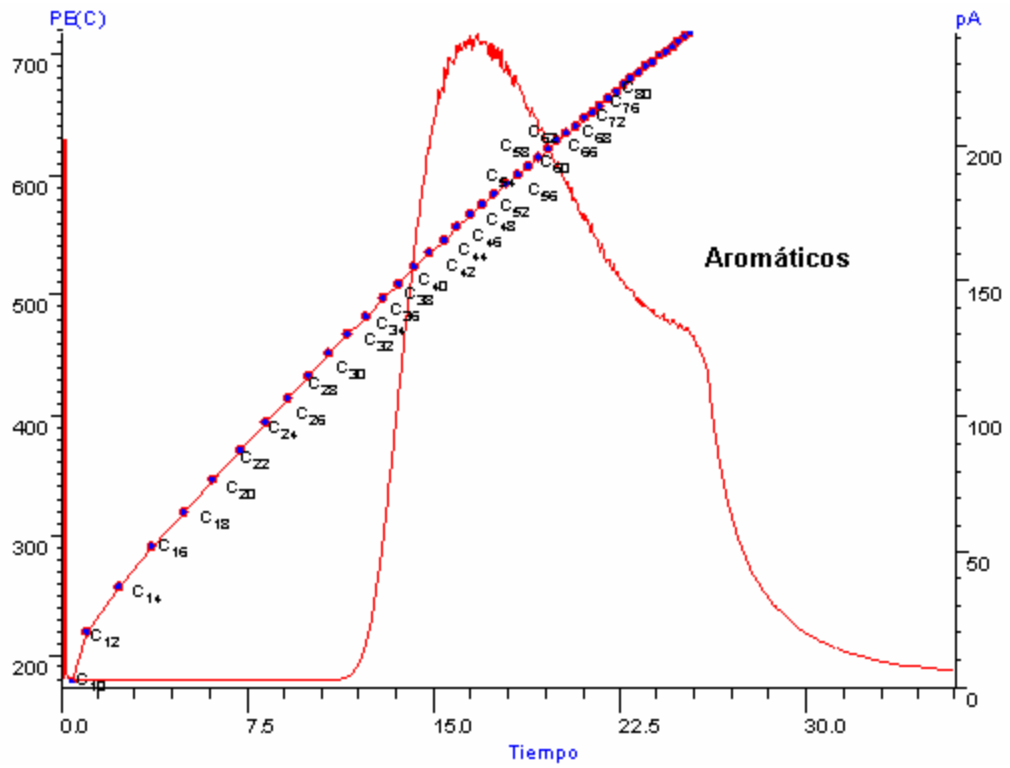
La destilación simulada es un término empleado para designar los resultados obtenidos por Cromatografía de Gases, equivalentes a los reportados por Destilación a Presión Atmosférica, las cuales proveen la medida de la distribución de puntos de ebullición verdaderos (TBP) de fracciones del petróleo.

En esta técnica los hidrocarburos eluyen de la columna según su punto de ebullición y su peso molecular. Los tiempos de elución se correlacionan con la temperatura de ebullición por medio de una curva de calibración compuesta por n-parafinas.

A continuación se ilustran los perfiles de destilación simulada de los gasóleos liviano, medio y pesado del crudo Cusiana y los de las fracciones de saturados y aromáticos del fondo de vacío del crudo LCT.







**ANEXO F CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR DEL FONDO DE VACÍO DEL
CRUDO LCT UTILIZANDO EL \$ 1 ÈLISIS SARA**

Tabla A25. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octaacetato de Sacarosa - Tolueno a 40°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	415	0,044096386	0,2137284	88,69728595
A 36,0	390	0,092307692	0,4474012	174,4864642
R 41,8	605	0,069090909	0,3348730	202,5981723
A 4,0	4850	0,000824742	0,0039974	19,38738491
Moles Totales =		0,206319729	PM del F. V	485,1693073
			PM Medido VPO	734

Tabla A26. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina - Tolueno a 40°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	687	0,026637555	0,211983782	145,6328585
A 36,0	640	0,056250000	0,447641983	286,4908692
R 41,8	1001	0,041758242	0,332315416	332,6477315
A 4,0	3950	0,001012658	0,008058815	31,8323188
Moles Totales =		0,125658455	PM del F. V	796,6037781
			PM Medido VPO	1215

Tabla A27. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2500) - Tolueno a 40°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	1011	0,01810089	0,212490907	214,8283067
A 36,0	951	0,03785489	0,444388078	422,6130623
R 41,8	1473	0,028377461	0,333130158	490,7007224
A 4,0	4700	0,000851064	0,009990853	46,95700693
Moles Totales =		0,085184305	PM del F. V	1175,099098
			PM Medido VPO	1788

Tabla A28. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octaacetato de Sacarosa - Tolueno a 70°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	774	0,023643411	0,213983495	165,6232253
A 36,0	747	0,048192771	0,436166239	325,8161808
R 41,8	1107	0,037759711	0,341742356	378,3087878
A 4,0	4465	0,000895857	0,008107905	36,20179787
Moles Totales =		0,11049175	PM del F. V	905,9499917
			PM Medido VPO	842

Tabla A29. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina - Tolueno a 70°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	667	0,027436282	0,214025052	142,7547094
A 36,0	644	0,055900621	0,436069777	280,8289365
R 41,8	954	0,043815514	0,341796225	326,0735985
A 4,0	3848	0,001039501	0,008108944	31,20321517
Moles Totales =		0,128191918	PM del F. V	780,8604595
			PM Medido VPO	725

Tabla A30. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2050) - Tolueno a 70°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	770	0,023766234	0,214139812	164,8876550
A 36,0	744	0,048387097	0,43598005	324,3691574
R 41,8	1102	0,037931034	0,341768269	376,6286328
A 4,0	4443	0,000900293	0,008111865	36,04101749
Moles Totales =		0,110984658	PM del F. V	901,9264627
			PM Medido VPO	838

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	860	0,02127907	0,208030852	178,9065327
A 36,0	812	0,044334975	0,433432608	351,9472774
R 41,8	1174	0,03560477	0,348083385	408,6498943
A 4,0	3741	0,001069233	0,010453155	39,10525304
Moles Totales =		0,102288048	PM del F. V	978,6089573
			PM Medido VPO	1008

Tabla A31. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Octabutoxi ftalocianina – O-DCB a 110°C.

Tabla A32. Peso Molecular del Fondo de Vacío en Poliestireno (2050) – O-DCB a 110°C.

Análisis SARA (%wt)	Peso Molecular (g/mol)	Moles	Fracción Molar	Contribución de la fracción al peso del FV
S 18,3	854	0,021428571	0,208182141	177,7875482
A 36,0	807	0,044609665	0,43339033	349,7459965
R 41,8	1167	0,035818338	0,347981116	406,0939626
A 4,0	3720	0,001075269	0,010446416	38,86066628
Moles Totales =		0,102931843	PM del F. V	972,4881736
			PM Medido VPO	997

ANEXO G MEDICIÓN DE PESOS MOLECULARES POR GPC O SEC

- **MP:** Peso molecular promedio en la cima del pico. Se define como el peso molecular de las especies con máximo N_i , por lo tanto, es el peso molecular más probable de la distribución de pesos moleculares. El peso molecular (promedio masa molar) MP, resulta de varios métodos posibles de promediar las diferentes especies presentes:

$$M = \frac{\sum NiMi^{n+1}}{\sum NiMi^n}$$

Donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i en especies i , para:

M_n $n=0$

M_w $n=1$

- **M_n :** Peso molecular promedio número. Es el peso total de todas las moléculas dividido por el número total de moléculas en dicha muestra. Es afectado principalmente por las moléculas de bajos pesos moleculares de la muestra.

$$M_n = \sum \frac{NiMi}{\sum Ni} = \sum XiMi$$

- **M_w :** Peso molecular promedio peso. Es la medida aritmética de los pesos moleculares de todas las moléculas. Es afectado principalmente por las moléculas de altos pesos moleculares, debido a que no solamente depende

- del número de especies (moléculas o agregados) de cada peso, como M_n , sino que depende del peso de cada una de las especies.

$$M_w = \sum \frac{W_i}{\sum W_i} * M_i = \sum \frac{W_i M_i}{\sum W_i} = \sum X_i^w M_i$$

Donde: N_i es el número de moléculas.

W_i es el peso (masa).

M_i es el peso molecular.

X_i es la fracción molar.

X_i^w es el peso de la fracción de especies i .

- **Polidispersidad:** Relación de M_w/M_n (no homogeneidad). Es una medida del ancho de la distribución de pesos moleculares. Las moléculas son consideradas monodispersas cuando su polidispersidad es menor que 1.1.

Los diferentes pesos moleculares que pueden calcularse en una distribución de pesos se observan en la figura 38:

Figura A39. Distribución típica de pesos moleculares.

