

**COMPOSICIÓN MOLECULAR PROMEDIO DE CRUDOS COLOMBIANOS Y SUS
FONDOS DE VACÍO Y ASFALTENOS Y SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE
UN MODELO PARA OPTIMIZAR UNA UNIDAD DE DESASFALTADO**

DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**COMPOSICIÓN MOLECULAR PROMEDIO DE CRUDOS COLOMBIANOS Y SUS
FONDOS DE VACÍO Y ASFALTENOS Y SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE
UN MODELO PARA OPTIMIZAR UNA UNIDAD DE DESASFALTADO**

DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO

Trabajo de Grado presentado como
Requisito parcial para optar al título
de Doctor en Química

Directores: Juan Murgich. Físico, Ph.D
Jairo René Martínez. Químico, Ph.D.
Alexander Guzmán. Químico, Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece muy especialmente a:

- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
 - o Dr. Jairo René Martínez por su co-dirección.
 - o Al Laboratorio de Cromatografía (Dra. Elena Stashenko).
 - o Al Laboratorio de Síntesis Orgánica (Drs. Vladimir Kousnetsov y Leonor Vargas).
 - o Ing. Henry Argüello, Escuela de Ing. de Sistemas. Por la escritura del Algoritmo Genético.

- ECOPETROL S.A. – Instituto Colombiano del Petróleo
 - o Convenio 004 de 2003-2006. ECOPETROL-ICP- UN, UdeA, UIS. (Dr. Uriel Navarro U.)
 - o Convenio 003 de 2007-2010: ECOPETROL –ICP, UIS (Dr. Alexander Guzmán).
 - o Al Laboratorio de Daños a la Formación (Qcos. Nidia y Luis Felipe Carrillo).
 - o A la Dra. Martha Parra, de Plantas Piloto.

- Al Dr. Juan Murgich, del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC, Caracas, Venezuela, por su confianza, apoyo y dirección de la presente investigación.

ÍNDICE GENERAL

| | Pag. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN. | 17 |
| 1. BREVE PANORAMA NACIONAL – CRUDOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO. | 20 |
| 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA. | 23 |
| 2.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS. | 23 |
| 2.2 FORMACIÓN DE LOS ASFALTENOS. | 23 |
| 2.3 ASPECTOS GENERALES DE LOS ASFALTENOS. | 23 |
| 2.4 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO Y/O DE SUS FRACCIONES. | 25 |
| 2.5 COMPOSICIÓN DE LOS ASFALTENOS. | 26 |
| 2.5.1 Análisis elemental y estructuras asociadas a heteroátomos. | 27 |
| 2.5.2 Composición fraccional. | 28 |
| - Fraccionamiento con solventes. | 28 |
| - Adsorción en gel de sílice y resinas de intercambio iónico. | 29 |
| 2.6 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS ASFALTENOS | 30 |
| 2.6.1 Peso Molecular. | 30 |
| 2.6.2 Tamaño de agregados moleculares de asfaltenos. | 31 |
| 2.6.3 Pruebas de disolución. | 32 |
| 2.6.4 Concentración Micelar Crítica (CMC) | 32 |
| 2.7 ESTUDIOS ESTRUCTURALES. | 33 |
| 2.8 MODELOS MOLECULARES. | 37 |
| 2.9 ESTRUCTURA DE AGREGADOS DE LOS ASFALTENOS. | 37 |
| 2.9.1 Modelos agregación/precipitación de asfaltenos. | 39 |
| 2.9.2 Modelo de formación de agregados de asfaltenos, asfaltenos - resinas y asfaltenos – resinas - solventes. | 40 |
| 2.9.3 Mecánica Molecular. | 41 |
| 2.9.4 Termodinámica de la formación de agregados. | 43 |
| 3. ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO. | 46 |
| 4. METODOLOGÍA. | 50 |
| 4.1 CRUDOS COLOMBIANOS Y PREDICCIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS Y RENDIMIENTOS DE SUS FRACCIONES. | 50 |
| 4.1.1 Selección de crudos y obtención de sus fracciones. | 50 |
| 4.1.2 Caracterización físico – química y espectroscópica. | 50 |
| 4.1.3 Modelos de predicción de propiedades físico-químicas. | 51 |
| 4.1.4 Caracterización físico – química. | 53 |
| 4.1.5 Caracterización molecular. | 53 |
| 4.1.6 Obtención de los componentes de SARA (saturados-aromáticos-resinas-asfaltenos) de los fondos de vacío. | 53 |
| 4.1.7 Modelos de predicción SARA, propiedades físico – químicas y curva SimDis para los fondos de vacío por RMN- ¹ H. | 55 |
| 4.1.8 Predicción del rendimiento del proceso de desasfaltado. | 56 |
| - Proceso Demex en planta piloto. | 56 |

4.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA Y OXIDACIÓN CON IONES RUTENIO (RICO) DE LAS SUBFRACCIONES RESPECTIVAS.

58

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.2.1 | Obtención asfaltenos crudo Castilla. | 59 |
| 4.2.2 | Diseño experimental para el umbral de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla con n-heptano y predicción de asfaltenos precipitados. | 59 |
| 4.2.3 | Precipitación fraccionada de los asfaltenos del crudo castilla. | 60 |
| 4.2.4 | Caracterización físico-química y espectroscópica. | 61 |
| | - Análisis Elemental. | 61 |
| | - Espectroscopia Infrarroja. | 61 |
| | - Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C . | 62 |
| 4.2.5 | Oxidación con iones rutenio (RICO) | 62 |
| 4.2.6 | Esterificación de las sales de ácidos carboxílicos. | 62 |
| | - Metilación. | 63 |
| | - Octadecilación. | 63 |
| | - Octilación. | 63 |
| | - Cromatografía en columna. | 64 |
| | - Análisis instrumental de los ésteres producidos. | 64 |
| 5. | RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 65 |
| 5.1 | CRUDOS Y SUS FRACCIONES. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS Y RENDIMIENTO DE SUS PRODUCTOS. | 65 |
| 5.1.1 | Modelos de predicción del rendimiento de fracciones de crudos colombianos. | 67 |
| 5.1.2 | Modelos de predicción de propiedades físico - químicas de crudos colombianos. | 70 |
| 5.2 | FONDOS DE VACÍO. | 74 |
| 5.2.1 | Caracterización físico – química. | 74 |
| 5.2.2 | Resultados SARA de los fondos de vacío. | 75 |
| 5.2.4 | Predicción del rendimiento del proceso Demex. | 91 |
| 5.3 | FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA Y OXIDACIÓN CON IONES RUTENIO (RICO) LAS SUBFRACCIONES RESPECTIVAS. | 95 |
| 5.3.1 | Diseño experimental del “Onset” de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla con n-heptano. | 95 |
| 5.3.2 | Modelo de predicción de asfaltenos precipitados. | 101 |
| 5.3.3 | Precipitación fraccionada de los asfaltenos del crudo Castilla. | 105 |
| 5.3.4 | Oxidación con iones rutenio (RICO) | 116 |
| 5.3.5 | Esterificación de las sales de ácidos carbóxicos. | 118 |
| 5.4 | PROPUESTA METODOLOGICA PARA GENERACIÓN DE AMP’s. | 130 |
| 6. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. | 154 |
| | ANEXOS | 157 |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Parámetros moleculares promedio –AMP’s | 34 |
| Tabla 2. Principales Index term de interés para asfaltenos (total: 2656) | 47 |
| Tabla 3. Diferentes entradas con el concepto asfaltenos (periodo 1995-2008) | 49 |
| Tabla 4. Propiedades de los crudos seleccionados. | 50 |
| Tabla 5. Propiedades físico-químicas y métodos de caracterización. | 51 |
| Tabla 6. Tipos de hidrógenos y áreas de integración. | 52 |
| Tabla 7. Regiones espectrales RMN- ¹³ C y tipos de carbonos. | 54 |
| Tabla 8. Fondos de vacío desasfaltados bajo diferentes condiciones de proceso. | 57 |
| Tabla 9. Composición porcentual (%m) del apiasol | 58 |
| Tabla 10. Variables y niveles de trabajo <i>umbral</i> y precipitación asfaltenos | 60 |
| Tabla 11. Fracciones obtenidas de los diferentes crudos | 65 |
| Tabla 12. Cortes de productos estándar obtenidos de los diferentes crudos. | 66 |
| Tabla 13. Propiedades físico- químicas de los diferentes crudos colombianos. | 67 |
| Tabla 14. LOO* y CV-q ² modelos (Ecs. 7-11). Rendimientos de productos calculados y experimentales. | 68 |
| Tabla 15. Número de factores y su relación con R ² y CV-q ² para diferentes fracciones. | 68 |
| Tabla 16. Valores de R ² y CV-q ² de las propiedades físico-químicas y curvas SimDis de crudos colombianos. | 70 |
| Tabla 17. Resultados caracterización físico-química de los fondos de vacío | 74 |
| Tabla 18. Datos de la destilación simulada (curvas SimDis) de los fondos de vacío | 74 |
| Tabla 19. Composición (%m) de las fracciones SARA de los fondos de vacío | 75 |
| Tabla 20. Composición %m fracciones SARA usada para generación de modelos. | 75 |
| Tabla 21. Número promedio de carbonos (n) en grupos alquílicos y factor de aromaticidad (fa) en resinas I y II de FV. | 86 |
| Tabla 22. Porcentaje relativo de hidrógenos, por RMN- ¹ H, de los fondos de vacío, | 86 |
| Tabla 23. Criterios estadísticos de los modelos de predicción de la composición SARA , por RMN- ¹ H y MLR | 87 |
| Tabla 24. Peso de las variables H1-H12 para los fondos de vacío (modelo PLS). | 87 |
| Tabla 25. Factores Cis para los fondos de vacío. | 87 |
| Tabla 26. LOO* and CV-q ² (Ecs. 28-31). Composición SARA calculada y medida (exp) | 88 |
| Tabla 27. R ² y CV-q ² (ecs. 36-43) propiedades físico-químicas e IBP (SimDis) | 89 |
| Tabla 28. Fondos de vacío, áreas de RMN- ¹ H . % DMO obtenido bajo diferentes condiciones de S/c y Trect. en el proceso DEMEX. | 91 |
| Tabla 29. Modelos MLR y PLS. RendDMO de diferentes cargas y condiciones DEMEX. | 92 |
| Tabla 30. Fondos de vacío y rendimientos de DMO y fondo demex. Áreas de RMN- ¹ H | 92 |
| Tabla 31. Modelos MLR y PLS de predicción RendDMO de diferentes cargas y bajo las mismas condiciones DEMEX. | 93 |
| Tabla 32. Matriz de diseño y resultados. Muestra por exp= 2 g asfaltenos crudo Castilla. | 95 |
| Tabla 33. Resultados del Diseño de experimentos para el “onset” de precipitación. | 96 |
| Tabla 34. Resultados del Diseño de experimentos para el porcentaje de asfaltenos precipitados. | 101 |
| Tabla 35. Análisis elemental asfaltenos crudo Castilla (ASFCAST) | 105 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 36. Matriz de diseño y resultados. | 106 |
| Tabla 37. Análisis elemental asfaltenos fraccionados a presión ambiente | 106 |
| Tabla 38. Análisis elemental asfaltenos fraccionados a P=340 psi y 90 °C | 107 |
| Tabla 39. Porcentajes de protones y carbonos en el asfalto Castilla y sus fracciones. | 109 |
| Tabla 40. Correlación grupos funcionales por IR, asfalto Castilla. | 112 |
| Tabla 41. Asignación de bandas de tipos de puentes de hidrógeno formados por el hidroxilo. | 115 |
| Tabla 42. Rendimientos oxidación RICO asfaltenos y sus fracciones. | 116 |
| Tabla 43. Correlación grupos funcionales, por IR, de las sales de ácidos (producto RICO) asfaltenos Castilla | 116 |
| Tabla 44. Condiciones de octilación y rendimientos. Sales ácidos de los asfaltenos Castilla. | 119 |
| Tabla 45. Porcentaje relativo de octilésteres en la fracción 2 y cantidad de BBr ₃ | 120 |
| Tabla 46. Porcentaje relativo de octilésteres en la fracción 3 y cantidad de BBr ₃ | 120 |
| Tabla 47. Rendimientos de los patrones durante las esterificaciones | 121 |
| Tabla 48. Compuestos hallados en la fracción 2 de la mezcla de metil ésteres. | 123 |
| Tabla 49. Compuestos hallados en la fracción 3 de la mezcla de metil ésteres. | 125 |
| Tabla 50. δ (ppm), RMN- ¹³ C para el coroneno. | 134 |
| Tabla 51. Carbonos de derivados del pireno que están por fuera de la zona de los AMP's | 134 |
| Tabla 52. Relación atómica del asfalto Castilla, precipitados con apiasol. | 137 |
| Tabla 53. Algunas moléculas de prueba para el cálculo de RA, SA, RN y Car-p | 138 |
| Tabla 54. AMP's básicos para los asfaltenos del crudo Castilla | 139 |
| Tabla 55. Estructuras nafténicas modelo. | 140 |
| Tabla 56. Parafinas modelo unidas a un anillo aromático. Número de carbonos e hidrógenos. | 142 |
| Tabla 57. AMP's básicas corregidas para los asfaltenos del crudo Castilla. | 144 |
| Tabla 58. C _T =105, H _T =116, C _{ar} = 50, H _{ar} = 14, C _{naft} =24-25, C _{par} =27, IP=9 | 145 |
| Tabla 59. Estructuras nafténicas posibles con C _{al} = 51, C _{par} = 27, C _{naft} = 24 | 146 |
| Tabla 60. Valores de B _i de los datos experimentales para el asfalto Castilla | 148 |
| Tabla 61. Características de los algoritmos genéticos utilizados en las simulaciones. | 150 |
| Tabla 62. Coeficientes estequiométricos A _{ij} , relacionados a los grupos funcionales. | 150 |
| Tabla 63. Concentración de grupos funcionales de los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol. (Método: algoritmo genético) | 151 |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|-----|
| Figura 1. Esquema del fraccionamiento de hidrocarburos pesados en ECOPETROL. | 22 |
| Figura 2. Correlación del peso molecular promedio entre VPO y MS [11]. | 25 |
| Figura 3. Esquema de las reacciones típicas RICO [47] | 36 |
| Figura 4. Número de referencias sobre “asphaltenes” por Tipo de documento (Período 1995-2008). | 46 |
| Figura 5. Número de referencias. asphaltenes/journal name (período 1995-2008) | 47 |
| Figura 6. Publicaciones por año. asphaltenes/publication year (period 1995-2008) | 48 |
| Figura 7. Publicaciones por institución. asphaltenes/company (período 1995-2008) | 48 |
| Figura 8. Diagrama de la separación de las fracciones de Asfaltenos y Maltenos | 55 |
| Figura 9. Diagrama del fraccionamiento de los maltenos | 55 |
| Figura 10. Planta desasfaltado a escala piloto. | 57 |
| Figura 11. Esquema para la obtención de Resinas y Asfaltenos []. | 59 |
| Figura 12. Esquema del micro-reactor <i>Near Infrared</i> | 61 |
| Figura 13. Curva de destilación simulada(SimDis) del crudo 2 y sus fracciones. | 66 |
| Figura 14. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de rendimientos de fracciones. | 69 |
| Figura 15. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de propiedades físico-químicas de crudos colombianos obtenidos por RMN- ¹ H. | 71 |
| Figura 16. Curvas SimDis experimentales y predichas. Crudos 1, 3 and 5. | 72 |
| Figura 17. Composición SARA de los fondos de vacío. | 76 |
| Figura 18. % hidrógenos (por RMN- ¹ H) de los fondos de vacío de diferentes crudos | 77 |
| Figura 19. % hidrógenos (por RMN- ¹ H) de los fondos de vacío de crudo 1 y crudo 6. | 78 |
| Figura 20. % carbonos (por RMN- ¹³ C) en las resinas I de los fondos de vacío. | 79 |
| Figura 21. % de carbonos (por RMN- ¹³ C) de las resinas II de los fondos de vacío. | 80 |
| Figura 22. % de protones (por RMN- ¹ H) de las resinas I de los fondos de vacío. | 81 |
| Figura 23. % de protones (por RMN- ¹ H) de las resinas II de los fondos de vacío. | 81 |
| Figura 24. Porcentaje de carbonos (por RMN- ¹³ C) de las resinas I . Crudo 1 y crudo 6. | 82 |
| Figura 25. Porcentaje de protones (por RMN- ¹ H) de las resinas I. Crudo 1 y crudo 6. | 82 |
| Figura 26. % de carbonos (por RMN- ¹³ C) de las resinas II . Crudo 1 y crudo 6. | 83 |
| Figura 27. % de protones (por RMN- ¹ H) de las resinas II. Crudo 1 y crudo 6. | 83 |
| Figura 28. Resinas I (crudos 2 y 4) a. % H b. % de C | 84 |
| Figura 29. Resinas II (crudos 1 y 4) a. % H b. % de C | 85 |
| Figura 30. Gráficas de correlación de valores predichos vs experimentales de los modelos PLS de predicción de la composición SARA (Ecs. 32-35) de los fondos de vacío por RMN- ¹ H. | 88 |
| Figura 31. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de propiedades físico-químicas de Fondos de vacío obtenidos por RMN- ¹ H. | 90 |
| Figura 32. Rendimiento de DMO experimental y calculado. | 93 |
| Figura 33. Diagrama de Pareto Diseño experimental onset de precipitación asfaltenos crudo | 97 |
| Figura 34. Gráfica de los efectos de las variables sobre el onset de precipitación. | 97 |
| Figura 35. Gráfica de ml de n-heptano predichos vs. ml de n-heptano experimentales Ec. 49. | 98 |
| Figura 36. Constante dieléctrica vs porcentaje en peso de a) asfalteno del crudo Louisiana en tolueno. b) Depósitos asfálténicos Louisiana en tolueno. [93] | 100 |
| Figura 37. Gráfica de %m de asfaltenos precipitados predichos vs. experimentales Ec. 53 | 101 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38. Parámetros de solubilidad de compuestos puros a diferente presión (a 303.15 K): (-) <i>n</i> -hexano, (-□-) <i>n</i> -pentano, (-■-) <i>n</i> -heptano, (-×-) <i>n</i> -decano, (- - -) etanol, (-▲-) ciclohexano y (-⊖-) tolueno. [95] | 104 |
| Figura 39. Curva de solubilidad de diferentes tipos de asfaltenos. (♣) Col-2, NM1, and (♠) asfaltenos NM5. [93] | 105 |
| Figura 40. %m asfaltenos Castilla precipitados a presión ambiente (disolvente, tolueno) a diferentes relaciones tolueno/ <i>n</i> -C ₇ | 107 |
| Figura 41. Porcentaje asfaltenos precipitados P ambiente vs P _{NIR} (disolv: tolueno) | 107 |
| Figura 42. Relación H/C de las fracciones de asfalto Castilla disueltas en tolueno (TOLNIR) y diclorometano (DCLNIR) | 108 |
| Figura 43. Porcentaje de carbonos aromáticos unidos a átomos de nitrógeno y azufre, por RMN- ¹³ C (140,5-137,0 ppm) | 110 |
| Figura 44. Porcentaje de carbonos aromáticos y alifáticos, por RMN- ¹³ C en las fracciones del asfaltenos Castilla | 111 |
| Figura 45. Espectros IR de los asfaltenos del crudo Castilla. | 112 |
| Figura 46. Espectro IR de soluciones fenol-asfaltenos árabes[101]. | 114 |
| Figura 47. Puentes de hidrógeno tipo fenol [100] | 115 |
| Figura 48. Espectros IR de las sales de ácidos fracciones asfaltenos Castilla. Color rojo: TOLNIR1, azul: TOLNIR2; negro: TOLNIR3. | 117 |
| Figura 49. Espectros IR de las sales de ácidos fracciones asfaltenos Castilla. Color rojo: DCLNIR1, azul: DCLNIR2; negro: DCLNIR3. | 118 |
| Figura 50. Esquema de reacción de la descomposición de los ésteres.[105] | 118 |
| Figura 51. Relación BBr ₃ y % rendimiento octilación sales ácidos (Asfaltenos Castilla) | 119 |
| Figura 52. Espectros IR de a. (color azul) ASFCAST b. (color negro) Sales de ácidos RICO c. (color verde) Metil ésteres. | 122 |
| Figura 53. Cromatograma de TIC de la fracción 2 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol). C11 – C24 son ésteres metílicos de ácidos alcanóicos de cadenas | 122 |
| Figura 54. Cromatogramas de TIC de la fracción 3 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol). C5 – C14 son ésteres dimetílicos de ácidos alcanodioicos de cadenas lineales de 5 – 14 átomos de carbono. | 124 |
| Figura 55. Cromatogramas de TIC de la fracción 2 de octilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol). | 126 |
| Figura 56. Cromatogramas de TIC fracción 2 de octadecil ésteres, asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol. | 126 |
| Figura 57. Probables estructuras alifáticas presentes en los asfaltenos del crudo Castilla. | 128 |
| Figura 58. Cromatograma TIC de la fracción 2 de metil ésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con <i>n</i> -heptano-ASFCASTnC7). | 129 |
| Figura 59. Cromatogramas TIC de la fracción 3 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con <i>n</i> -heptano- ASFCASTnC7). C7 – C12 son ésteres dimetílicos de ácidos alcanodioicos de cadenas lineales de 7 – 12 átomos de carbono. | 129 |
| Figura 60. Cluster aromático obtenido con la metodología de Poveda [34]para el asfalto Castilla precipitado con apiasol. | 132 |
| Figura 61. Molécula promedio para asfaltenos del crudo Castilla. | 132 |
| Figura 62. Esquema reacción de la oxidación RICO del coroneno | 133 |
| Figura 63. 1. [5] circuleno. 2. [6] circuleno o coroneno 3. [7] circuleno 4. [7,7] circuleno | 134 |

| | |
|---|-----|
| Figura 64. Pireno (1) y sus derivados: 2. ciclopenta[cd]- 3. dicitlopenta[cd,fg]- | 134 |
| Figura 65. Estructura del [5,6]fullerene- C_{60} - I_h | 135 |
| Figura 66. Asignaciones de δ (ppm) del azuleno[1,2-a]acenaftileno [111] | 135 |
| Figura 67. Variación de la forma del esqueleto carbonado según el índice de condensación [87] | 138 |
| Figura 68. Concentración de los Y_j del ASFACAST obtenidas con el algoritmo genético. | 152 |
| Figura 69. Comparación longitudes de las cadenas n-alquílicas unidas a anillos aromáticos | 152 |

LISTADO DE ANEXOS

| | |
|---|-----|
| ANEXO 1. Obtención de los modelos PLS. | 157 |
| ANEXO 2. Factores Cis de las cargas a DEMEX. Desasfaltado bajo diferentes condiciones S/C, Trect. | 159 |
| ANEXO 3. Datos estadísticos de la regresión lineal múltiple: %rend DMO | 160 |
| ANEXO 4. %H y %C por RMN- ¹ H y ¹³ C de las fracciones de asfaltenos del crudo Castilla | 161 |
| ANEXO 5. Ecuaciones respectivas se presentan en la tesis de Maestría de Juan Carlos Poveda [34]. | 162 |
| ANEXO 6. Espectros IR de los patrones de ácidos esterificados | 166 |
| ANEXO 7. Moléculas de prueba para el cálculo de RA, SA, RN y Car-p | 169 |

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

| | |
|--------------|---|
| °API | Gravedad API. |
| °C | Grados centígrados |
| Å | Amstrong |
| AMP's | Average Molecular Parameters |
| ASTM | American Standard Testing Materials |
| C | Carbonos totales por molécula promedio |
| C_{al} | Carbonos alquílicos por cadena ramificada |
| C_{ar} | Carbonos aromáticos por molécula |
| $CDCl_3$ | Cloroformo deuterado |
| CMC | Concentración Micelar Crítica |
| C_n | Carbonos nafténicos por molécula |
| cP | centipoises |
| $Cr(acac)_3$ | Acetil acetato de cromo (III) |
| C_s | Carbonos saturados por molécula |
| DEMEX | Desmetalizado o desasfaltado. |
| DLS | <i>dynamic light scattering</i> |
| DMO | Aceite desmetalizado. |
| DRX | Difracción de rayos-X. |
| ECOPETROL | Empresa Colombiana de Petróleos |
| ESR | Resonancia espín electrón. |
| ϕ | Índice de condensación |
| f_a | Índice de aromaticidad |
| FCC | Ruptura catalítica en lecho fluido |
| GPC | Gel Permatation Chromatography |
| H | Hidrógenos totales por molécula promedio |
| H_a | Hidrógenos en grupos saturados a a anillos aromáticos |
| H_{ar} | Hidrógenos aromáticos |
| H_b | Hidrógenos en grupos saturados b a anillos aromáticos |
| HDM | Hidrodeshmetalización |
| H_g | Hidrógenos en grupos saturados g a anillos aromáticos |
| HRGC/MSD | <i>High Resolution Gas Chromatography</i> |
| IBP | Initial Boiling Point |
| IR | Infrarrojo |
| K | grados Kelvin |
| kcal | Kilocaloría |
| LD-MS | <i>Laser Desorption Mass Spectrometry</i> |
| LOO | <i>Leave one out</i> |

| | |
|----------------------|---|
| MALDI MS | <i>Matrix assisted Laser Desorption Ionisation Mass Spectrometry.</i> |
| MALDI-TOF | <i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight.</i> |
| MeABP | <i>Mean Average Boiling Point.</i> |
| ml | Mililitros. |
| MLR | <i>Multiple Linear Regresión.</i> |
| MS | <i>Mass spectrometry.</i> |
| MW | <i>Molecular Weight.</i> |
| n | Carbonos por cadena lateral alquílica incluyendo grupos nafténicos. |
| n-C ₅ | n-pentano. |
| n-C ₇ | n-heptano. |
| NIR | <i>Near Infrared.</i> |
| PCA | <i>Principal Component Análisis.</i> |
| PLS | <i>Partial Least Square.</i> |
| PRESS | <i>predicted residual sum of squares.</i> |
| R _A | Anillos aromáticos por molécula promedio. Correlación Rotación Molecular – tiempo de despolarización de la fluorescencia |
| RCT-FDP | |
| REM | Radiación electromagnética |
| RICO | <i>Ruthenium Ion Catalized Oxidation</i> |
| RMN- ¹³ C | Resonancia Magnética de Carbono-13 |
| RMN- ¹ H | Resonancia Magnética de Protones |
| R _N | Anillos nafténicos por molécula promedio |
| s | segundos |
| S/C | Relación solvente : carga |
| SANS | <i>Small-Angle Neutron Scattering</i> |
| SARA | Saturados - aromáticos - resinas - asfaltenos |
| SAXS | Small-Angle X-ray Scattering |
| SimDis | Destilación Simulada |
| Trect | Temperatura de rectificación. |
| UV-VIS | Ultravioleta- visible |
| VLE | Equilibrio vapor-líquido |
| VPO | Vapor Pressure Osmometry |
| C_{ar}^{ns} | Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados |
| C_{ar}^s | Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados |
| C_{ar}^P | Carbonos periféricos de anillos aromáticos cluster |
| C_{ar}^{PE} | Carbonos aromáticos pericondensados o carbonos en tres anillos aromáticos |
| C_{ar}^{EE} | Carbonos aromáticos sustituidos por grupos aromáticos |
| C_{ar}^{EE} | Carbonos aromáticos catacondensados o carbonos en dos anillos aromáticos |

RESUMEN

TÍTULO: COMPOSICIÓN MOLECULAR PROMEDIO DE CRUDOS COLOMBIANOS Y SUS FONDOS DE VACÍO Y ASFALTENOS Y SU APLICACIÓN EN EL DESARROLLO DE UN MODELO PARA OPTIMIZAR UNA UNIDAD DE DESASFALTADO.^{1*}

AUTOR: DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO^{2**}

Palabras claves: crudos, fondos de vacío, asfaltenos, RMN, Demex, Algoritmos Genéticos.

Para proponer un modelo de refinación del proceso DEMEX, y comprender la refinación de las fracciones pesadas del petróleo, se propuso el estudio a partir de la composición molecular promedio por RMN-¹H y las condiciones de proceso (presión, solventes, temperatura y cargas variables en composición química). Se trabajó con crudos colombianos de amplia variabilidad en composición (parafínicos, intermedio, nafténico hasta aromático-pesado y un crudo mezcla), con sus Fondos de Vacío-FV y con los asfaltenos del crudo más pesado,

Se desarrolló un método rápido para predecir propiedades físico-químicas y rendimientos de fracciones de crudos y composición SARA de los fondos de vacío a partir del espectro de RMN. Los modelos fueron obtenidos por correlaciones PLS con $R^2 > 0,95$ y CV-q² entre 0,74 y 0,99.

Mediante un Diseño Experimental se demostró cómo las condiciones del proceso DEMEX, junto con el tipo de solvente, afectan el fraccionamiento de los asfaltenos del crudo Castilla y la calidad y cantidad de ellos precipitados.

Se propuso una nueva metodología para generar parámetros moleculares promedio de la parte aromática que matemáticamente cumplen requisitos asociados a la estructura química global ya que, por aplicación de la literatura, se concluye que la parte aromática de los asfaltenos Castilla es policondensada, es decir, tipo continental. Pero se demostró por las reacciones de ellos sometidos a oxidación catalizada por iones rutenio – RICO con esterificaciones de los ácidos generados por las ramificaciones alifáticas, que no existen y que deben ser tipo archipiélago. Para corregir lo anterior, y generar información cuantitativa de los principales grupos funcionales, se escribió un Algoritmo Genético para ajustar los datos de las cantidades de los fragmentos aromáticos y alifáticos a la información de RMN y análisis elemental.

¹*Tesis Doctorado en Química

² ** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Doctorado en Química. Director: Juan Murgich (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas); Co-directores: Jairo Martínez (Universidad Industrial de Santander) y Alexander Guzmán (ECOPETROL S.A - ICP)

ABSTRACT

TITLE: AVERAGE MOLECULAR PARAMETERS OF COLOMBIAN CRUDE OILS, THEIR VACUUM RESIDUES AND ASPHALTENES AND THE APLICATION TO OPTIMIZE A DE-SASPHALTED PROCESS UNID. ^{3*}

AUTOR: DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO ^{4**}

Key words: crudes, vacuum residues, asphaltenes, NMR, Demex, Genetic Algorithms.

A study of a wide spread of Colombian crude oils (including paraffinic, intermediate, naphthenic, heavy aromatic and a blend of them), their vacuum residues and the asphaltenes from the heavier crude oil allowed to propose a refining model for optimizing the DEMEX process, through correlation of average molecular parameters (AMP's) from NMR and its operation conditions (pressure, solvents, temperature and chemical composition).

A fast method was developed, in which NMR spectral data are correlated with selected physico-chemical properties, standard distillation cut yields of crude oils and SARA fractions of vacuum residues using the partial least-squares (PLS) algorithm. High correlation values for all the established PLS models were obtained. The R^2 values of the prediction models for the physicochemical properties and SimDis results are >0.95 , while the $CV-q^2$ values fluctuate in the range from 0.74 to 0.99.

Through an experimental design it was evaluated the effect of the DEMEX process conditions, and the solvent characteristics on the asphaltenes cracking profile, as well as on the amount and quality of the precipitated asphaltenes.

A new methodology is proposed to generate average molecular parameters on the aromatic fraction that mathematically meet the requirements associated with their chemical structure. Based on the literature the polycondensated structures of aromatic core, have been considered "Continental type", however, in this study using the Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation reaction of Castilla asphaltenes fraction which converts aromatic-attached aliphatic appendages to their carboxylic acid derivatives it was demonstrated that these asphaltenes resemble "Archipelago type" structure.

In order to generate quantitative information of the main chemical functional groups a genetic algorithm was used to fit the quantitative values of the aliphatic and aromatic fractions to the NMR spectral data and the elemental analysis.

³ *Thesis Ph.D. Chemistry

⁴ **Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Doctorado en Química. Director: Juan Murgich (IVIC, Caracas); Co-directors: Jairo Martínez (Universidad Industrial de Santander) and Alexander Guzmán (ECOPETROL S.A - ICP)

INTRODUCCIÓN.

Los problemas asociados a los asfaltenos son de gran impacto en la economía de todas las operaciones de la industria del petróleo, desde la exploración pasando por la explotación, por el transporte hasta la misma refinación. Ellos se encuentran en casi todo tipo de crudo, pero en mayor proporción lo están en los denominados *crudos pesados* [1].

Esta investigación surgió por la necesidad del país de empezar a incorporar en sus esquemas de refinación crudos pesados ($^{\circ}\text{API} < 20$) porque sus crudos tradicionales se han ido agotando y las reservas de aquellos generan grandes expectativas de autosuficiencia en materia de hidrocarburos por varios años más.

La falta de experiencia en la refinación y el conocimiento molecular de los crudos y fracciones pesadas fue el catalizador de la presente investigación que se realizó dentro de un Convenio entre ECOPETROL – Instituto Colombiano del Petróleo y las universidades Industrial de Santander, Nacional (Sede Bogotá) y de Antioquia. Igualmente, y debido a la falta de experticia en el tema en Colombia, se buscó el apoyo de personal científico de Venezuela por ser uno de los pocos países del mundo que, junto con Canadá y Rusia, tiene el mayor conocimiento y desarrollo en el manejo, refinación y caracterización de crudos y fracciones pesadas.

Se abordó el tema considerando necesario una comparación entre diferentes tipos de crudos colombianos. Inicialmente se seleccionaron los seis crudos más representativos y extremos en composición química: desde el más parafínico, pasando por uno intermedio, el más nafténico hasta el más aromático y pesado. Se incluyó un crudo mezcla porque es como generalmente llega a la refinería de ECOPETROL S.A. en la ciudad de Barrancabermeja. Estos se enumeraron del 1 al 6, según sus $^{\circ}\text{API}$. Los análisis físico-químicos utilizados actualmente por la empresa se complementaron con estudios estructurales por Resonancia Magnética Nuclear, tanto de protones como de carbono-13, es decir, se obtuvieron descriptores moleculares a partir de las propiedades espectroscópicas para predecir las propiedades físico-químicas y comprender estructuralmente las fracciones estudiadas.

En la primera parte se presentan los resultados de la predicción de propiedades físico-químicas de crudos de petróleos colombianos por RMN- ^1H . Los modelos fueron generados por correlaciones entre zonas del espectro con cada propiedad y para ello se utilizó *Partial Least Square* (PLS). Estos resultados demostraron la directa relación entre la estructura y la actividad de mezclas complejas como lo son los crudos del petróleo, y se plantea la oportunidad de poder generar en menos de una hora importante información confiable sobre las calidades y cantidades de las fracciones más utilizadas en la industria de la refinación en cambio de las varias semanas y los costosos procedimientos de laboratorio empleados actualmente.

Para profundizar en la comprensión de las fracciones pesadas del petróleo, los mencionados crudos fueron sometidos a procesos de refinación a nivel de laboratorio para obtener los fondos de vacío respectivos. Éstos son la carga al proceso DEMEX (desasfaltado o desmetalizado) y alre-

dedor del cual se centró la siguiente parte de la presente investigación por ser el único proceso que posee ECOPETROL S.A. para refinar estas fracciones y de la cual no se tiene apoyo de multinacionales para optimizar su funcionamiento. Se demostró que a partir de la información estructural por RMN se puede predecir el comportamiento del proceso, el cual trabaja bajo condiciones de presión, solventes, temperatura y cargas variables en composición química. Se generaron modelos para predecir el rendimiento de sus productos: del aceite desmetalizado (DMO) y el fondo demex. El primero debe estar libre de asfaltenos y sus metales asociados como vanadio y níquel porque, después de ser sometido a hidrogenación, pasa a ruptura catalítica en lecho fluido (*FCC*) para obtener un producto más valioso: gasolinas. El segundo, se convierte en la fracción con mayor cantidad de asfaltenos, metales y diferentes heteroátomos presentes en un crudo y por ende, es la mayor contaminante de todas.

Fracciones SARA (saturados-aromáticos-resinas y asfaltenos) de los fondos de vacío fueron analizadas y sus resultados fueron comparados entre las familias de ellas. Se esperaba que las resinas jugaran un papel más determinante en el comportamiento con los asfaltenos, pero se demostró que estructuralmente las de los crudos más extremos (el más parafínico y el más aromático pesado) son las más parecidas entresí. Esto aclara un poco más el panorama sobre el papel de ellas en los procesos de agregación y floculación de los asfaltenos.

Para profundizar en el proceso DEMEX, se aislaron asfaltenos del crudo Castilla y se sometieron a precipitación fraccionada bajo las condiciones del proceso DEMEX. En esta parte de la investigación se disolvieron inicialmente, tanto en tolueno como diclorometano, para demostrar la importancia de la naturaleza del solvente y cómo la aromaticidad y/o la polaridad del mismo afecta la calidad y cantidad de los asfaltenos precipitados. Por medio de un diseño experimental se demostró cómo el solvente es la variable del proceso que más lo afecta significativamente.

Las fracciones de asfaltenos del crudo Castilla fueron analizadas estructuralmente, principalmente por RMN- ^1H y ^{13}C , y se pudo demostrar que es de las pocas técnicas analíticas que cuantitativamente dan información sobre la composición estructural de ellos. El objetivo inicialmente planteado era proponer una estructura molecular promedio de ellos, pero se encontró que por diferentes errores que se han propagado en la literatura se puede llegar a proponer estructuras altamente policondensadas en la parte aromática, denominadas tipo continental. Sin embargo, el acompañar estos análisis con descomposiciones controladas de los asfaltenos, como lo es la oxidación catalizada por iones rutenio (RICO) con posteriores esterificaciones de los ácidos carboxílicos generados por las ramificaciones alifáticas de los asfaltenos, se pudo demostrar la no existencia de tales poliaromáticos y se concluyó que deben existir estructuras que son denominadas tipo archipiélago.

En este proceso de generación de la estructura promedio, se propuso una nueva metodología la cual obliga a que matemáticamente se deban cumplir requisitos asociados a la estructura. También, antes de llegar a una estructura promedio, se concluyó que se debe generar una información cuantitativa sobre los principales grupos funcionales presentes, y para esto, se escribió un algoritmo genético el cual ajusta los datos de las cantidades de ellos a la información espectroscópica y elemental confiable.

En resumen, la investigación se abordó desde lo general con crudos de amplia variabilidad en su composición hasta lo más particular con asfaltenos del crudo más pesado, y se profundizó en la

refinación de las fracciones pesadas para proponer un modelo de refinación del proceso DEMEX a partir de su composición molecular promedio.

1. BREVE PANORAMA NACIONAL – CRUDOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.

Para mantener la autosuficiencia de hidrocarburos en Colombia es necesario incrementar la capacidad de producción de los campos existentes y en especial de las áreas donde existen crudos pesados ($^{\circ}\text{API} < 20$). Las principales reservas de éstos, a nivel mundial, se ubican principalmente en Canadá y Venezuela, con un estimado de $4,6 \times 10^{12}$ barriles en diferentes tipos de yacimientos. Colombia se encuentra dentro del mismo cordón geológico que contiene los crudos pesados de Venezuela, Ecuador y Perú, siendo los crudos colombianos de características más favorables que los de Venezuela que tienen los $^{\circ}\text{API}$ alrededor de 10 y altos contenidos de azufre y metales, mientras que los colombianos poseen viscosidades menores, porcentajes de azufre y metales que son manejables y bajos niveles de contaminantes comparados con otros crudos del mercado que los hacen atractivos tanto para los esquemas de refinación colombianos como para la producción de crudos mezclas y/o sintéticos que demanda el mercado. Colombia tiene reservas de estos crudos pesados entre 2600 y 5000 millones de barriles [2].

Una dificultad de los crudos pesados colombianos es transportarlos debido a que sus viscosidades oscilan entre 4000 y 7000 cP a 25°C y no se dispone de crudos livianos en zonas cercanas que permitan facilitar su transporte por los oleoductos existentes. El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) inició desde 1987 un programa para valorizar las reservas de los crudos pesados del país a través de proyectos tendientes a optimizar su recobro por métodos convencionales, la deshidratación, el transporte y la valorización de los mismos como combustibles no – convencionales mediante el uso de emulsiones inversas O-W (*oil – water*) de baja viscosidad.

Paralelamente se optó por la tecnología de desasfaltado DEMEX a presiones y temperaturas moderadas lográndose cambios importantes en la calidad del aceite desasfaltado: incremento de 13° a 20°API , disminución del Ni y el V en más de un 87%, reducción en un 22% del azufre y disminución de la viscosidad a valores inferiores de 70 cP. El aceite desasfaltado puede utilizarse en la preparación de crudos sintéticos que pueden venderse en el mercado internacional y/o enviarlos como cargas a las refinerías, lo que mejoraría su procesamiento con respecto al crudo original [2].

El petróleo es un fluido molecular complejo con algunos agregados moleculares de diferentes tamaños y composiciones. Ha sido clasificado como una dispersión coloidal de un sólido (asfaltenos) en un solvente no acuoso [3]. Los principales inconvenientes que presentan los crudos pesados (y/o sus fracciones) en los procesos de explotación, transporte y refinación son los asociados a la presencia de sus asfaltenos. Los agregados en el crudo son formados por moléculas de asfaltenos y se supone que son estabilizados por las resinas y los aromáticos y desestabilizados por las parafinas presentes en él. Las interacciones intermoleculares, responsables del reconocimiento molecular de los componentes del crudo, determinan la estructura y el tiempo de vida de estos agregados [3].

Los estudios sobre los asfaltenos presentes en los crudos pesados se han incrementado rápidamente en los últimos años. El número de artículos científicos así lo demuestra (ver punto 3). El

aumento de la producción de crudos pesados y los consecuentes cambios en las cargas que llegan a las refinerías, han afectado los procesos de conversión drásticamente [4].

Los asfaltenos son la principal causa de la desactivación de catalizadores usados en los hidrotratamientos de crudos pesados, donde aceites y resinas son convertidas muy rápidamente en fragmentos más pequeños comparados con las fracciones de asfaltenos. Estos últimos se precipitan sobre la superficie del catalizador y bloquean sus poros.

Los asfaltenos pueden precipitar fácilmente y consecuentemente alterar negativamente la producción en el yacimiento, el almacenamiento y hasta los sistemas de alimentación en refinería. En el proceso DEMEX se desea precipitarlos junto con los metales como el níquel y el vanadio. Su floculación y precipitación puede ser controlada usando varias técnicas de tratamiento químico y de producción. Las técnicas de producción pueden ser la reducción del cizallamiento, la eliminación de materiales incompatibles de las corrientes de crudos, la disminución de las presiones y/o haciendo más delgadas las mezclas de los crudos asfálticos. Los tratamientos químicos incluyen la adición de dispersantes, antiespumantes y solventes aromáticos. Las moléculas de los dispersantes interactúan con las de los asfaltenos de manera similar a las resinas naturales; los antiespumantes estabilizan las unidades de condensados y plantas de gas. Una vez se forme el precipitado de asfaltenos, la remediación puede llegar a ser muy difícil y en algunas ocasiones irreversible [5].

En Colombia, todos estos problemas han sido manejados desconociendo la caracterización estructural y molecular de los asfaltenos para abordar los problemas de floculación, precipitación y auto-asociación (agregación). La determinación de la conformación molecular permite el estudio de la estabilidad de los agregados formados entre resinas y asfaltenos, información importante, porque diversos problemas de producción, transporte y destilación están relacionados a su separación del crudo [3]. En la industria del petróleo es necesario tener en cuenta los pasos para prevenir los problemas de precipitación. Si la precipitación de compuestos orgánicos pesados – como los asfaltenos - puede disminuirse modificando las prácticas de producción, más que por medios mecánicos o químicos, el costo de producción se reduce apreciablemente, lo que puede lograrse por pruebas de laboratorio, desarrollo de modelos de formación de depósitos y diseño de sistemas de transporte y producción adecuados.

Típicamente los crudos pesados son destilados para obtener productos más valiosos. La fracción no-destilable (llamada residuos), es más compleja que las destilables, lo que complica su caracterización. Los heteroátomos (S, N, O, Ni y V), se concentran en los residuos afectando todos los procesos de refinación que posteriormente se le hagan (procesos del fondo del barril). El azufre es generalmente el de mayor concentración pero el de más fácil remoción. El nitrógeno es más difícil de remover que el azufre. Los metales causan problemas particulares, en especial, envenenan los catalizadores usados para remover azufre y nitrógeno y los empleados en el craqueo catalítico.

En esta investigación se propuso estudiar química y estructuralmente los asfaltenos del crudo Castilla y las fracciones pesadas de crudos colombianos y definir cómo afectan al proceso DEMEX (Fig. 1) que tiene como objetivo fundamental obtener, mediante una extracción con solventes, la fracción más liviana del fondo. De este proceso se obtienen dos fracciones: un aceite de bajo contenido de metales (DMO) y aromáticos polinucleares y un asfalto con alto contenido de metales (Fondo DEMEX). El DMO es una fracción adecuada para los procesos de hidrotrata-

miento y ruptura catalítica en lecho fluido (FCC). El fondo DEMEX es la carga al proceso de viscorreducción.

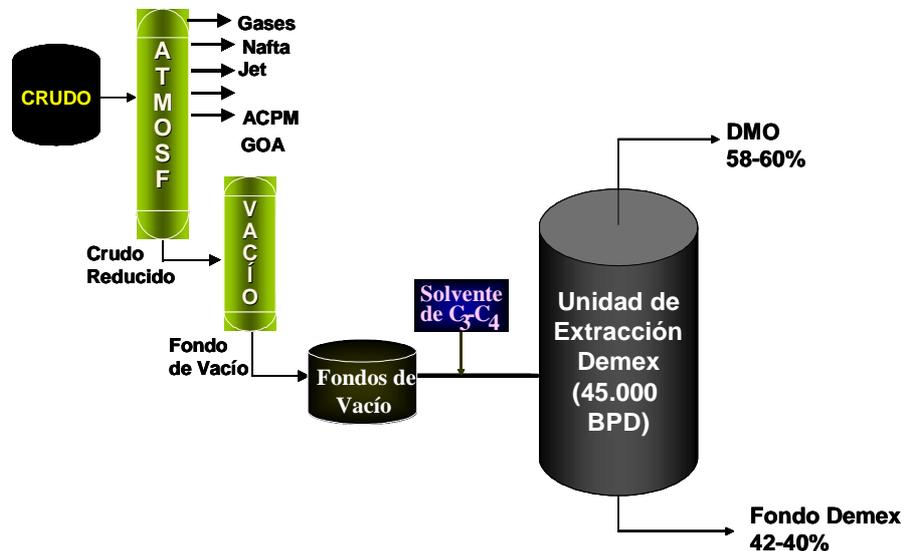


Figura 1. Esquema del fraccionamiento de hidrocarburos pesados en ECOPETROL.

Finalmente, es importante mencionar que la determinación de la estructura molecular de los componentes de un crudo de petróleo es complicada por la misma organización de los compuestos más pesados y la casi continua distribución de las propiedades moleculares. Por lo tanto, la interpretación espectroscópica de los datos en términos de la estructura molecular es muy compleja, por lo que aislar y obtener fracciones más pequeñas de los componentes más pesados es fundamental, así como utilizar mejores métodos de análisis estructural para obtener representaciones moleculares cuantitativas y visuales de los asfaltenos. Con ellas se generan modelos cinéticos y de reactividad y cálculos de propiedades tales como densidad, punto de ebullición y solubilidad. Igualmente, con métodos de Dinámica Molecular se ha estudiado cómo se asocian los asfaltenos y cómo interactúan con las resinas y los solventes.

En resumen, se podría interpretar la esencia de la presente investigación sobre la estructura y comportamiento de los asfaltenos de algunos crudos colombianos con la siguiente frase:

“If you want to understand function, study structure”

Francis Crick [6]

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 DEFINICIÓN DE ASFALTENOS.

La clásica definición de asfaltenos está basada en las propiedades de sus soluciones en varios solventes. La palabra asfaltenos fue acuñada en Francia por J.B. Boussingault en 1837. Él describió los constituyentes de algunos betunes (asfaltenos) encontrados en ese tiempo en el oriente de Francia y en el Perú. Llamó asfaltenos al sólido obtenido del residuo de la destilación que es insoluble en alcohol y es soluble en esencia de trementina. Los asfaltenos actualmente son definidos como la fracción del petróleo (o del fondo de vacío) que precipita con n-heptano y es soluble en tolueno [7].

2.2 FORMACIÓN DE LOS ASFALTENOS.

Se acepta que el petróleo se formó a partir de mezclas de diferentes tipos de material orgánico marino que fueron resumidas en el fondo del lecho marino y enterradas por la acción geológica de la tierra. Bajo estas condiciones, fueron sometidas a calor y presión. Su composición depende de la naturaleza de los sedimentos iniciales, las condiciones de presión, temperatura y catalizadores inorgánicos, los procesos de separación ocurridos naturalmente durante su formación y la migración de líquidos y gases en el lugar donde está atrapado. Los tipos de material orgánico pudieron ser bacterias, plancton, animales, peces y vegetación marina en diversas proporciones, condiciones y lugares del mundo, es decir, en diferentes ambientes de entierro. Estas condiciones ambientales y las reacciones químicas ocurridas son conocidas como la *diagénesis*, que junto con cambios térmicos y catalíticos ayudaron a madurar el petróleo [3].

La materia prima inicial del petróleo, bajo condiciones de diagénesis, se transformó en el *proto-petróleo*, pero algunos consideran que se formó fue el *kerógeno* (todavía no es claro su mecanismo de formación). Después, bajo las condiciones mencionadas se formaron el gas, los aceites, las resinas y los asfaltenos [3].

Hay una cercana relación entre asfaltenos, resinas e hidrocarburos policíclicos de alto peso molecular. Se supone que en la naturaleza los asfaltenos se forman por la oxidación natural de las resinas. Y al contrario, la hidrogenación de resinas neutras y asfaltenos, produce aromáticos policíclicos o hidrocarburos hidroaromáticos, diferenciándose por la presencia de oxígeno y azufre en cantidades variables [7].

2.3 ASPECTOS GENERALES DE LOS ASFALTENOS.

La primera aplicación científica de los asfaltenos fue hecha por el francés Niépce. La primera fotografía, que existe todavía en el Instituto de Conservación Getty, Austin - Texas, fue hecha exponiendo a la luz durante ocho horas, en una cámara oscura, a una delgada capa de betún esparcida en un plato de estaño y luego disolviendo lo no expuesto con aceite de lavanda [7].

En 1945, Marcusson clasificó a las resinas neutras como la fracción insoluble en ácidos y bases y completamente soluble en aceites del petróleo, incluyendo fracciones livianas; y a los asfaltenos como la fracción insoluble en gasolinas livianas y éter de petróleo. Los *ácidos asfaltogénicos* son definidos como la fracción soluble en soluciones de bases y en solventes como el benceno.

Los asfaltenos bajo condiciones normales no funden y entre los 300° y 400°C se descomponen formando carbono y compuestos volátiles. Se ha encontrado que, bajo condiciones atmósfera de nitrógeno, películas de asfaltenos de ~10 µm de espesor funden entre 312 y 358 °C [8]. Reaccionan con ácido sulfúrico formando ácidos sulfónicos debido a la estructura poliaromática de sus componentes. El color de algunos es rojo oscuro y sus soluciones son amarillentas (en benceno al 0,0003% w/v). El color oscuro de algunos crudos del petróleo está relacionado con la presencia de los asfaltenos que no han sido adecuadamente peptizados.

Los esfuerzos en caracterizar los asfaltenos ha llevado a fraccionarlos previamente por diferentes técnicas cromatográficas como GPC, absorción en gel de sílice y absorción por intercambio iónico [9]. Los asfaltenos son liofílicos con respecto a los aromáticos formando soluciones coloidales altamente esparcidas. Específicamente, los de bajo peso molecular son liofóbicos con respecto a las parafinas como pentano y crudos del petróleo. Ha habido considerables esfuerzos para caracterizarlos en términos de su estructura química y análisis elemental. Se ha intentado postular estructuras modelo para asfaltenos, resinas y otras fracciones pesadas basadas en métodos físicos y químicos como IR, NMR, ESR, MS, rayos-X, ultracentrifugación, microscopía electrónica, VPO, GPC, etc. También se ha incrementado la información estructural con métodos que involucran oxidación (RICO), hidrogenación, etc.

En 1974, T.F.Yen sugirió que la estructura de los asfaltenos podría ser deducida de los análisis micro y macroscópicos mostrando sus micro y macro enlaces moleculares. Postuló la estructura micro como un núcleo aromático de naturaleza pericondensada y varios parámetros estructurales como aromaticidad, grado de sustitución etc. Propuso una fórmula empírica hipotética ($C_{74}H_{87}NS_2O$). Por aproximaciones físicas como asociación-disociación, transferencia de carga, excitación, etc. postuló una macroestructura de asfalto. Por DRX dedujo que el apilamiento de ellas era de cinco capas. Propuso que una de las propiedades de los sistemas aromáticos polinucleares pericondensados era debida a la atracción entre el sistema de electrones π .

El rango del peso molecular de los asfaltenos reportado en diferentes trabajos es muy amplio. Los datos obtenidos usando solventes altamente polares, que previenen la asociación, usualmente caen en el rango de 2000 ± 500 [3]. Varía considerablemente dependiendo del método y las condiciones de medida porque éstas afectan su posible asociación/agregación. Para el caso de VPO (*Vapor Pressure Osmometry*), por ejemplo, la medida debe ser cuidadosamente hecha porque el valor de peso molecular es función de la temperatura y las propiedades moleculares del solvente. Para una misma muestra, el peso molecular determinado por ultracentrifugación y estudios de microscopía electrónica es alto y por viscosimetría de soluciones y crioscopía es bajo. Dickie et al., en 1967 [10], por microscopía electrónica con rápida liofilización encontraron tamaños de asfaltenos entre 20 y 30 Å. Dwiggens (1965) y Pollack y Yen (1970) encontraron que en solución su tamaño se doblaba.

En la Figura 2 se muestra la correlación entre VPO y MS para una serie de cargas a FCC. La diferencia está en que en el VPO el peso molecular es un número promedio más que un peso molecular promedio [11]. El VPO es una buena alternativa para hallar el peso molecular aparente a partir de sus propiedades coligativas porque se obtiene información de la asociación supramolecular de compuestos puros. El reto es comprender la dependencia de estas mediciones con las propiedades de los asfaltenos que incluyen la distribución del peso molecular no solo de los “monómeros” sino también de los agregados [12].

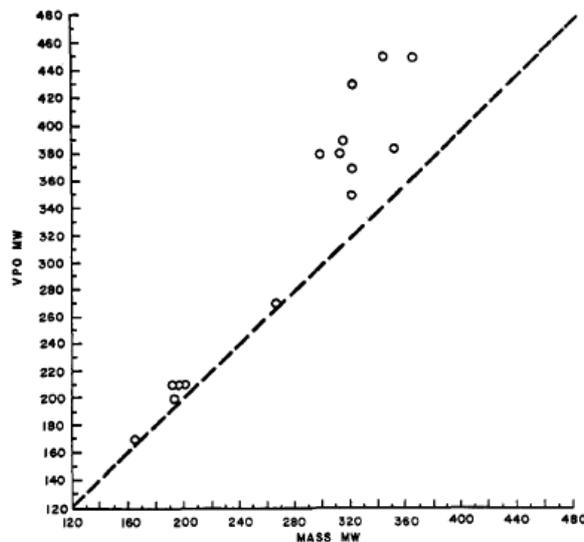


Figura 2. Correlación del peso molecular promedio entre VPO y MS [11].

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

Por definición, los asfaltenos son la fracción del crudo que precipita con n-C₇ y es soluble en tolueno. La metodología indicada en la norma ASTM D-3279 es la utilizada para extraer asfaltenos a nivel de laboratorio. A nivel de refinación, la fracción de asfaltenos se precipita del crudo adicionando exceso de solvente parafínico, pero estudios recientes han confirmado que para cada crudo es necesario determinar cuál es la relación crudo:solvente más adecuada para obtener la mayor cantidad de asfaltenos [13]. Normalmente se hacen barridos en la relación crudo:solvente desde 1:1 a 1:100.

Los solventes parafínicos utilizados pueden variar desde puros (n-pentano, n-heptano) hasta mezclas de las mismas corrientes de refinerías que preferiblemente tengan alto contenido de n-pentano (porque son más económicas). Con n-C₇ se obtiene menor cantidad de ellos que con n-C₅ y la diferencia representa resinas y asfaltenos de bajo MW (peso molecular), que pueden ser separados por diferentes métodos como extracción Soxhlet con acetona durante una semana, por precipitaciones sucesivas (7-8 veces) o por GPC [14]. Los asfaltenos extraídos con n-C₇ son de mayor peso molecular (determinado por VPO), f_a (factor de aromaticidad), RA (número de ani-

los aromáticos) y A_s (porcentaje de sustitución de anillos aromáticos) que los extraídos con n-C₅ [4].

Buckley J. S., 1999 [15] considera la separación de los asfaltenos, a partir del crudo, como un fenómeno coloidal. Para ella la agregación y separación de sus moléculas depende principalmente de la magnitud de las fuerzas de *van der Waals* entre las especies no polares. Esta característica es aprovechada para predecir, con el índice de refracción de la mezcla, la habilidad de un crudo para dispersar sus asfaltenos porque su valor cambia cuando es cercano al momento de la precipitación. Para Speight, 1991 [3], la tendencia de los asfaltenos, a precipitar a partir del crudo, por variación en los parámetros de solubilidad de la mezcla de solventes precipitantes, está más relacionada a la aromaticidad y polaridad de los asfaltenos que a sus dimensiones, y en general, es posible concluir que el MW, la aromaticidad y la polaridad combinadas determinan su solubilidad en hidrocarburos medios.

Diferentes autores han mencionado que n-alcenos de alto peso molecular y compuestos aromáticos coprecipitan con los asfaltenos. El material coprecipitado, separado por extracción Soxhlet (n-C₅, 4 h) son principalmente compuestos de alto peso molecular y polares con estructuras similares a las resinas y asfaltenos. Cuando se utilizó CO₂ en SFE (*supercritical fluid extraction*) se confirmó lo anterior. Las mejores condiciones encontradas entre una rápida y una eficiente extracción fueron a los 60 min. Entre los 40 y 50°C, no hubo cambios significativos en la eficiencia de la extracción por efecto de la temperatura. La presión y la presencia de un cosolvente fueron los parámetros más relevantes. El incremento de la presión (desde 130 hasta 300 bar) condujo la extracción hacia los n-alcenos más pesados y aromáticos y cicloalcenos ramificados.

Las extracciones bajo las mismas condiciones (tiempo, presión y temperatura) con y sin cosolvente (tolueno y diclorometano) mostraron que los n-alcenos más pesados y los cicloalcenos más complejos y más ramificados fueron extraídos junto con los cosolventes. También se encontró que una importante cantidad de compuestos que coprecipitaron con los asfaltenos (precipitados con n-C₇) fueron recuperados con CO₂ en condiciones de SFE, algo sorprendente ya que la polaridad de la molécula de CO₂ es equivalente a la n-C₇ y por lo tanto tienen igual poder solvente. La viscosidad y la difusividad del medio supercrítico cercanas a un gas, permiten una mayor transferencia de masa y facilitan la extracción de compuestos presentes en matrices sólidas [16]. La ventaja de la extracción con CO₂ en SFE, comparada con la extracción clásica con solventes, es que la extracción es más eficiente, más rápida y no hay degradación térmica (se trabaja a 31°C y 7,38 MPa), además, el CO₂ no es inflamable y no es explosivo.

2.5 COMPOSICIÓN DE LOS ASFALTENOS.

La fracción del crudo conocida como asfaltenos está compuesta de diferentes tipos de especies moleculares, por lo tanto, para describirlos o definirlos es mejor usar *descriptores* para compuestos de alto peso molecular, constituyentes de alta polaridad y compuestos refractarios. A nivel molecular los descriptores son numerosos y más complejos y en general son relativos a los demás constituyentes del petróleo [3].

Los asfaltenos contienen C, H, N, O, S, Ni y V que forman series de moléculas relativamente grandes que contienen regiones aromáticas y diversos anillos nafténicos y heteroaromáticos a los cuales se les unen cadenas parafínicas ramificadas relativamente pequeñas. Éstas últimas pueden presentar puentes de azufre. Hay un permanente debate sobre el tamaño de los grupos aromáticos y de cómo se unen a los otros grupos estructurales [17, 18, 19, 20].

Desde el año 1935 se descubrió que los metales en el petróleo están enlazados de dos formas, las metalo-petroporfirinas y las metalo - no porfirinas. Hoy día, cientos de estructuras de diferentes porfirinas han sido identificadas por Espectrometría de Masas y se han encontrado en las fracciones pesadas del petróleo. El anillo porfirínico es esencialmente el mismo para todos los casos y las diferencias entre ellas se presenta en las sustituciones laterales del anillo. También, muchas estructuras han sido propuestas para las metalo - no porfirinas y los estudios por EXAFS y XANES muestran que la forma dominante del vanadio tiene cuatro átomos de nitrógeno en su primera esfera de coordinación con una segunda semejante a la del anillo porfirínico [21].

2.5.1 Análisis elemental y estructuras asociadas a heteroátomos.

Para determinar el contenido de metales en los asfaltenos se emplean diferentes técnicas, entre ellas, la Espectrometría de Masas - Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y para casos más particulares, como la determinación semicuantitativa de cloro y azufre, se emplea la Fluorescencia de rayos-X [22].

El análisis elemental de asfaltenos de diferentes crudos revela que los valores de algunos de sus elementos pueden llegar a variar en un amplio rango. Las relaciones H/C son de $1,15 \pm 0,05\%$, aunque frecuentemente se encuentran valores por fuera de este intervalo. Las proporciones de heteroátomos fluctúan enormemente, en especial el oxígeno y el azufre, que con la exposición de los asfaltenos al oxígeno atmosférico pueden aumentar su contenido [3].

Hay una profusa discusión de los heteroátomos presentes en los crudos pesados, pero, encaminada a cómo se distribuyen en las diferentes fracciones obtenidas ya sea por destilación o separaciones cromatográficas y a explicar algunos comportamientos moleculares durante los procesos, y no a cómo el N, S, V y Ni están unidos exactamente a sus estructuras moleculares. Conocer todos los componentes de una fracción pesada es, probablemente, imposible en estos momentos [3].

Después de la aplicación de un método de separación como el SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) a un crudo, las fracciones polares (resinas y asfaltenos) tienen las mayores concentraciones de azufre, vanadio y otros metales y la fracción saturada virtualmente no las contiene. La fracción aromática tiene relativamente altas concentraciones de azufre debida a la presencia de compuestos tiofénicos [3].

En las separaciones ABN (ácido-base-neutros) aplicada a los fondos de vacío del crudo Cerro Negro, el vanadio presente está distribuido entre el vanadio porfirínico y el no-porfirínico. La fracción fuertemente ácida tiene la mayor concentración de vanadio total pero es la menor de vanadio porfirínico. El vanadio porfirínico está enlazado a cuatro átomos de nitrógeno (semejante a un pirrol) y se espera que sea básico o neutro. El vanadio no-porfirínico mostró ser más polar.

La distribución total de níquel es semejante a la del vanadio excepto que la mayor concentración está en la fracción más básica [3].

El Ni y el V están presentes principalmente en las moléculas de los asfaltenos con carácter más polar que en las menos polares. Estos elementos generalmente son parte de la geología de la formación del yacimiento y están asociados a las estructuras porfirínicas, a las cuales el metal está unido fuertemente y no es posible removerlo con EDTA. Por espectroscopía IR, T. Kaminski y colaboradores, 2000 [22], demostraron que el EDTA adicionado para la quelación de los metales no permanece unido a los asfaltenos de ninguna forma.

2.5.2 Composición fraccional.

Los asfaltenos pueden ser fraccionados por diferentes mezclas de solventes y por diferentes técnicas cromatográficas como columna, GPC y HPLC.

- Fraccionamiento con solventes.

Al hacerlo, con base en la aromaticidad y la polaridad, se ha encontrado que la fracción más aromática contiene mayor cantidad de nitrógeno sugiriendo su localización en los sistemas aromáticos. El uso de mezclas, en diferentes proporciones, de benceno:pentano o benceno:metanol permite obtener fracciones caracterizadas por diferentes grados de aromaticidad y contenido de heteroátomos. El uso de mezclas de solventes polar: apolar introduce fuerzas polares y enlazamientos con hidrógeno lo mismo que fuerzas de dispersión que determinan cuales componentes de los asfaltenos son solubles en dichas mezclas [3].

El uso exclusivo de hidrocarburos saturados introduce fuerzas adicionales de dispersión y el fraccionamiento depende solamente de los parámetros de solubilidad de los asfaltenos con respecto a ellos. La cantidad de asfaltenos precipitados con parafinas lineales decrece al incrementar el número de carbonos, alcanzando un valor límite entre el n-C₇ y el n-C₉ [3].

Las cicloparafinas tienen mayor poder para solvatar los asfaltenos que las parafinas que inducen su separación del crudo, pero para esto, se usan mezclas de ellos como ciclohexano y n-alcános [3].

T. Kaminski y colaboradores, 2000 [22], emplearon n-heptano para precipitar los asfaltenos de un crudo (Mobil #0). Utilizaron el procedimiento ASTM 2007D [23]. Mezclaron durante 1 h a 60°C n-C₇:crudo (10:1 w/w). Después de 12 h, filtraron los asfaltenos con papel Whatman #4 (10-15µm) los dejaron secar al aire y los pulverizaron a mano en un mortero. Posteriormente, los asfaltenos fueron disueltos en cloruro de metileno (1:10 w/w) y suficiente n-pentano (30:70, CH₂Cl₂:n-C₅) fue añadido para precipitar los primeros asfaltenos (F1), que fueron separados por filtración (Millipore 0,45 µm). Para esta muestra, fue necesaria la adición n-C₅ hasta una relación 25:75 debido a sobrenadantes visibles. La fracción precipitada fue denominada F2. Este último paso fue necesario repetirlo debido a la presencia de sobrenadantes y así sucesivamente recogieron las fracciones F3 (20:80) y la F4 (10:90). La F4 se refiere a los asfaltenos de menor polaridad

porque fueron los precipitados con la más baja relación $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{n-C}_5$. Después de cada adición de pentano, la mezcla se dejó en reposo a temperatura ambiente por 45 min. antes de la filtración respectiva. Finalmente encontraron que el 46,9% de los asfaltenos estaban en la parte remanente o sobrenadante porque la fracción de asfalto original no fue lavada con exceso de n-C_7 después de precipitada. La diferencia en apariencia física entre F1 (la más polar) y F4 (la menos polar) es grande, una es de color negro oscuro brillante y la otra marrón, respectivamente. Imágenes de SEM revelaron apariencia cristalina en la F1 y amorfa en la F4, lo cual fue corroborado también con DSC porque la primera muestra bandas bien definidas y la otra ninguna.

Los comportamientos de la disolución y de la dilución de asfaltenos en solventes orgánicos (quinolina, o-diclorobenceno, 1-metilnaftaleno, tetralina, etilbenceno y tolueno) han sido investigadas usando métodos calorimétricos. Los calores de solución encontrados son exotérmicos en un rango entre -20,2 hasta -8,1 J/g. En general, el calor de solución para un soluto no-polar en un solvente no-polar debe ser endotérmico, porque las interacciones soluto-solvente en principio son el resultado de las fuerzas de dispersión de London. Utilizando compuestos patrones disueltos en los solventes mencionados, Zhang y colaboradores, 2003 [24], encontraron calores de solución endotérmicos para los compuestos monoméricos y exotérmicos para los poliméricos y concluyeron que parece ser que depende tanto del peso molecular como de la estructura química.

Para el caso de los asfaltenos, la transferencia de los asfaltenos desde el estado sólido a la solución es un proceso muy complejo. Se supone que al menos tres procesos ocurren durante la disolución: (1) adsorción del solvente (ΔH_{ads}) en la superficie sólida de los asfaltenos, la cual sucede en el momento del mezclado y es exotérmica; (2) dispersión o disociación de los asfaltenos desde el estado sólido hasta las moléculas libres, agregados o flóculos (endotérmica, ΔH_{dis}), y simultáneamente, (3) interacciones entre moléculas del solvente y las de asfaltenos disueltos (exotérmica ΔH_{int}). La interacción soluto-solvente puede ser representada en términos de la energía de solvatación. El calor total de solución ΔH_m es la suma de las entalpías de cada uno de los procesos:

$$\Delta H_m = \Delta H_{ads} + \Delta H_{dis} + \Delta H_{int} \quad \text{Ec. 1}$$

Pero para el caso de los asfaltenos, los cambios exotérmicos observados sugieren:

$$\Delta H_{ads} + \Delta H_{int} \geq \Delta H_{dis} \quad \text{Ec. 2}$$

Para una ΔH_m exotérmica, la energía de interacción soluto-solvente debe ser la dominante durante la disolución de asfaltenos en esos solventes [24].

La disociación de asfaltenos en soluciones se puede monitorear por GPC y se encontró que varía según la edad de la solución. Strausz y colaboradores, 2002 [14], encontraron que los asfaltenos del crudo Athabasca se disocian, en CH_2Cl_2 , al menos en un 80%, pasando su MW de varios miles de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a cerca de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en 14 días. Los productos de la disociación encontrados fueron moléculas covalentes monoméricas de asfaltenos.

- Adsorción en gel de sílice y resinas de intercambio iónico.

Los resultados del fraccionamiento de los asfaltenos de Athabasca en gel de sílice revelaron que la fracción que eluye con n-C_5 y 30 % de benceno, mostró ser la de mayor MW ($8\ 200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$,

por VPO), la menos polar y la menos aromática (en los estudios de fluorescencia es la que menos emite). Las siguientes fracciones eluidas con incremento del n-C₅ de la mezcla de solventes, mostró decrecimiento del MW hasta 3500 g mol⁻¹. Con incremento de la polaridad del solvente (CH₂Cl₂ / MEK), se aumentó la presencia de grupos carboxilos, carbonilos y OH (1700 y 3400 cm⁻¹, por IR).

En conclusión, las diferencias en polaridad de las subfracciones son debidas a las diferencias en la naturaleza y distribución molecular de los grupos polares presentes. Los fraccionamientos de asfaltenos de Athabasca con resinas de intercambio iónico revelaron que la subfracción menos polar debe ser la neutra [14].

2.6 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS ASFALTENOS

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

2.6.1 Peso Molecular.

En la medición del Peso Molecular de los asfaltenos se han utilizado técnicas como VPO, MS y Fluorescencia (despolarización) [14, 18].

Los asfaltenos de un crudo no tienen un único peso molecular sino una distribución de él y lo que realmente se determina por la mayoría de técnicas (VPO, fluorescencia, crioscopia, etc.) es el peso molecular promedio. En la determinación del peso molecular hay que considerar sus distribuciones lo mismo que las dinámicas de asociación/disociación de las moléculas que son las que finalmente determinan el comportamiento coloidal de las soluciones de asfaltenos. Diversas investigaciones han concluido que la dificultad en su determinación es alta, especialmente cuando se quiere expresar en términos cuantitativos [14]. Los inconvenientes han sido relacionados a la diversidad en el tamaño y la estructura de las moléculas de los asfaltenos, a la estructura desconocida, a las características estructurales particulares de los átomos que interconectan subestructuras con longitudes variables de polimetilenos (hasta de 24 carbonos), a los puentes de C-S-C y a la propensión de las moléculas a formar agregados por una variedad de fuerzas intermoleculares [14].

El rango del peso molecular de los asfaltenos varía considerablemente dependiendo del método y la condición de medida. La mayor preocupación es la agregación que pueda existir bajo las condiciones de medida. El peso molecular promedio determinado por VPO o por SEC (*Size Exclusion Chromatography*) es significativamente influenciado por las condiciones de la medida (temperatura, concentración de asfaltenos y polaridad del solvente) [14, 17, 18]. Para una misma muestra, el peso molecular determinado por ultracentrifugación y estudios de microscopía electrónica es alto y por viscosimetría de soluciones y crioscopia es bajo. Por esta razón, los pesos

moleculares son reportados en la literatura como valores relativos y pueden ser muy diferentes para el caso de los asfaltenos disociados. Los datos obtenidos usando solventes altamente polares, que previenen la asociación, usualmente caen en el rango de $2000 \pm 500 \text{ g mol}^{-1}$. [3]

En los estudios por VPO, cuando los asfaltenos de Athabasca fueron disueltos en o-diclorobenceno a 120°C , obtuvieron pesos moleculares promedio cercanos a 4000 g mol^{-1} . Cuando se fraccionaron los asfaltenos en cinco partes con CH_2Cl_2 como solvente (columna μ -Styragel 1000) se encontró el MW entre 1200 y 16900 g mol^{-1} . Por VPO, en solución 3-5% de benceno, la distribución del MW fue de al menos desde 1200 g mol^{-1} hasta valores superiores a 16900 g mol^{-1} . Strausz y colaboradores, concluyeron que la composición y las propiedades de las cinco fracciones aisladas variaban; por ejemplo, el porcentaje de aromaticidad declinó ligeramente con el incremento del MW, excepto de la fracción 4 a la 5 donde aumentaba substancialmente.

Para asfaltenos de crudos de Kuwait, Francia y Estados Unidos los pesos moleculares obtenidos por Espectrometría de Masas con desorción laser han sido de 400 g mol^{-1} con un rango de 200 hasta 600 g mol^{-1} [25] y por fluorescencia de 750 g mol^{-1} , con rangos desde 500 hasta 1000 g mol^{-1} [17].

La principal fortaleza del método de MS es que el MW reportado es medido directamente y su valor es absoluto. La dificultad de su aplicación a los asfaltenos radica en no poder diferenciar entre los iones moleculares y los iones fragmento, las moléculas sencillas y los cluster y las especies ionizadas individuales de las ionizadas múltiples. También hay abundantes fuentes de error experimental. En el MALDI-TOF MS las fuentes de error han sido identificadas y relacionadas a la fuente láser, al voltaje de la extracción iónica, a la composición química de la matriz, al método de preparación de la muestra y a su grado de polidispersidad. Empleando LDI y MALDI MS en las cinco fracciones del asfalteno de Athabasca, separadas por GPC, se encontró una correlación medianamente buena con los MW determinados por VPO y GPC [14].

2.6.2 Tamaño de agregados moleculares de asfaltenos.

Para el caso de asfaltenos de crudos diluidos en solventes aromáticos se ha determinado por SAXS (*Small-Angle X-ray Scattering*) tamaños de partículas de asfaltenos desde 30 hasta 150 \AA . Por SANS (*Small-Angle Neutron Scattering*) se ha llegado a tamaños del mismo orden [5,26].

Los estudios de espectroscopia de fluorescencia UV-VIS revelan diferencias significativas entre las fracciones de los asfaltenos en condiciones de alta dilución (3 mg L^{-1}) en donde se espera completa disolución. La fluorescencia varía con el MW de la fracción, las de menor MW son las de mayor fluorescencia y las de mayor MW escasamente emiten. Así, esta propiedad de fluorescencia es una característica de la molécula covalente y no del agregado (que tendría valores diferentes).

Un método que recientemente se ha propuesto para determinar el tamaño de las moléculas covalentes de asfaltenos es el de la Correlación de la Rotación Molecular con el Tiempo de Despolarización de la Fluorescencia (RCT-FDP) [27]. El método depende más del tamaño molecular y la forma que del MW y sus resultados se basan en cálculos basados en teorías con diversas suposi-

ciones y aproximaciones. El papel de los *exciplexes/excimer* intramoleculares presentes en los asfaltenos debe ser revizado por:

- el predominio de los movimientos rotacionales internos de los cromóforos individuales sobre los de la molécula total están gobernados por procesos de despolarización.
- La contribución de la fluorescencia *exciplexes/excimer* al espectro de fluorescencia.
- Aumento de la fluorescencia, por contribución de los cromóforos que requieren la menor energía de excitación, por transferencia de intramolecular los cuales junto con la fluorescencia *exciplexes/excimer* causan un corrimiento hacia el rojo en el espectro.
- La disminución de la fluorescencia y la probabilidad que aumente al aumentar el MW.

Strausz et al., 2008 [28], en un concluyente artículo sobre los errores de la aplicación de fluorescencia para la determinación del peso molecular y la arquitectura molecular de los asfaltenos, resalta que muchos artículos sobre el tema (Ralston, et al. *Energy Fuels* **1996**, *10*, 623–630; Groenzin, et al. *J. Phys. Chem.A* **1999**, *103*, 11237–11245; Groenzin, et al. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 677–684; Buenzostro-Gonzales, et al. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 972–979; Groenzin, H., et al. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 498–503; Badre, S., et al. *Fuel* **2005**, *85*, 1–11 y otros más) están errados. Los estudios fueron hechos con instrumentación inapropiada conduciendo a resultados engañosos y por lo tanto a conclusiones erróneas sobre la estructura de los asfaltenos, como por ejemplo, reduciendo sus estructuras a únicamente un núcleo aromático condensado con cadenas alifáticas, a pesar de la concluyente evidencia de la existencia de más grupos funcionales. Y concluyeron que si los asfaltenos son un núcleo poliaromático con cadenas alifáticas, entonces, el método RCT-FDP era aplicable para la determinación de su peso molecular. Para Strausz O. los asfaltenos son una mezcla de diferentes compuestos desconocidos, con concentraciones desconocidas, con algunos cromóforos conocidos.

2.6.3 Pruebas de disolución.

T. Kaminski y colaboradores, 2000 [22], emplearon un reactor diferencial para cuantificar la velocidad de disolución de los asfaltenos. El solvente lo bombearon a $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. En cada experimento 0,025 g de asfalto fueron colocados en la membrana de teflón ($0,45 \mu\text{m}$, Millipore). Recogieron diferentes fracciones a medida que el solvente hacía contacto con el asfalto y las analizaron por UV-VIS a 400 nm. Encontraron linealidad entre la absorbancia de las soluciones de tolueno y las concentraciones trabajadas. En 10% de DBSA/n-C7 y tolueno, la fracción F1 (más polar) se disolvió más lentamente y en menor extensión que la fracción no-fraccionada y la F4. Utilizaron un modelo de primer orden para cuantificar la velocidad de disolución. La constante de velocidad de disolución (k) hallada fue 0.93, 0.28 y 2.11 en DBSA/n-C7 y 1.77, 0.39 y 1.25 para las fracciones original, F1 y F4, respectivamente.

2.6.4 Concentración Micelar Crítica (CMC)

La determinación de la CMC está basada, por analogía, con un sistema sencillo como un detergente en solución acuosa y aproximándolo a un sistema binario surfactante-solvente. En sistemas sencillos la concentración del monómero crece en proporción a la concentración de sí mismo,

pero, una vez alcanzada la CMC, su concentración permanece aproximadamente constante, ya que el monómero adicional agregado entra a formar parte de la micela formada. La detección de la CMC está basada en los cambios en propiedades tales como la tensión interfacial o el calor de dilución. El calor involucrado en la dilución de una solución de micelas es dependiente del asfalto y su concentración en la solución es [29]:

- Por debajo de la CMC:

$$\Delta h_{\text{dilución, total}} = \Delta h_{\text{dilución, micela (1)}} + \Delta h_{\text{demicelación (2)}} + \Delta h_{\text{dilución, monómero (3)}} + Q \quad \text{Ec. 3}$$

Donde las varias contribuciones son por:

- (1) dilución inicial de las micelas.
- (2) Disociación de la micelas o demicelación.
- (3) Dilución del monómero resultante.

Q: Calor causado por factores externos (por agitación, fricción durante la adición de líquidos, etc.)

- Por encima de la CMC:

$$\Delta h_{\text{dilución, total}} = \Delta h_{\text{dilución, micela}} + Q^2 \quad \text{Ec. 4}$$

Sheu Eric Y, 2000 [30], midió la tensión superficial de la fracción de asfaltenos, insolubles en n-heptano y soluble en n-pentano, disueltos en piridina y nitrobenzeno y observó que hay un cambio en la curva tensión superficial vs. concentración que atribuyó al logro de la CMC de los asfaltenos en el respectivo solvente.

En trabajos de Murgich et al., 2002 [31], y Merino D. et al, 2004 [32], y por titulación microcalorimetría, demostraron que las micelas no se forman y que la tendencia de la curva concentración de asfaltenos (g L^{-1}) contra calor (μcal por inyección), semejante a la de los surfactantes, era debido a la humedad del tolueno, solvente utilizado para disolver los asfaltenos, y que el comportamiento de la agregación semejante a la de las miscelas era debido a la presencia del agua. En conclusión, no se forman miscelas con las moléculas de los asfaltenos sino agregados como dímeros, trímeros, etc.

2.7 ESTUDIOS ESTRUCTURALES.

Los métodos de caracterización, por tipo de grupos estructurales, resumen las características estructurales de mezclas complejas para manejar más fácil los datos y poderlos comprender. En lugar de describir una fracción de asfaltenos por cada uno de sus componentes, lo hacen en términos de unos pocos parámetros relevantes. La combinación de datos de RMN ^1H y ^{13}C junto con los de análisis elemental y MW, permite generar numerosos parámetros moleculares promedio (AMP's) tales como número de carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos, número y longitud de cadenas alquílicas, grado de ramificación de las cadenas alquílicas, número de metilos sustituyentes en anillos aromáticos, tamaño de los anillos aromáticos fusionados, grado de susti-

tución de anillos aromáticos, números de CH₃, CH₂,CH y muchos más (ver tabla 1) [33, 34]. Algunas de las numerosas propuestas para generación de los AMP's son las de Ladner-Snape, 1978 [35]; Williams, 1958 [36]; Hirsch, 1970 [37]; Clutter, 1972 [11]; Yoshida, 1980 [38]; Rongbao, 1988 [39]; Quian, 1984 [40]; Gillet, 1890 [41,42]; Delpuech, 1985 [43] y Kiet, 1978 [44], entre otros. Algunas de las más conocidas son:

Tabla 1. Parámetros moleculares promedio –AMP's

| AMP's | DESCRIPCIÓN |
|-------------------------------|---|
| H | Hidrógenos totales por molécula promedio |
| C | Carbonos totales por molécula promedio |
| H _α | Hidrógenos en grupos saturados α a anillos aromáticos |
| H _β | Hidrógenos en grupos saturados β a anillos aromáticos |
| H _γ | Hidrógenos en grupos saturados γ a anillos aromáticos |
| H _{ar} | Hidrógenos aromáticos |
| n | Carbonos por cadena lateral alquílica incluyendo grupos nafténicos |
| C _{ar} | Carbonos aromáticos por molécula |
| C _s | Carbonos saturados por molécula |
| C _n | Carbonos nafténicos por molécula |
| C _{al} | Carbonos alquílicos por cadena ramificada |
| C _{ar} ^{us} | Carbonos aromáticos no sustituidos o protonados |
| C _{ar} ^s | Carbonos aromáticos sustituidos por grupos saturados |
| C _{ar} ^p | Carbonos periféricos de anillos aromáticos cluster |
| C _{ar} ^{pc} | Carbonos aromáticos pericondensados o carbonos en tres anillos aromáticos |
| C _{ar} ^{as} | Carbonos aromáticos sustituidos por grupos aromáticos |
| C _{ar} ^{cc} | Carbonos aromáticos catacondensados o carbonos en dos anillos aromáticos |
| R _A | Anillos aromáticos por molécula promedio |
| R _N | Anillos nafténicos por molécula promedio |
| f _a | Índice de aromaticidad |
| φ | Índice de condensación |

Numerosas investigaciones indican que los asfaltos contienen sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados (que raramente exceden el número de seis), cadenas alquílicas que involucran heteroátomos y sistemas nafténicos. Con base en el sistema aromático, se han enfocado las técnicas analíticas y espectroscópicas, para describir la estructura total de los asfaltos como un promedio de las estructuras presentes, porque se considera a los asfaltos como un continuo de especies químicas [3].

Por muchos años se supuso que la parte aromática de los asfaltenos eran anillos bencénicos fusionados altamente condensados. Posteriormente, los estudios de descomposición térmica y química hecha sobre los asfaltenos (betunes de Athabasca) extraídos con acetona, condujeron a diferentes estructuras moleculares en las cuales la parte aromática está formada como por pequeñas islas de pocos anillos aromáticos unidas por puentes polimetilénicos. Algunos de éstos últimos presentaron puentes con el S. Las descomposiciones químicas como la oxidación (catalizada con iones de rutenio, RICO), reducción (con boruro de níquel), e hidrólisis (con OH^- y BBr_3) permitieron llegar a estas conclusiones. RICO permite la oxidación selectiva de carbonos aromáticos a CO_2 mientras los saturados no son afectados. Los C_{ar} unidos a cadenas alquílicas son convertidos a grupos carboxilos; las cadenas alifáticas que unen dos anillos aromáticos, son convertidas a ácidos dicarboxílicos. Estas oxidaciones permiten la determinación cuantitativa y la distribución del tamaño en función de la longitud y el tamaño de las cadenas alquílicas unidas a anillos aromáticos y que forman puentes entre anillos aromáticos. En los tiofenos, el S unido a C_{ar} , se oxida a SO_2 (o SO_3). RICO también produce un residuo no-destilable con bajo contenido de aromáticos, formado por la oxidación de núcleos nafténicos-alifáticos que están unidos a los anillos aromáticos de las moléculas de asfaltenos.

La reducción con boruro de níquel mostró que los núcleos de las moléculas de los asfaltenos de Athabasca están hechos de segmentos conectados por uniones sulfuro y la degradación hidrolítica reveló la presencia de cantidades significativas de cadenas laterales de éter y ésteres n-alcanoico/n-alcanol. Los datos adicionales obtenidos de estudios detallados de descomposición térmica suave, mostraron que la sustitución n-alquílica en estos asfaltenos es altamente específica. Finalmente, Strausz y colaboradores, 1992 [20], obtuvieron una estructura molecular hipotética bidimensional cuya fórmula es $\text{C}_{412}\text{H}_{509}\text{S}_{17}\text{O}_9\text{N}_7$, con una relación atómica de H/C de 1,23 y un peso molecular de $6\,239\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Hay fundamentalmente dos diferentes visiones estructurales sobre las moléculas promedio que representan a una fracción de asfaltenos: las tipo archipiélago y las tipo pericondensadas (o continentales). La primera sugiere que los asfaltenos son pequeños grupos aromáticos unidos por cadenas alifáticas. La segunda, considera un núcleo aromático de varios anillos fusionados (de más de siete) con sustituciones periféricas de grupos alifáticos o alquílicos.

• MODELO CONTINENTAL.

Los estudios de RMN- ^1H junto con los de DRX y Fluorescencia indican que los asfaltenos contienen uno o dos sistemas aromáticos altamente condensados por molécula y que los puentes son insignificantes. [18] La pirolisis de estos asfaltenos produjo solamente fracciones como gasolina, nafta y residuos [45].

• MODELO ARCHIPIELAGO.

El modelo tipo archipiélago está soportado en datos de pirólisis, oxidación, degradación térmica y SANS [14, 19, 20, 46]. La pirolisis suave de asfaltenos de Athabasca produjo una fracción aromática con alquilaromáticos de uno a tres anillos y los grupos aromáticos altamente condensados

no pudieron ser fragmentados en más pequeños. La oxidación selectiva y la distribución relativa de los productos de reacción indicaron que sus asfaltenos contienen de dos a cuatro pequeños grupos de aromáticos principalmente y una baja concentración de grupos aromáticos pericondensados. Cuando son pirolizados, se obtuvieron fracciones, en un amplio rango de temperaturas, como naftas (C₅, 177 °C), gasóleos (323°-524°C) y residuos (524+°C) [45]. Los resultados de la oxidación selectiva indicaron que los “cluster” aromáticos están unidos a cadenas alifáticas hasta de 24 carbonos, con uniones tioéter y puentes bifenilos.

• REACCIÓN RICO.

Esta reacción suministra una única información con respecto a la estructura alifática de los asfaltenos. Consiste en oxidar selectivamente los carbonos aromáticos a CO₂ excepto los que están unidos con sustituyentes alifáticos. Éstos se oxidan a carboxilos y permanecen unidos a la parte alifática. Se producen ácidos n-alcanoicos desde C₁ hasta C₂₈, ácidos alconodióicos desde C₂ hasta C₂₀, algunos ácidos alifáticos policarboxílicos con 3 y 4 grupos carboxilos y algunos ácidos aromáticos policarboxílicos. Las reacciones típicas son las mostradas en la Figura 3 [47].

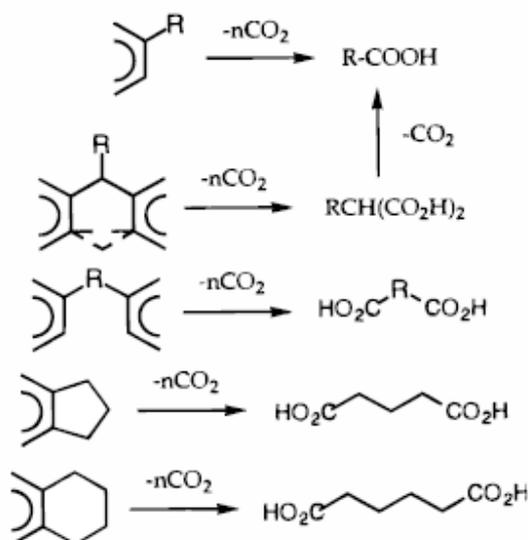


Figura 3. Esquema de las reacciones típicas RICO [47]

Para analizar los productos de reacción de cualquier fracción de asfaltenos, la mezcla resultante es separada en fase acuosa y fase orgánica (solubles en diclorometano). En la fase orgánica (26C/100C) se encontraron ácidos n-alcanoicos (>C₅) y ácidos α , ω , di y n-alcanoicos (>C₆) pero en menor proporción (2,3C/100C). La diferencia se explica por la presencia de grandes cantidades de nafténicos, fracciones polimerizadas de alifáticos y unos pocos grupos carboxilos. La menor cantidad de alifáticos mono y diácidos, ácidos alifáticos y aromáticos policarboxílicos reside en la fase acuosa. Solamente ácidos alifáticos diácidos C₇-C₉ se encontraron en ambas fases, pero sus cantidades fueron muy pequeñas como para interferir en los resultados.

2.8 MODELOS MOLECULARES.

Los modelos moleculares se han enfocado principalmente en describir la fracción de asfaltenos en términos de una sola molécula que incorpora, en las proporciones correctas, todos los grupos y elementos que se conoce que están presentes. Son representaciones moleculares cuantitativas que integran la información obtenida por varias técnicas analíticas y se han utilizado en las fracciones de hidrocarburos desde 1960. Este modelo idealizado no contrasta la diferencia química entre las moléculas presentes; sin embargo, es de gran utilidad para predecir las propiedades de los asfaltenos como densidad, punto de ebullición [48] y solubilidad [49] y con estudios de Dinámica Molecular, se han propuesto modelos de cómo se asocian los asfaltenos entre sí, cómo lo hacen con las resinas (y algunas de sus moléculas) y cómo interactúan con los solventes [6, 50, 51].

Hay tres tipos de modelos moleculares:

- los que ayudan a visualizar la estructura tridimensional y la estereoquímica.
- Modelos tipo esqueleto que indican la distancia y los ángulos de enlaces correctos y pueden ser usados para medir distancias entre átomos no enlazados y moléculas pero no muestran los átomos como tales.
- Y los llamados modelos *space-filling* que suministran una representación tridimensional realística de cómo son las moléculas.

Un defecto de los modelos moleculares es que los ángulos y distancias de enlace son fijos, y la situación real es, por ejemplo, que la rotación en los enlaces sencillos es muy fácil. En general, la estructura primaria de los asfaltenos es la estructura bidimensional obtenida por diferentes técnicas analíticas y es presentada como la “estructura promedio”. La estructura secundaria y terciaria es frecuentemente olvidada pero extremadamente importante en la química y física de los asfaltenos y en la determinación de la estructura de los agregados que se forman.

Sheremata J. M. y colaboradores, 2004 [51], crearon una representación molecular de los asfaltenos del crudo Athabasca utilizando un método Monte Carlo. Simbolizan a las moléculas con una serie de grupos aromáticos y alifáticos. Para proponer una molécula, primero los grupos fueron muestreados al azar y con un algoritmo de conexión los unían. Las moléculas seleccionadas tenían grupos aromáticos conectados por cadenas alifáticas y tioéteres. Con el método, un número relativamente grande de moléculas fue generado (100). Un algoritmo de optimización no-lineal secuencial fue usado para seleccionar un pequeño subconjunto de moléculas (seis) que eran consistentes con los datos de análisis elemental, MW y RMN (^1H y ^{13}C), entonces, con la optimización secuencial, al menos 50 moléculas como grupo inicial fueron requeridas para obtener las seis representaciones moleculares consistentes analíticamente. La mayoría de los grupos determinados por RMN de ^1H y ^{13}C fueron representados exactamente.

2.9 ESTRUCTURA DE AGREGADOS DE LOS ASFALTENOS.

La tendencia de los asfaltenos de formar agregados, en soluciones de hidrocarburos, es una de sus características más importantes y los numerosos métodos revelan que sus MW pueden ser de 10000 o más [3]. La autoagregación de los asfaltenos en solventes orgánicos ha sido observada

por calorimetría, tensión superficial, tensión interfacial, VPO y SANS, y se ha propuesto que es el resultado de la contribución de diversas interacciones como los puentes de hidrógeno [52], transferencias de carga, interacciones electrostáticas, interacciones tipo *van der Waals*, interacciones debidas a distribuciones de cargas estáticas de una molécula que inducen cambios en la distribución de otra y fuerzas de repulsión [53]. En la mayoría de casos, las principales interacciones que contribuyen a la formación de agregados de asfaltenos son las de tipo *van der Waals*, Coulómbicas y repulsivas [53].

En general, las fuerzas intermoleculares pueden clasificarse aproximadamente en tres categorías: (1) las electrostáticas puras debidas a las fuerzas de Coulomb entre cargas. Se incluyen en esta categoría a las interacciones entre cargas, dipolos permanentes y cuadrupolos. (2). Las fuerzas de polarización debidas a los momentos dipolares inducidos en átomos y moléculas por los campos eléctricos de las cargas de los dipolos permanentes próximos y (3) las fuerzas de naturaleza mecano-cuántica. Éstas dan lugar al enlace covalente (incluye a las interacciones de transferencia de carga) y a las interacciones repulsivas (explicadas por el principio de exclusión de Pauli) que contrarrestan a las fuerzas atractivas a distancias muy pequeñas. Fuerzas de tipo *van der Waals* no se adscriben específicamente a ninguna de las tres categorías ni se consideran las fuerzas magnéticas por ser muy débiles [54].

En experimentos sobre el hinchamiento causado por el solvente en carbones, se ha concluido que además de las fuerzas que mantienen unidos los núcleos aromáticos como en estructuras de redes, también actúan (1) las dispersivas o *van der Waals*, (2) enlaces π - π , (3) enlaces polares, (4) puentes de hidrógeno y (5) transferencia de carga. Los estudios de las funciones químicas presentes mostraron que los solventes donores de electrones/básicos, afectaron más el hinchamiento. Es decir, los carbones evaluados son ácidos y demostraron también que el número de sitios aceptores es limitado y la interacción ácido-base entre el sólido y el solvente depende de la temperatura y la repulsión estérica del solvente básico. Por lo anterior, se ha propuesto un mecanismo dual para explicar el proceso de hinchamiento, en el cual los enlaces covalentes no son importantes y sí lo son las cinco fuerzas mencionadas, las que contribuyen a la estructura 3D de los carbones. Carbognani y Rogel, 2002 [55], utilizaron el mismo principio de hinchamiento en asfaltenos diciendo que éstos en solventes orgánicos no-polares, revelan que los asfaltenos están presentes solos y formando redes y que las principales fuerzas que gobiernan el hinchamiento de ellos son las dispersivas. Sin embargo, las funciones ácidas periféricas de los asfaltenos, junto con las funciones básicas del solvente, fueron significativas.

Antes de 1979, los asfaltenos en solución se consideraban como agregados de varias moléculas covalentes de alto MW que eran peptizadas, en el crudo, por moléculas de resinas de bajo MW. En estudios en asfaltenos del crudo Cerro Negro (ACN) –Venezuela - se demostró experimentalmente por primera vez que los asfaltenos forman partículas coloidales dispersadas en el crudo por resinas y otros componentes. Acevedo y colaboradores, 1997 [56] empleando diálisis con mezclas de solventes (THF- acetona) fraccionaron el ACN en siete extractos (F_1 - F_7) y sus correspondientes residuos (R_1 - R_7). En las pruebas de solubilidad en tolueno encontraron que ACN tiene alta solubilidad (100 g L^{-1}) y que el R_1 (85% de la muestra) es insoluble. Al remezclar R_1 con F_1 la solubilidad fue recuperada. Con esto demostraron que los extractos que obtuvieron (F_1 - F_7) actúan como un surfactante que dispersa las partículas coloidales de los asfaltenos en el tolueno.

Estudios de asfaltenos del crudo Athabasca, disueltos en n-C₅, revelaron por GPC una distribución trimodal, indicando tres diferentes dominios de la distribución del MW. También encontraron que esta distribución depende de la edad de la solución de asfaltenos y ésta se redistribuye en el tiempo hacia la última elución (menor MW y tamaño). Esta redistribución puede ser apreciada varias semanas después [14].

Para Rahoma S. Mohamed et al., 1999 [26], las moléculas de los asfaltenos, en determinadas condiciones, están auto-asociadas a través de puentes de hidrógeno y por tener grupos aromáticos, se presentan fuerzas de van der Waals y Coulomb [57] y ácido-base. A bajas concentraciones, no detectaron asociación de las moléculas de asfaltenos. Con cambios en la temperatura, la presión o la concentración, los monómeros se asocian para formar agregados. El mecanismo es el siguiente: monómero disuelto → agregado → flóculo → precipitado.

2.9.1 Modelos agregación/precipitación de asfaltenos.

Los modelos para la predicción de la precipitación de asfaltenos pueden ser clasificados por modelos de solubilidad, de sólidos, coloidales y por micelación.

- **Modelo por solubilidad.** Hirschberg y colaboradores, 1984 [58], utilizaron cálculos para el equilibrio vapor-líquido (VLE) para explicar el comportamiento de los asfaltenos. La fracción inicial fue dividida en cuatro componentes: asfaltenos, resinas, aceite desasfaltado y solvente. Las fugacidades, volúmenes molares y parámetros de solubilidad de los asfaltenos, resinas y aceite fueron incluidos en el modelo para calcular la precipitación. Los resultados son bastante limitados.
- **Modelo de precipitación de sólidos.** Es el modelo más simple para precipitación. Thomas F. et al, 1992 [59], considera al asfalteno como un solo compuesto en fase sólida, mientras la fase correspondiente al crudo y a la gaseosa son modelados con ecuaciones de estado cúbicas (EOSs). El modelo para el sólido puede llegar a requerir muchos parámetros empíricos y un excesivo ajuste con los datos experimentales.
- **Modelo de coloides.** La Química de coloides aplicada a los asfaltenos empezó en 1906, con un trabajo publicado por Richardson y reportado por Nellensteyn, 1938 [60]. El primer modelo para explicar las grandes diferencias encontradas en la reología de asfaltenos y betunes fue desarrollado por Nellensteyn en 1926. En 1927, Sachanen publicó un mecanismo sobre la precipitación de asfaltenos por adición de grandes cantidades de los hidrocarburos parafínicos de pocos carbonos. Supuso que las moléculas de los asfaltenos eran liofóbicas con respecto a las parafinas y liofílicas con respecto a los hidrocarburos aromáticos y resinas (actuando como peptizantes) formando un sol (dispersión coloidal de un sólido en un líquido). Posteriormente Leontaritis y Mansoori [61] desarrollaron un modelo para el cálculo del VLE, para el cual primero utilizaron un EOS para predecir la composición del líquido a la cual el asfalteno puede flocular. Luego, para el cálculo del potencial químico utilizaron la teoría de Flory-Huggins y lo aplicaron para

estimar el inicio de la precipitación. Este tipo de modelo es más aplicable a situaciones en las cuales lo que ocurre es la disociación de asfaltenos [62].

- **Modelo de micelación.** Es un caso particular de la teoría de coloides. Toda micela es un coloide. Una micela es un agregado que permanece constante en tamaño y número de agregación para unas condiciones dadas. Este modelo suponía que los asfaltenos se agregaban y formaban un núcleo o micela con las moléculas de las resinas, que eran absorbidas en la superficie y tenían el papel de estabilizarla. La concentración a la cual las moléculas de asfaltenos iniciaban su agregación se denominaba Concentración Micelar Crítica (CMC) [26]. Victorov y Firrozabadi, 1966 [63], lo propusieron con base en el equilibrio de la agregación y la energía libre estándar de micelación. Los resultados de los diferentes modelos de micelación propuestos estaban muy de acuerdo con los resultados experimentales pero, en trabajos de Murgich et al. [31] y Merino D. et al, 2004, [32] demostró que en el sentido clásico de los surfactantes las micelas de asfaltenos eran resultados erróneos por culpa de la humedad en el solvente utilizado, por lo anterior, este modelo de micelación para explicar los procesos de agregación y precipitación de asfaltenos sólo debe mantenerse en la historia de los diferentes intentos de aplicar modelos exitosos que explican muy bien el comportamiento de compuestos muy diferentes a los asfaltenos.

2.9.2 Modelo de formación de agregados de asfaltenos, asfaltenos - resinas y asfaltenos – resinas - solventes.

En un trabajo de Murgich J., 2002 [64] y retomado por Rogel E., 2002 y 2004 [65, 66], describe el comportamiento de la agregación de moléculas representativas promedio de los asfaltenos usando termodinámica molecular y basándose en un modelo de micelación previamente desarrollado para surfactantes en solución acuosa. Para ella, los asfaltenos son considerados como una molécula con un núcleo aromático rodeado de cadenas alifáticas, y que se agrupan unas sobre otras, apilándose por los núcleos aromáticos. El modelo suministra una descripción cualitativa de algunas tendencias experimentales de los asfaltenos, es estrictamente predictivo y no usa ninguna información experimental de las soluciones de asfaltenos. Con el modelo demuestra que las fuerzas impulsoras, para la insolubilidad de los asfaltenos en una solución, es la insolubilidad de los anillos poliaromáticos en el solvente.

En el modelo propuesto, la energía libre de agregación es el resultado de cinco contribuciones:

- transferencia de los anillos poliaromáticos desde el solvente hacia el núcleo aromático del agregado.
- Mezcla de las cadenas alifáticas con el solvente.
- Deformación de las cadenas alifáticas.
- Repulsión estérica entre las cadenas alifáticas.
- Interacciones entre el solvente y el corazón del agregado.

Espinat D. y colaboradores, 2004 [67], usaron SAXS (*small-angle X-ray scattering*), SANS (*small-angle neutron scattering*) y DLS (*dynamic light scattering*) para estudiar la dependencia del tamaño de los agregados de asfaltenos disueltos en tolueno en función de la temperatura. Los efectos a baja temperatura fueron monitoreados con SAXS. A partir de la temperatura ambiente

y hasta 563K observaron una continua disgregación. Utilizaron alta presión (100 bar) en las medidas a alta temperatura para evitar la creación de fase vapor. No encontraron efecto significativo sobre los agregados al cambiar la presión. A la temperatura final, aún observaron entidades de asfaltenos pequeñas, pero no estaban seguros que fueran las unidades básicas. De esta investigación concluyeron que hay dos posibles procesos de agregación:

- Cuando la temperatura se incrementa, el agregado se disocia siguiendo un equilibrio tipo micelar.
- Cuando la temperatura decrece, una asociación como fractales fue observada, resultando en la formación de flóculos.

La formación del agregado es un proceso reversible. El diámetro del agregado fue de aproximadamente 10 Å. A baja temperatura la asociación parece ser bastante irreversible, conduciendo a cambios dramáticos en la muestra (floculación, sedimentación) y comparables a la floculación inducida con n-C₇. Eric Sirota, 2005 [68], crítica la interpretación de los resultados obtenidos por SAXS Y SANS y resalta el peligro de explicar el comportamiento de los asfaltenos a partir de modelos micelares o coloidales porque éstos los reducen a formas geométricas sencillas a los cuales le “miden” sus dimensiones. Para él, los comportamientos en fase de las soluciones de asfaltenos es mejor describirlos en términos de mezclas moleculares ya que las concentraciones son efímeras debido a las características de las fluctuaciones de una solución multicomponente en una sola fase que está en la frontera de la separación de fases. Reinterpreta los análisis de SAXS y SANS y considera que lo que hay es una micro-segregación líquido-líquido.

Estudios recientes de tres asfaltenos de los crudos Maya, Khafji y Iranian Light usando RMN-¹³C, simulación por Dinámica Molecular, SANS y Análisis Térmico, demostraron que la agregación de los asfaltenos persiste a temperaturas entre 350 y 400°C [69, 70, 71]. Por SANS, a temperatura ambiente, se ha encontrado que los agregados de asfaltenos en algunos solventes tienen forma elipsoide prolato. Al aumentar la temperatura a 300°C, los agregados empiezan a ser más compactos y esféricos. Los semiejes paralelos del elipsoide son 150, 30 y 25 Å a 30, 150 y 300°C, respectivamente. El tamaño de los agregados y su dependencia de la temperatura varía para los diferentes asfaltenos y solventes; por ejemplo, para el caso de los asfaltenos del crudo Maya con decalina, agregados de más de 1000Å fueron observados a temperatura ambiente [70].

2.9.3 Mecánica Molecular.

La Mecánica Molecular suministra información acerca de la conformación más estable de las moléculas y sus agregados. Este método hace uso de funciones analíticas para representar las vibraciones de los enlaces, sus torsiones y doblamientos lo mismo que energías de las moléculas relacionadas con las interacciones electrostáticas, atracciones, dispersiones e intercambios de repulsiones. Una configuración inicial es escogida y las distancias interatómicas y ángulos de enlace son ajustados usando métodos de cómputo iterativos hasta obtener la configuración con mínima energía. Algunos programas utilizados: InsightII y Discover (ACCELRYs Inc, San Diego, CA).

La Mecánica Molecular sólo puede garantizar localizar el mínimo local de la superficie de energía más próximo al punto de partida de los cálculos. Para encontrar la conformación más estable

para moléculas y agregados es necesario usar procedimientos que incluyen Dinámica Molecular. De esta manera, el sistema puede superar barreras de energía que conducen a conformaciones o agregados más estables.

Los cálculos de Mecánica Molecular aplicada a los agregados de asfaltenos, tipo continental o tipo archipiélago, son abordados en términos de los procesos de reconocimiento entre las moléculas presentes en el petróleo [72]. Se considera que en el crudo el agregado es debido al reconocimiento entre las moléculas de los asfaltenos con las de las resinas. Como ya se había mencionado, la estructura de las moléculas de asfaltenos es compleja y la de las resinas es más sencilla y en algunos casos han podido ser aisladas porque ellas no tienden a formar agregados entre sí como lo hacen las de los asfaltenos.

En los cálculos de Mecánica Molecular para describir las interacciones intra e intermoleculares se utiliza el CFF91 (campo de fuerza interatómico). Para la determinación de la conformación de mínima energía, tanto del asfalteno y la molécula de resina como del agregado, se utiliza una distancia de corte de la suma de 15Å .

Para buscar el conformero con mínima energía primero se hace una minimización, de la molécula o del agregado, para relajar cualquier tensión producida durante su construcción. Luego, para establecer la equipartición de las energías cinética y potencial se establece un periodo de equilibrio de varios miles de pasos (cada uno de 10^{-15}s). Para explorar el mejor espacio conformacional se ejecutan corridas dinámicas entre 800 y 1200K por 50 ps. Se toman fotos a intervalos determinados de las estructuras a altas temperaturas y son recocidas sometiendo el sistema a minimización con corridas dinámicas a 300K por 50 ps. La minimización se aplica hasta que la derivada máxima sea menor que $0,001\text{ kcal/mol Å}$. Varias conformaciones iniciales son probadas incluyendo unas en las que los planos de las moléculas se aproximaban perpendiculares a los de las otras. En el caso de los trímeros, primero se minimiza el dímero y luego se aproxima la tercera molécula [72].

Para determinar las conformaciones estables en solución se ha utilizado el programa Amorphous Cell para construir las cajas que contienen los asfaltenos, las resinas y las moléculas que representan el resto del crudo. La densidad es ajustada a las medidas experimentales.

Los fluidos complejos contienen agregados con tiempos de vida significativos (hasta 0,1 s o más para macromoléculas y sus agregados). Los agregados son formados y disueltos continuamente y sus constituyentes son intercambiados por microsegundos o décimas de segundos. Estos valores reflejan las fuerzas que existen dentro de soluciones acuosas tales como surfactantes orgánicos puros anfífilos. Si varios tipos de anfífilos cercanamente parecidos o relacionados están presentes en la solución, el diagrama de fase resultante muestra una asombrosa complejidad cerca de la concentración crítica. La riqueza de estos diagramas para dos tipos de anfífilos ligeramente diferentes es un indicativo de que en el crudo de un petróleo uno podría encontrar una enorme variedad de agregados de diferentes formas y propiedades debido a su complejidad molecular intrínseca. Las formas que adopten los agregados y sus tiempos de vida, se espera que sean distribuciones de tiempo de vida mayores que los de los surfactantes en agua, además, esto se refleja en las propiedades tales como viscosidad y difusividad de los asfaltenos y resinas y debe jugar un papel importante en la mojabilidad de las rocas que forman los yacimientos.

2.9.4 Termodinámica de la formación de agregados.

La formación y la estabilidad de agregados, que se presentan en un crudo y betunes se pueden determinar por los cambios en la *energía libre total* (ΔG) del sistema:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec. 5}$$

Los cálculos para las contribuciones entrópicas son difíciles, aún para moléculas pequeñas en solución con líquidos sencillos, así que para agregados de asfaltenos con otras moléculas sólo se pueden hacer estimaciones.

El enlazamiento de una molécula A con una B desfavorece la entropía, porque se reducen los grados de libertad de 12 a 6, generando un cambio estimado en la ΔG cercano a las 10 kcal/mol para moléculas pequeñas uniéndose a grandes. No obstante, las moléculas en los agregados no están rígidamente unidas, así que vibraciones intermoleculares residuales de baja frecuencia se presentan siempre después de la adsorción. Estas vibraciones generan entropía que parcialmente compensa los cambios debidos a la reducción de los grados de libertad. La reducción estará relacionada con la intensidad de las interacciones entre moléculas. Una fuerte interacción entre ellas se refleja en un pozo de potencial más profundo que en interacciones más débiles.

Bajo agregación, el decrecimiento de la entropía es mucho mayor en las partes internas que en las superficiales. En los agregados de asfaltenos – resinas, las interacciones son débiles e involucran principalmente interacciones tipo *van der Waals* mas algunos puentes de hidrógeno. Se podría esperar, más bien, un pozo de potencial, por la absorción, con niveles ligeramente espaciados capaces de generar contribuciones entrópicas medibles. Estas fuentes vibracionales compensan una parte significativa de la entropía perdida por la reducción de los grados de libertad rotacionales y traslacionales bajo la adsorción.

La desolvatación parcial del área de contacto entre las moléculas que forman el agregado también genera una fuente adicional de compensación de la pérdida de entropía. Esta desolvatación genera una ganancia en los grados de libertad traslacionales y rotacionales de las moléculas del solvente “liberado”, incrementando así, la entropía traslacional y rotacional ΔG_{t+r} . La magnitud de la contribución depende de la cantidad de moléculas de solvente desorbidas, y consecuentemente, esto es proporcional al área de contacto entre las moléculas que forman el agregado. La geometría final del agregado determinará la extensión de esta área.

Otra contribución entrópica al ΔG se considera por las restricciones de los rotores internos de las moléculas generados por la agregación Δg_{rot} . La contribución a la energía libre por rotor fue estimada en cerca de 1 kcal/mol, aunque valores más pequeños son usados porque esas rotaciones son reemplazadas por unas que están totalmente congeladas. En las moléculas de asfaltenos y resinas propuestas, algunas contienen ramificaciones parafínicas cortas que pueden tener rotaciones restringidas durante la adsorción y no se espera que esas restricciones sean mayores que las encontradas en la molécula aislada con el crudo. Por lo anterior, todas las contribuciones rotacionales al ΔG parecen ser despreciables y pueden ser no tenidas en cuenta.

La comparación de las moléculas, antes y después de la agregación, muestra que el proceso de formación de agregados genera algunos cambios en sus conformaciones que producen una contribución entálpica desfavorable, ΔH_{conf} , a la energía libre total. Este término representa la energía de deformación molecular producida por el proceso de agregación. Ésta desfavorece la agregación, así que para que el enlazamiento sea duradero deben existir factores favorables presentes en el proceso. Uno de ellos es la suma de los cambios en la energía de interacción entre las cargas presentes en el sistema, $\Sigma\Delta G_i$. Ésta contiene las diferencias en las interacciones de Coulomb entre las moléculas cuando ellas están libres en solución y cuando están agregadas. Los asfaltenos y resinas tienen heteroátomos como S, N y O, que tienen cargas atómicas significativas. Sin embargo su número es pequeño (< del 6%), así que pueden ser despreciadas. Pero, si las moléculas participantes tienen cargas eléctricas netas, este factor podría ser importante.

Otro término favorable, resultante de la agregación, es debida a los cambios resultantes en las interacciones de van der Waals, ΔG_{vdW} , por la sustitución parcial de moléculas de solvente por átomos de otras moléculas formando así el agregado. Igualmente, puede haber cambios en las interacciones *van der Waals* debidos a las variaciones en el empaquetamiento de las moléculas que forman el agregado. Éste último término puede ser despreciable si los cambios conformacionales en el agregado no son significativos con respecto al no agregado.

En general, el enlazamiento entre resinas y asfaltenos en los agregados será favorecido si el ΔG resultante es tal que:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{t+r}} + \Delta g_{\text{rot}} + \Delta H_{\text{conf}} + \Sigma\Delta G_i + \Delta G_{\text{vdW}} < 0$$

en el caso de asfaltenos de Athabasca se tiene:

$$\Delta G \approx \Delta G_{\text{t+r}} + \Delta H_{\text{conf}} + \Delta G_{\text{vdW}} < 0$$

En algunos casos, la contribución entálpica ($\Delta H_{\text{conf}} + \Sigma\Delta G_i$) puede ser dominante, mientras que en otros la adsorción será gobernada por el entrópico $\Delta G_{\text{t+r}}$, o más generalmente, por combinación de ambas contribuciones.

La agregación de asfaltenos y otras fracciones pesadas del petróleo ha sido interpretada considerando contribuciones entálpicas solamente de puentes de H, o interacciones de Coulomb o aún transferencias de cargas intermoleculares, las otras contribuciones, en muchos casos, son ignoradas. En la agregación de moléculas de asfaltenos y resinas los cambios entrópicos pueden tener contribuciones significativas y en algunos casos son factores determinantes, como los encontrados en la adsorción de muchas drogas, polímeros y macromoléculas. Consecuentemente se deben hacer al menos estimados de las contribuciones entrópicas en cualquier análisis de la formación y estabilidad de agregados de asfaltenos y resinas. Las interacciones *van der Waals* siempre están presentes en la materia, así que deben ser tomadas en cuenta para los casos en que los puentes de H y las transferencias de carga sean factores importantes en la formación y estabilidad de los agregados.

Los asfaltenos y las resinas tienen formas tridimensionales complejas y los procesos de reconocimiento molecular que conducen a la formación de agregados dependen del acomodamiento de

las resinas con los sitios de absorción de los asfaltenos. Si la forma tridimensional de la resina no encaja con algunos de los sitios de adsorción, entonces, el agregado no tendrá un tiempo de vida medio significativo y consecuentemente la resina no ayudará a su solubilización.

Strausz O. Murgich J. y Peng P, 2002 [14], determinaron con las gráficas de entalpía de absorción de nueve resinas mas tolueno y n-octano en nueve diferentes sitios de absorción que están disponibles en el asfalteno de Athabasca (sitios escogidos porque contienen principalmente partes aromáticas), sitios más bien planos y que favorecen la interacción entre átomos de regiones similares de otras moléculas (como las resinas). Las regiones saturadas están formando puentes entre las partes aromáticas y atraen también a las resinas y a las moléculas del solvente pero con menor intensidad que la parte aromática. Estas regiones son curvas y por lo tanto desfavorecen esta interacción. Su baja entalpía de adsorción no compite con la agitación térmica y el agregado tiene muy corto tiempo de vida.

La adsorción de moléculas grandes por parte del asfalteno se favorece por el incremento de la entropía generado por la desolvatación parcial. El número de moléculas de solvente desplazadas por las resinas es mayor que para el tolueno y el n-octano favoreciendo así el proceso de adsorción.

En general se encontró, desde el punto de vista de la entalpía, que la adsorción de la mayoría de las resinas es más favorable que la de los solventes escogidos. Las contribuciones entálpicas favorecen la formación de agregados con las resinas más bien que la solvatación con otros componentes del crudo.

Las interacciones favorables mostraron que el principal aporte es debido a las fuerzas de *van der Waals*, con una contribución de las interacciones de Coulomb del 10 % de la energía total. Lo anterior contradice afirmaciones anteriores en las cuales se decía que son las interacciones polares las que más aportan a la formación de agregados de asfaltenos y resinas. Los puentes de hidrógeno también contribuyen, pero, no debe haber impedimentos estéricos que limiten el acercamiento de la resina y el grupo aceptante. Además, el puente de H es débil y contribuye poco al cambio de la entalpía.

En general, el reconocimiento molecular es un proceso dinámico basado en las diferentes interacciones y no solamente en la acción pasiva de “cerradura – llave”. Si las moléculas de asfaltenos y resinas tienen suficiente flexibilidad, es posible una reorganización conformacional o ajuste inducido y se forma un agregado, aún si existen pequeñas discrepancias entre la llave y la cerradura. Esta flexibilidad junto con la existencia de surcos, cavidades internas y canales sugiere que pueden ser atrapadas dentro de la macromolécula pequeñas moléculas con el tamaño y forma correctos (como metano). Algunas n-parafinas podrían entrar en estos canales y enredarse por dentro del asfalteno.

3. ANÁLISIS CIENCIOMÉTRICO.

Se presenta a continuación un análisis de la productividad intelectual a nivel mundial relacionada con el tema de asfaltenos. Se utilizó la base de datos de SciFinder cuyas publicaciones están reportadas desde 1840 hasta la fecha. Las principales bases de datos son la CAPLUS 4576 y MEDLINE 6.

Fecha realización: 16-17 de abril de 2008

PERIODO: 1840-2008 En este periodo de tiempo se reportaron 12393 referencias que contienen el concepto "*asphaltenes*".

PERIODO: 1995-2008.

Una búsqueda más profunda se centró en el periodo de 1995-2008, en el cual se reportan 4582 referencias con el concepto "*asphaltenes*". En la Figura 4 se discriminan estos datos por tipo de documento, del cual se destaca que las publicaciones en Journals son el principal medio de divulgación.

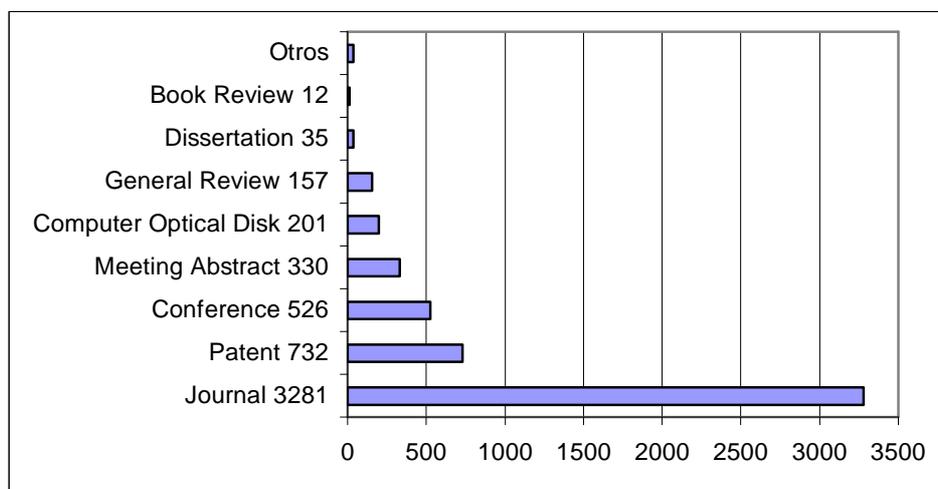


Figura 4. Número de referencias sobre "asphaltenes" por Tipo de documento (Periodo 1995-2008).

Se filtró la información anterior clasificando las referencias por índice de términos (*Index Term*) el término *asphaltenes* es el más utilizado (Tabla 2).

Seleccionando solamente *asphaltenes / journal name = 763*. En la Figura 5 se reporta que de las 4582 referencias encontradas, éstas son publicadas en 763 diferentes maneras de divulgación. De ellas, las revistas, se concluye que *Energy&Fuels*, *Petroleum Science and Technology* y *Fuel* son las que mayor divulgación tienen en el tema de asfaltenos.

Tabla 2. Principales Index term de interés para asphaltenes (total: 2656)

| Índice de términos | No. referencias |
|---|-----------------|
| Asphaltenes | 3011 |
| Petroleum refining residues | 707 |
| Petroleum refining | 633 |
| Petroleum recovery | 564 |
| References not containing information for this analysis | 532 |
| Petroleum resins | 457 |
| Petroleum, processes | 389 |
| Petroleum, properties | 290 |
| Bitumens | 282 |
| Petroleum products | 269 |

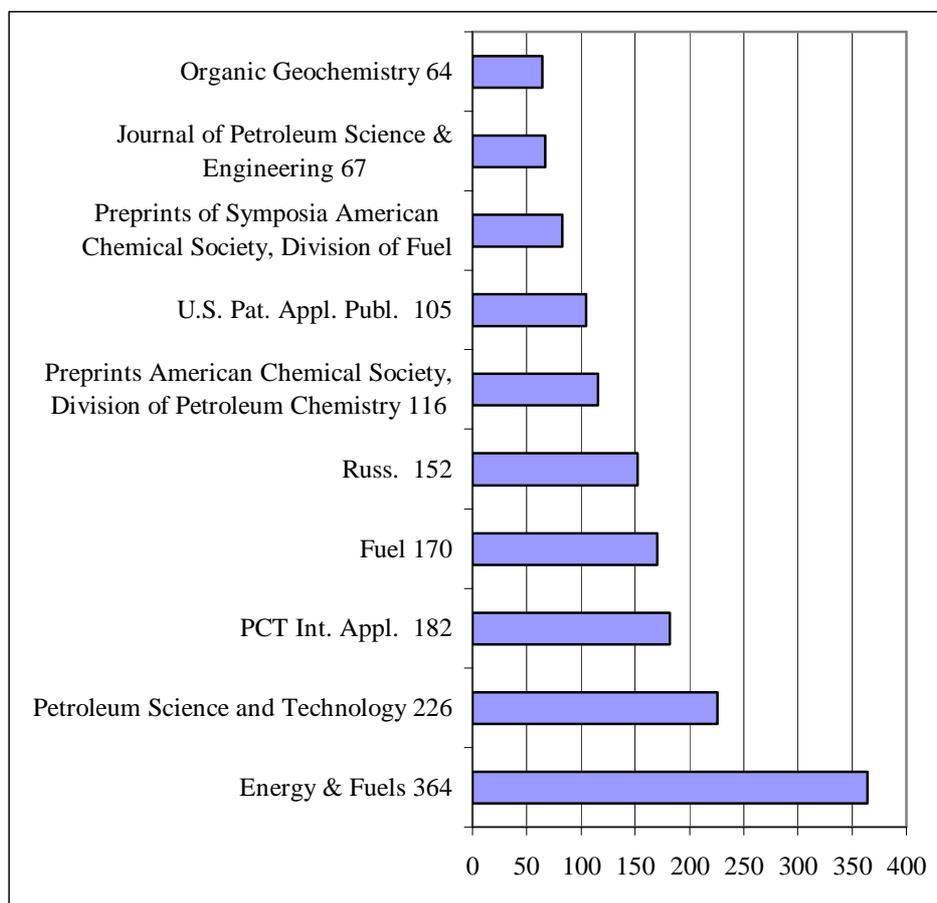


Figura 5. Número de referencias. asphaltenes/journal name (periodo 1995-2008)

En el periodo 1995-2008, el año de mayor número de publicaciones ha sido el 2004 (444) seguido muy de cerca del 2007 (441) y el de menor 1995 (asphaltenes / publication year, periodo 1995-2008- Figura 6).

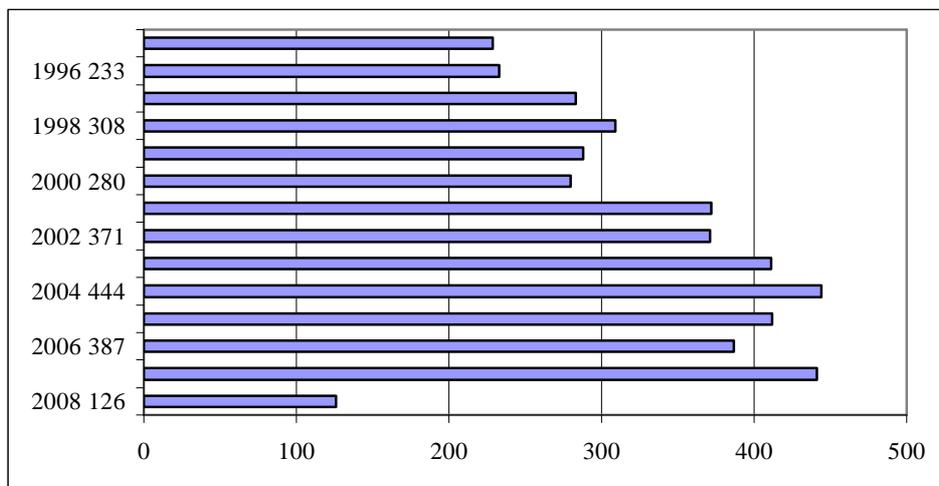


Figura 6. Publicaciones por año. asphaltenes/publication year (period 1995-2008)

Las 2054 instituciones (y países) que han publicado sobre el tema de asphaltenes en el periodo 1995-2008, las de mayor número de publicaciones se reportan en la Figura 7. Se destaca de él las instituciones en China, Canadá, México y Estados Unidos. Hoy día Canadá cuenta con el asfalto no más estudiado hasta ahora: los de las arenas bituminosas de Atabasca, cuyas reservas son las mayores del mundo, con un estimado de 400 000 millones de barriles [73]

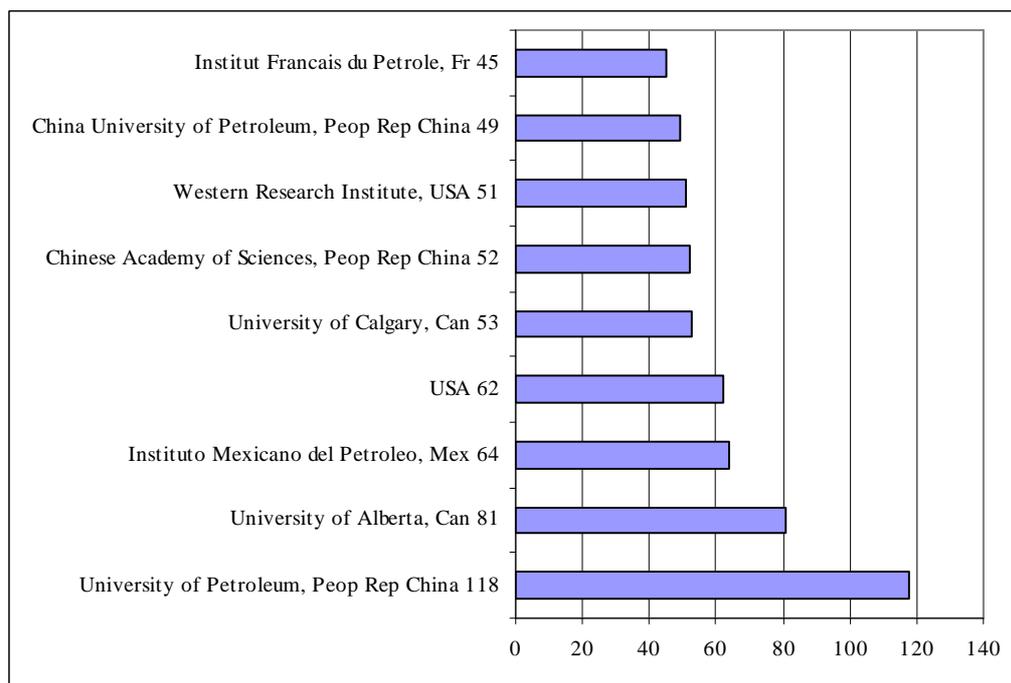


Figura 7. Publicaciones por institución. asphaltenes/company (periodo 1995-2008)

En el periodo 1995-2008 se han reportado 8812 autores diferentes. Los principales autores en el área de asphaltenes no siempre se destacan por la calidad de sus trabajos, ni lo cuestionado de ellos,

sino por la cantidad de publicaciones. Entre ellos tenemos: Que Guohe (73), Mullins Oliver (61), Takanohashi T. (48), Liang Wenjie (44), Tanaka R. (43), Sato Shinya (42), Sheu E. (39), Wang Z. (38), Liu Chenguang (34), Acevedo Sócrates (31), Wellington S. (31), Yarranton H. (29), Masliyah J (28), Carbognani L. (27)

Otras posibilidades de búsqueda de producción científica se reportan en la Tabla 3. Combinaciones del concepto asphaltenes con otras de interés para la presente investigación y otros conceptos como residuos de vacío y la oxidación catalizada con iones rutenio (RICO).

Tabla 3. Diferentes entradas con el concepto asphaltenes (periodo 1995-2008)

| Entrada | No. referencias |
|--|------------------------|
| "asphaltenes and structure" | 60 |
| "asphaltenes" and "chemical structure". | 163 |
| "vacuum residues" | 440 |
| "asphaltenes" and "RICO". | 20 |
| "structural characterization asphaltenes". | 88 |

En resumen, se puede decir que hay una tendencia creciente en la producción científica sobre asphaltenos y que el principal medio de divulgación sigue siendo las revistas, de ellas las principales son *Energy & Fuels*, *Petroleum Science and Technology* y *Fuel*. También, el tema de asphaltenos está presente en variadas posibilidades de estudio o aplicación, ya sea por sí solos, o por su presencia o efectos en la refinación del petróleo, la explotación del petróleo, en el análisis físico – químico, su agregación o mezcla con resinas y otras familias como parafinas y aromáticos, sus efectos sobre la viscosidad y otras propiedades más. Las instituciones con mayor divulgación de sus resultados y sus autores están localizados principalmente en Canadá, China, Estados Unidos y México.

4. METODOLOGÍA.

4.1 CRUDOS COLOMBIANOS Y PREDICCIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS Y RENDIMIENTOS DE SUS FRACCIONES.

4.1.1 Selección de crudos y obtención de sus fracciones.

Se seleccionaron seis crudos colombianos con un amplio rango de composición química y molecular: parafínicos, nafténico, intermedio (crudo mezcla) y aromático pesado. El crudo mezcla representa una carga real de la refinería de Barrancabermeja. En la Tabla 4 se reportan sus índices de correlación y °API. Estos rangos cubren desde el más liviano (crudo 1) hasta el aromático pesado (crudo 6). Para la obtención de las fracciones de cada uno de los crudos se utilizó destilación atmosférica que fue realizada en una unidad de 50 L (ASTM D-2892) y la destilación al vacío en una de 20 L (ASTM D-5236). Los resultados de las fracciones obtenidas a presión atmosférica y al vacío se reportan en la Tabla 11. En la Tabla 12 se reportan los cortes estándar o fracciones típicas obtenidos a partir de la curva de destilación simulada (SimDis) y en la Figura 13 se muestra la curva del crudo 2 como ejemplo.

Tabla 4. Propiedades de los crudos seleccionados.

| Crudo | IC* | °API | Tipo de crudo |
|--------------|-------|------|-----------------------|
| Crudo 1 | 17.93 | 45.1 | Parafínico liviano |
| Crudo 2 | 19.60 | 43.0 | Parafínico |
| Crudo 3 | 32.26 | 29.0 | Parafínico intermedio |
| Crudo 4 | 44.00 | 23.8 | Nafténico |
| Crudo mezcla | 48.13 | 22.7 | Nafténico intermedio |
| Crudo 6 | 72.18 | 12.3 | Aromático pesado |

*IC Índice de correlación = $(48640/T50\%)+ 473.7\rho - 456.8$, donde ρ la gravedad específica a 15°C y T50% es la temperature del 50% de la curva de destilación [74,33]

4.1.2 Caracterización físico – química y espectroscópica.

La caracterización físico-química de los crudos y sus cortes fueron realizados en ECOPEPETROL S.A – Instituto Colombiano del Petróleo. Todas las mediciones fueron realizadas de acuerdo a los métodos ASTM para cada caso específico (Tabla 5). Los resultados se reportan en la Tabla 13.

- Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN-¹H de los crudos fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker ACP de 300 MHz. Se prepararon soluciones de CDCl₃ del 5% w y se utilizó TMS como referencia para

asignación de la escala. Se utilizaron pulsos de 30° (Bruker, zg30 pulse sequence, 9.6 μ s). Los tiempos entre pulsos fueron de 1, 2, 4, 6 y 10 s. Se compararon las áreas de integración obtenidas a 10 s con las demás obtenidas a diferentes tiempos entre pulsos. Con excepción de 1 s, todas las áreas fueron iguales dentro del error experimental. Se escogió el tiempo entre pulsos de cuatro segundos (*Sweep width*: 3937.0, *Dwell Time*: 254 μ sec, *Offset Frequency*: 1814.8, *Number of points*: 16384, *Line Broadening*: 0.1Hz) y 16 barridas para archivar los espectros. La fase y la línea base de los espectros fueron ajustadas manualmente. Cada espectro fue dividido en doce regiones de integración (ver Tabla 6) que fueron normalizadas para las diferentes muestras. Para lograr mayor precisión, las áreas finalmente utilizadas fueron el promedio de seis integraciones de cada una de ellas y solamente se escogieron cuando la desviación estándar de cada área fue menor del 1%. El tiempo requerido desde la preparación hasta la integración fue en promedio de 60 minutos.

Tabla 5. Propiedades físico-químicas y métodos de caracterización.

| PROPIEDAD | MÉTODO |
|--|--|
| Densidad y Gravedad API | ASTM D-5002 |
| Viscosidad Dinámica y Cinemática | ICP- PTE.27.006 y ASTM D 445 |
| Destilación Simulada | ASTM D 2887 y SIMDIS HT |
| Fracciones SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos | Ver punto 4.1.6 |
| Contenido de Insolubles en n-C ₇ y n-C ₅ | UOP 614 y ASTM D 4055 |
| Contenido de Ceras | UOP 46-85 |
| Contenido de Azufre, Nitrógeno y Metales | ASTM D 4294, ASTM 3228-96, ASTM D 5863 y ASTM 5184 |
| Residuo de Carbón Conradson | ASTM D 4294 |

4.1.3 Modelos de predicción de propiedades físico-químicas.

Se utilizó regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). El procedimiento incluyó dos pasos: un entrenamiento o calibración, y el segundo, unas corridas de predicción. La respuesta del espectro x (las doce áreas del espectro de RMN-¹H) y una propiedad q (°API, % naftas, etc.) para cada una de las muestras. Los vectores x fueron las filas de la matriz X y la lista de propiedades (valores de q) como vectores columna. Durante el entrenamiento, para las regresiones PLS, se fue utilizando un número incremental de factores o componentes Cis para los diferentes modelos de predicción obtenidos (Tabla 15). El propósito del entrenamiento es obtener una relación cuantitativa entre la respuesta X (el espectro de RMN-¹H) y la propiedad de la muestra q . Una vez lograda, se usa para la predicción de esa propiedad en una nueva muestra usando su espectro de RMN-¹H. El mejor modelo se escogió comparando entre la exactitud de la predicción y el número de factores PLS empleados en el cálculo [75,76]. Para la correlación entre las propiedades físico – químicas y el espectro RMN-¹H se utilizó el método PLS univariado; para los cortes se utilizó el multivariado.

Tabla 6. Tipos de hidrógenos y áreas de integración.

| (ppm) | Término | Tipo de hidrógeno |
|---------|---------|---|
| 0.5-1.0 | H12 | γ -CH ₃ , algunos CH nafténicos and CH ₂ |
| 1.0-1.7 | H11 | β CH ₂ , y algunos β -CH. |
| 1.7-1.9 | H10 | CH, CH ₂ en posiciones β . |
| 1.9-2.1 | H9 | α -CH ₃ en olefinas |
| 2.1-2.4 | H8 | α -CH ₃ en carbonos aromáticos. |
| 2.4-3.5 | H7 | α -CH, CH ₂ en carbonos aromáticos |
| 3.5-4.5 | H6 | CH ₂ puentes |
| 4.5-6.0 | H5 | Olefinas |
| 6.0-7.2 | H4 | Mono-aromaticos |
| 7.2-8.3 | H3 | Di-aromaticos y algunos tri- y tetra-aromaticos |
| 8.3-8.9 | H2 | Algunos tri y tetra-aromaticos |
| 8.9-9.3 | H1 | Algunos tetra-aromaticos |

α , β , γ - con respecto a un carbono aromático.

Se encontró que el uso de cinco factores para predicción de propiedades físico – químicas y rendimientos de productos y de tres factores para la curva SimDis dió la mejor predicción, pero, el $R^2 > 0.99$ condujo a pensar que un sobreajuste podría estar presentándose (Tabla 15). Para evitar este problema se utilizó el método del estadístico $F(h)$, Ec. 6, [77] y para seleccionar el modelo óptimo de predicción de cada propiedad se calculó el PRESS (*predicted residual sum of squares*) para los modelos de validación cruzada con varios números de factores h . El modelo con el mínimo PRESS se usó como referencia y el número de factores asociado con él se designó como h^* . Todos los modelos con $h < h^*$ fueron comparados con el de referencia. El modelo con el menor h factores, tal que su PRESS no fuera mayor que el del modelo con h^* factores fue el escogido finalmente.

La selección inició con el cálculo de:

$$F(h) = \frac{PRESS(\text{modelo con } h \text{ factores})}{PRESS(\text{modelo con } h^* \text{ factores})} \quad \text{Ec. 6}$$

para $h = 1, 2, \dots, h^*$. El siguiente paso fue escoger el número óptimo de factores (el de menor h) tal que $F(h) < F_{\alpha; m, m}$, donde $F_{\alpha; m, m}$ es el percentil $(1-\alpha)$ de la curva de distribución F de Snedecor con m y m grados de libertad. (m : número de muestras de calibración). En este caso se utilizó un $\alpha=0.25$, que es un valor justo entre un sobre y un sub-ajuste.

Como método de validación de los modelos escogidos se aplicó el de validación cruzada (*Leave-one-out cross validation*, CV). A cada uno de los modelos le fue aplicado LOO (*leave one out*), $CV-q^2$ y el factor F . El modelo escogido finalmente debió cumplir con el criterio del factor F , mostrar el mayor R^2 y su valor $CV-q^2$ ser lo más cercano posible a uno.

En el ANEXO 1 se explica con mayor detalle el procedimiento para la obtención del modelo de predicción del porcentaje de naftas a partir del espectro de RMN-¹H de los crudos. Para los demás cortes y para las propiedades físico-químicas se utilizó la misma metodología. Los modelos de predicción para los cortes se reportan de la Ec. 7 a la Ec. 11, para las propiedades físico – químicas de la Ec. 11 a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y para el SimDis de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

FONDOS DE VACÍO Y PROCESO DEMEX (DESMETALIZADO)

Los fondos de vacío de los crudos típicos se obtuvieron en la unidad de destilación de alto vacío de 10 L, según la norma ASTM 5236 en donde se alcanza un vacío de 0.1 mm de Hg. Aunque se definió 550°C como el punto final para terminar la destilación al vacío en el caso del crudo 6 este punto de ebullición no se alcanzó y se debió parar antes la destilación. Se obtuvo la curva de destilación simulada de alta temperatura de los fondos de vacío y los resultados se reportan en la Tabla 18

4.1.4 Caracterización físico – química.

Las metodologías que se utilizaron para determinar las propiedades físico – químicas de los tres fondos de vacío y sus resultados se presentan en la Tabla 17.

4.1.5 Caracterización molecular.

- Resonancia Magnética Nuclear.

Se utilizó la misma metodología de preparación de muestras como en el punto 4.1.2. Para las muestras para carbono-13 se prepararon entre 20-30% m en CDCl₃ – Cr(acac)₃ al 0,1 M.

Las áreas o regiones espectrales que se integraron en los espectros de RMN-¹H se presentan en la Tabla 6 y las áreas a integrar en los espectros de RMN-¹³C, en la Tabla 7. Cada espectro se integró mínimo seis veces y se utilizó el promedio para generar la información molecular correspondiente.

4.1.6 Obtención de los componentes de SARA (saturados-aromáticos-resinas-asfaltenos) de los fondos de vacío.

Para la obtención de los componentes SARA se utilizó la norma ASTM D-2007, la cual se modificó en los siguientes aspectos debido a la naturaleza de los fondos de vacío:

- Se cambió la relación solvente/carga de 40/1 a 20/1.
- Se utilizó la extracción Soxhlet para obtener la fracción de asfaltenos libre de maltenos y resinas.
- Se utilizó el reflujo de la columna de gel de sílice con tolueno-acetona para terminar de desorber los aromáticos retenidos (aromáticos II).
- Se utilizó el sistema de reflujo para desorber los dos tipos de resinas y minimizar el consumo de solvente.

La norma obtiene un tipo de resinas, con solvente tolueno-acetona. La modificación del método permite obtener dos tipos de resinas, una de las cuales se extrae desorbiendo en reflujo de la columna diclorometano y el otro tipo de resina se extrae con la mezcla tolueno-acetona (Figura 9).

En la Figura 8 se muestra el esquema seguido para la obtención de las fracciones de asfaltenos y maltenos, y en la Figura 9 se muestra el esquema del fraccionamiento de los maltenos. Los resultados del fraccionamiento tipo SARA se reportan en la Tabla 19 y la Tabla 20.

Tabla 7. Regiones espectrales RMN-¹³C y tipos de carbonos.

| ppm | Término | Tipo de carbonos |
|---------------|----------------|---|
| 178.0 – 160.0 | C ₁ | Carbono carbonílico Carbonos aromáticos no protonados, saturados Carbono alfa a un átomo de oxígeno, tipo benzo y dibenzofurano Carbono alfa un átomo de azufre o nitrógeno, tipo benzo y dibenzotiofeno y benzopiridina |
| 160.0 – 129.0 | C ₂ | Carbonos aromáticos unidos a un grupo metilo y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos |
| 129.2 – 110.0 | C ₃ | Carbonos aromáticos protonados, carbonos alquénicos tipo C=C en anillo benzonafténicos y cadenas alquílicas |
| 110.0-85 | C ₄ | Carbonos puente de tres anillos aromáticos |
| 60.0 – 78.0 | C ₅ | Carbono alfa a un grupo hidroxilo |
| 60.0 – 50.0 | C ₆ | Carbonos parafínicos terciarios, (CH) y cuaternarios |
| 50.0 – 21.5 | C ₇ | Carbonos nafténicos y parafínicos del tipo CH ₂ y CH |
| 21.5 - 18.5 | C ₈ | Carbonos metílicos alfa a un anillo aromático |
| 18.5 – 3.0 | C ₉ | Carbono tipo CH ₃ |

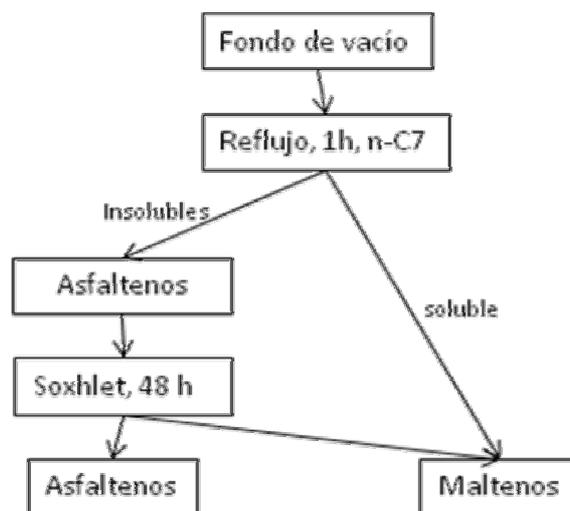


Figura 8. Diagrama de la separación de las fracciones de Asfaltenos y Maltenos

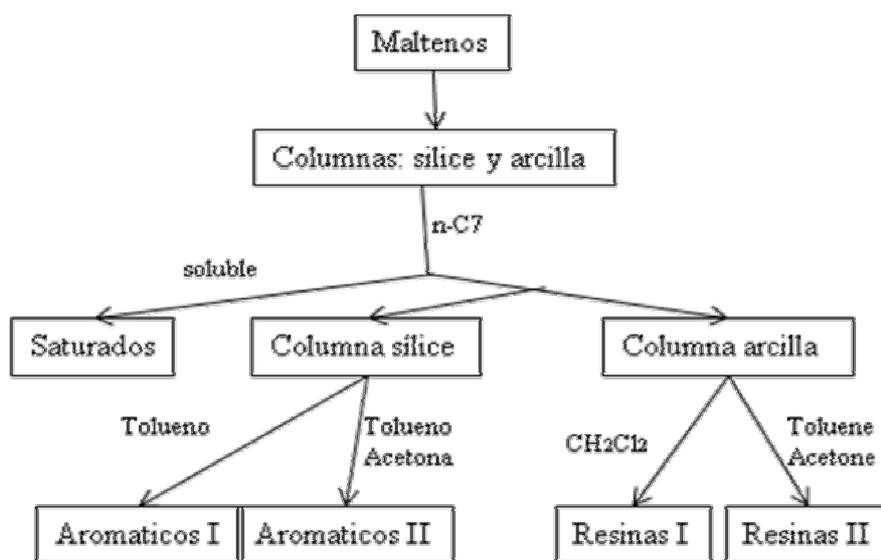


Figura 9. Diagrama del fraccionamiento de los maltenos

4.1.7 Modelos de predicción SARA, propiedades físico – químicas y curva SimDis para los fondos de vacío por RMN-¹H.

Los modelos de predicción de los componentes SARA de los fondos de vacío de crudos colombianos se generaron a partir de las áreas de integración del espectro de RMN-¹H (Tabla 5) utilizando para su correlación métodos quimiométricos por MLR y PLS (ver metodología en 4.1.3).

Los resultados de RMN-¹H se reportan en la Tabla 22, los modelos de predicción por MLR para la composición SARA y sus estadísticos se resumen en la Tabla 23. (Ec. 28 a Ec. 31).

Por PLS se obtuvieron tanto los modelos para la predicción de la composición SARA (Tabla 24 a Tabla 26) como para las diferentes propiedades físico-químicas y el inicio de la curva SimDis (IBP), Ec. 36 a Ec. 43 y sus respectivos R² y CV-q² (Tabla 27).

4.1.8 Predicción del rendimiento del proceso de desasfaltado.

El objetivo de este punto fue poder generar un modelo de predicción del rendimiento del proceso DEMEX (desasfaltado) a partir de la composición de la carga (fondos de vacío). Otra posibilidad que se exploró fue la búsqueda de las mejores condiciones del desasfaltado teniendo en cuenta que a la refinería llega carga que es de composición variable y que a DEMEX llega todo lo que no se puede destilar en las otras unidades, entonces, su composición varía casi a diario. También se trabajó en la búsqueda de un modelo en el cual se integrara en las variables independientes la composición de la carga (por RMN-¹H) y las condiciones de desparafinado (relación solvente:carga y temperatura de rectificación); no se modificó la composición del solvente apiasol por lo cual no se incluyó como variable.

- Proceso Demex en planta piloto.

El desasfaltado se realizó con base en el estudio de desasfaltado, realizado por Ecopetrol ICP [78] que utiliza apiasol como solvente. Un esquema de dicho proceso se muestra en la Figura 10, cuyo tanque de carga tiene una capacidad de 1L.

- Modelo de predicción del rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo condiciones diferentes de proceso.

Se realizó el desasfaltado de las cargas mostradas en la Tabla 8. Se tomaron los espectros de RMN de protones y carbono-13 de ellas. Los nueve primeros experimentos se realizaron con la misma carga pero bajo diferentes condiciones de solvente/carga (S/C) y tres temperaturas. Los experimentos 10-23 se realizaron con carga diferentes.

El modelo de predicción del rendimiento del proceso (%DMO, en peso) se realizó por MLR y PLS. En ambos casos, se utilizó como método de validación la Validación Cruzada (CV).

En MLR se utilizaron como variables independientes las áreas de RMN-¹H (Tabla 6) mas la relación solvente/carga (S/C) y la temperatura de rectificación (Trect). Como variable dependiente se usó el %DMO (Tabla 28). El mejor modelo obtenido se muestra en la Ec. 44 y sus estadísticos en la Tabla 29.

En PLS se utilizaron como variables predictoras las áreas de RMN-¹H, la relación S/C y la Trect. Se utilizó la misma metodología mostrada en el ANEXO 1. Los factores Cis obtenidos se muestran el ANEXO 2 y el mejor modelo y sus estadísticos se reportan en la Ec. 45 y la Tabla 29, respectivamente.

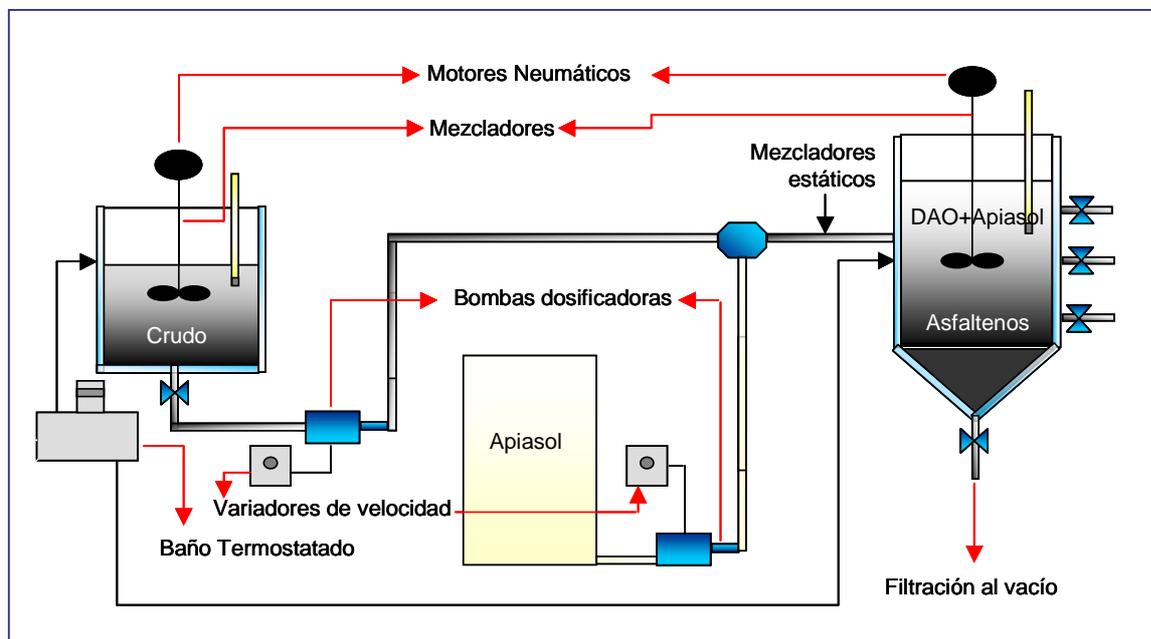


Figura 10. Planta desasfaltar a escala piloto.

Tabla 8. Fondos de vacío desasfaltados bajo diferentes condiciones de proceso.

| Exp. No. | carga a DEMEX | S/C | Trect. [°C] | Exp. No. | carga a DEMEX | S/C | Trect. [°C] |
|----------|---------------|-----|-------------|----------|---------------|-----|-------------|
| 1 | 382H | 5 | 100 | 13 | 384H | 6.5 | 115 |
| 2 | 382H | 6.5 | 100 | 14 | 397H | 6.5 | 115 |
| 3 | 382H | 8.5 | 100 | 15 | 363H | 6.5 | 115 |
| 4 | 382H | 5 | 115 | 16 | 396H | 6.5 | 115 |
| 5 | 382H | 6.5 | 115 | 17 | 398H | 6.5 | 115 |
| 6 | 382H | 8.5 | 115 | 18 | 276H | 6.5 | 115 |
| 7 | 382H | 5 | 120 | 19 | 277H | 6.5 | 115 |
| 8 | 382H | 6.5 | 120 | 20 | 278H | 6.5 | 115 |
| 9 | 328H | 8.5 | 120 | 21 | 280H | 6.5 | 115 |
| 10 | 375H | 5 | 115 | 22 | 285H | 6.5 | 115 |
| 11 | 375H | 6.5 | 115 | 23 | 287H | 6.5 | 115 |
| 12 | 375H | 8.5 | 115 | | | | |

S/C: relación solvente:carga

Trect. : temperatura de rectificación

- Modelo predicción rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo las mismas condiciones de proceso.

Para este modelo se tomaron los catorce fondos de vacío de diferente composición o diferentes crudos mezcla de refinería (Tabla 8) que se sometieron a desmetalizado bajo las siguientes condiciones:

Temperatura extracción: 90 °C

Temperatura rectificación: 115°C

Relación solvente/carga: 6,5

Presión: 340 psi

Solvente (apiasol) : composición ver Tabla 9.

Tabla 9. Composición porcentual (%m) del apiasol

| C₃ | i-C₄ | n-C₄ | Olefinas | C₅₊ | IS |
|----------------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------------|-----------|
| 4.42 | 22.82 | 68.47 | 0.86 | 3.24 | 2.51 |

Se tomó el espectro de RMN tanto de protones como de carbono-13 a cada uno de los fondos de vacío y a sus respectivos productos DMO y fondo demex. Se utilizó regresión lineal múltiple para generar un modelo de predicción del rendimiento del proceso Demex utilizando como variables independientes las áreas de RMN y como variable dependiente el %w de DMO y/o %w Fondo Demex (Tabla 30). Los mejores modelos obtenidos, tanto por MLR como por PLS, se reportan en la Ec. 46 y la Ec. 47, respectivamente. Los criterios estadísticos se reportan en la Tabla 31.

4.2FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA Y OXIDACIÓN CON IONES RUTENIO (RICO) DE LAS SUBFRACCIONES RESPECTIVAS.

El objetivo principal de este punto fue fraccionar los asfaltenos de un crudo, el Castilla, por ser el crudo con el mayor contenido de ellos y es el de mayores reservas en Colombia. Se fraccionó bajo las mismas condiciones del proceso DEMEX porque es la única unidad de refinación de ECOPETROL S.A. que puede procesar fracciones tipo fondos de vacío. Como los asfaltenos son la fracción que mayores problemas genera, se separaron del crudo y se fraccionaron para disminuir su complejidad estructural.

Se determinó el umbral u “onset” de precipitación y la cantidad de ellos que precipitaba bajo determinadas condiciones de disolvente, precipitante, temperatura y presión. Posteriormente, se realizó una precipitación fraccionada bajo las condiciones de temperatura y presión del proceso DEMEX. Las fracciones de asfaltenos fueron oxidadas utilizando como catalizador el ión rutenio (RICO) para tener mayores detalles estructurales de la parte alifática que está unida a los carbonos aromáticos de los asfaltenos. Éstas fueron derivatizadas a ésteres que fueron analizados por GC-MS.

4.2.1 Obtención asfaltenos crudo Castilla.

Para obtener los asfaltenos, fracciones principales de ésta investigación, se utilizó el esquema analítico de la Figura 11. A continuación se describen los procesos, las condiciones de operación y los procedimientos utilizados.

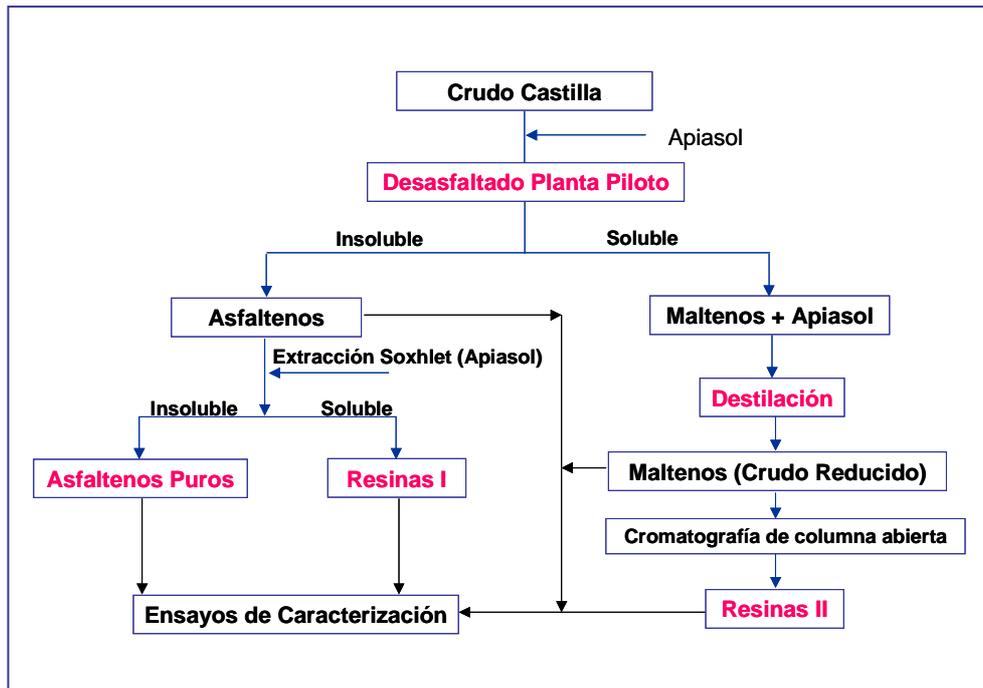


Figura 11. Esquema para la obtención de Resinas y Asfaltenos [79].

4.2.2 Diseño experimental para el umbral de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla con n-heptano y predicción de asfaltenos precipitados.

Se disolvieron 2 g de los asfaltenos del crudo Castilla en 25 ml de tolueno (Merck, EM SCIENCE, GR, ACS) o diclorometano (Riedel-de-Haën) y se adicionaron al microrreactor NIR (ver Figura 12). Para cada experimento se fijaron las condiciones de temperatura y presión como se reporta en la Tabla 10. Una vez se estabilizaron los valores requeridos de ellas se empezó a adicionar el n-heptano (Mallinckrodt, UltimAR) a un flujo de 0,2 ml/min. El equipo NIR se trabajó a una longitud de onda de 1074 ± 5 nm y un ancho de rendija de 24 ± 5 nm. En el punto inicial se consideró el 100 % de transmitancia. Una vez alcanzado el “onset” de precipitación se continuó adicionando n-heptano hasta que la transmitancia fue constante. Los asfaltenos precipitados fueron filtrados (Millipore, 0,45 μ m y 47 mm de diámetro) y recogidos para análisis posteriores.

En la Tabla 32, se reporta la matriz de diseño con los niveles de las variables independientes para cada experimento y sus respectivas respuestas: ml de n-heptano adicionados para alcanzar el onset y porcentaje de asfaltenos precipitados.

Tabla 10. Variables y niveles de trabajo umbral y precipitación asfaltenos

| Variable | NIVEL | | |
|--------------|---------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | -1 | 0 | 1 |
| temp (°C) | 60 | 75 | 90 |
| presión(psi) | 165 | 252,5 | 340 |
| solvente | tolueno | Tol:CH ₂ Cl ₂ | CH ₂ Cl ₂ |

Con el programa de estadística *Statgraphics 4.0* [80], en el modo Diseño Experimentos, se obtuvieron los resultados y polinomios de predicción de los mL de n-heptano necesarios para alcanzar el umbral de la precipitación de los asfaltenos, ver Ec. 48 y Ec. 49 . Se presentan los resultados de los dos mejores modelos obtenidos en la Tabla 33.

En la Tabla 32 se reportan los resultados del diseño experimental para la determinación del porcentaje de asfaltenos precipitados bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y solvente y con el programa de estadística *Statgraphics 4.0*, en el modo de Regresión Lineal Múltiple, se obtuvieron los polinomios de predicción del porcentaje de asfaltenos precipitados. El mejor de ellos se reporta en la Tabla 34 (Ec. 53).

4.2.3 Precipitación fraccionada de los asfaltenos del crudo castilla.

- Ensayos preliminares.

A un balón fondo redondo de 500 ml se adicionaron 4 g de asfaltenos del crudo Castilla disueltos en 50 ml de tolueno (8%w/v). La solución se calentó a reflujo a 90 °C y se adicionó gota a gota n-heptano hasta completar el onset del experimento No. 5 (Tabla 32) más el 10 % de dicho volumen, es decir 63,4 ml en total. La solución se filtró en caliente (Millipore, 0,45 µm y 47 mm de diámetro) y se retornó nuevamente al balón. Los asfaltenos precipitados se secaron a temperatura ambiente en un desecador. Al filtrado se adicionó nuevamente la misma cantidad de n-heptano y se filtró en caliente. La operación se repitió hasta completar cinco filtraciones con sus respectivos precipitados (TOL1, TOL2, ...TOL5) y sus resultados se reportan en la Tabla 37.

- Precipitación fraccionada en el microrreactor NIR.

2 g de asfaltenos del crudo Castilla disueltos en 25 ml de tolueno (o diclorometano) fueron adicionados al microrreactor NIR (Figura 12). La presión de trabajo fue 340 psi, la temperatura 90°C y el solvente tolueno ya que estas son las condiciones de trabajo del proceso DEMEX en la refinera en Barrancabermeja. Se adicionaron 59,45 ml de n-heptano a 0,2 mL/min y se procedió a filtrar (Millipore con membrana 0,45 µm) manteniendo la temperatura y la presión; la muestra se etiquetó como TOLNIR1(y DCLNIR1 para el disuelto en diclorometano). El filtrado fue recogido en un *freepiston* a las mismas condiciones de presión y temperatura. Se procedió a remover los asfaltenos precipitados que no pasaron por el filtro y fueron retenidos dentro del microrreactor NIR disolviéndolos en tolueno y agitando el microrreactor por 15 min. El solvente se retiró por evaporación; los asfaltenos recuperados fueron etiquetados como TOLNIR1b.

La solución del freepiston fue adicionada nuevamente al microreactor NIR y se continuó la titulación hasta completar un total de 179,12 mL de n-heptano. Se filtraron los asfaltenos (TOL-NIR2) y se recuperaron los no filtrados (TOLNIR2b). Los asfaltenos no precipitados y presentes en la solución pasada por el filtro fueron recuperados evaporando el solvente (TOLNIR3). Los resultados de esta precipitación fraccionada se reportan en la Tabla 38, TOLNIR1-3 para los asfaltenos disueltos inicialmente en tolueno y DCLNIR1-3 para los disueltos en diclorometano.

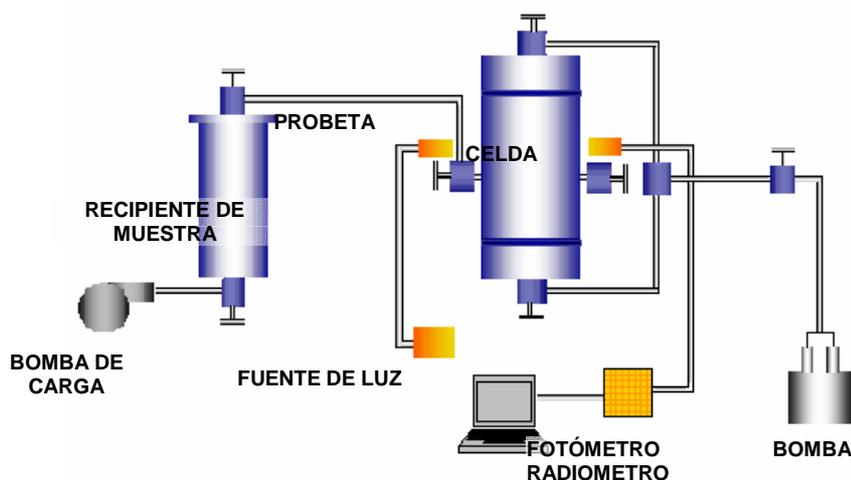


Figura 12. Esquema del micro-reactor *Near Infrared*

4.2.4 Caracterización físico-química y espectroscópica.

Se analizaron todas las muestras obtenidas en los puntos 4.2.2 y 4.2.3 por análisis elemental (C, H y N), RMN, IR, VPO.

- Análisis Elemental.

Para cada muestra se pesó entre 1,6 y 2,3 mg en una microbalanza Perkin Elmer AD6 y se realizó la combustión y reducción en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 Series II. Mínimo se realizó por triplicado en la mayoría de los casos y mínimo por duplicado de cada muestra. En las Tabla 35 a Tabla 38 se reportan los resultados promedio.

- Espectroscopia Infrarroja.

Para la toma de espectros infrarrojo se prepararon pastillas de KBr con cada muestra. Se utilizó un equipo Bruker, modelo Tensor 27, con FT.

- Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

Las muestras para RMN se prepararon como en el punto 4.1.5.

4.2.5 Oxidación con iones rutenio (RICO)

Los asfaltenos del crudo Castilla y sus fracciones (TOLNIR1, TOLNIR2, TOLNIR3, DCLNIR1, DCLNIR2 y DCLNIR3) fueron oxidadas utilizando como catalizador el ión rutenio utilizando la siguiente metodología:

En un balón de fondo redondo de 50 mL, se pesaron 100 mg de asfaltenos, más 1,2 g de NaIO_4 , 10 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se adicionaron 6 mL de diclorometano, 6 mL de CH_3CN y 10 mL de agua. El balón se conectó a un sistema de reflujo. La muestra se agitó magnéticamente durante 24 horas a temperatura ambiente. La reacción se detuvo mediante la adición, gota a gota, de una solución de NaOH 0.1 M en metanol, hasta pH 8 - 9. Se filtró y se recogió el filtrado sobre NaSO_4 deshidratado. En un rotoevaporador se retiraron los solventes. Los sólidos obtenidos, las sales de ácidos carboxílicos, fueron utilizados para las esterificaciones posteriores. Al final se observó una apariencia parafinosa de color marrón – pardosa. Los rendimientos de la oxidación RICO del asfalteno Castilla y sus fracciones se reportan en la Tabla 42.

El seguimiento de la oxidación se realizó por cromatografía de capa fina (gel de sílice 60 F₂₅₄, Merck) eluyendo con n-heptano, diclorometano y acetonitrilo y observando a 254 y 365 nm; y por espectroscopia infrarroja (pastillas de KBr) cuyos espectros se reportan en la Figura 45 para el asfalteno Castilla, en la Figura 38 las sales de ácidos de las fracciones del asfaltenos Castilla TOLNIR1-3 y en Figura 39 las de DCLNIR1-3.

Con diclorometano no se encontraron aromáticos a 365 nm en los productos del RICO y sí en la muestra de asfaltenos. Con acetonitrilo, a 365 nm, se observó una mancha en la muestra de asfaltenos y a 254 nm, se observó una mancha en los productos RICO. Con n-heptano, no se observaron manchas ni a 254nm ni a 365 nm, ni en los asfaltenos ni en los productos RICO.

A las 24 h de reacción se ajustó el pH a 9 con NaOH en MeOH (0,1 M). Se filtró y se recogió el filtrado sobre NaSO_4 . Se filtró con algodón y se rotoevaporó hasta sequedad. Al final se observó una apariencia parafinosa de color marrón – pardosa.

4.2.6 Esterificación de las sales de ácidos carboxílicos.

Los productos de la oxidación RICO de los asfaltenos del crudo Castilla y sus fracciones (TOLNIR1, TOLNIR2, TOLNIR3, DCLNIR1, DCLNIR2 y DCLNIR3) fueron metilados, octadecilados y octilados. Posteriormente fueron separados los ésteres por cromatografía en columna y analizados por GC-MS. Las metodologías se describen a continuación. También se prepararon sales de los ácidos succínico, acético y caprílico y estas fueron sometidas a los mismos procesos de esterificación. .

- Metilación.

A un balón fondo redondo de 10 ml se adicionó una fracción del producto RICO previamente secada en un rotoevaporador y después se mantuvo en el rotoevaporador por 15 min adicionales. Se adicionó un exceso de BF_3/MeOH (20%, 2,4 mL). Se agitó la mezcla durante 12 h con una barra magnética a temperatura ambiente. Para terminar la reacción se agregaron 5 mL de agua y el yodo se redujo con zinc en polvo. Se filtró la solución y se recibió en un embudo de decantación. Se le adicionó acetato de etilo (20 mL) y se terminó de lavar con él el balón de reacción y la columna de filtración. Se retiró la capa orgánica y se lavó nuevamente con acetato de etilo la capa acuosa. La fase orgánica se lavó con agua saturada con cloruro de sodio (1 x 20 mL) y agua (2 x 20 mL). La capa orgánica se recogió sobre sulfato de sodio para secarla (4 h) y lavó con acetato de etilo. El exceso de solvente se removió en un roto-evaporador. Los ácidos metilados se separaron de los monoésteres y diésteres por cromatografía en columna (gel de sílice).

- Octadecilación.

Una fracción de las sales de los ácidos carboxílicos (producto RICO) fueron cuidadosamente secadas en un rotoevaporador y después se mantuvo en el rotoevaporador por 15 min adicionales. Estas sales se agregaron a un bulbo de reacción y fueron pesadas. Se conectó el sistema para mantener la mezcla de reacción en atmósfera permanente de nitrógeno. Se adicionaron 30 mL de diclorometano destilado, 0,1 mL (260 mg) de tribromuro de boro y 600 mg de octadecanol purificado. Se agitó durante 12 h. a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno seco. Durante la reacción el color naranja de la solución cambió a rojo debido a la liberación de yodo elemental. Se terminó la reacción adicionando varias gotas de agua. Se utilizó zinc en polvo para reducir el yodo a yoduro. Se adicionó exceso de diclorometano y la capa orgánica se recogió sobre sulfato de sodio para retirar la pequeña cantidad de agua adicionada para terminar la reacción. Se filtró la solución después de 4 h. Se removió el solvente en un roto-evaporador. El sólido resultante se disolvió con diclorometano, se adicionó gel de sílice gel para preparar cabeza de columna para cromatografía en columna.

- Octilación.

La octilación se llevó a cabo usando un procedimiento similar al de la octadecilación, excepto que se utilizó octanol en lugar de octadecanol.

Evaluación de la cantidad de catalizador BBr_3 .

La cantidad de BBr_3 a ser utilizada en la octilación se debe determinar para cada asfalteno. Se octilaron 0,25 g de las sales de los ácidos carboxílicos del asfalteno Castilla, oxidadas por el método RICO, con diferentes cantidades de BBr_3 : 320, 400, 520 y 600 mg. Los octilésteres obtenidos fueron separados de la mezcla de reacción utilizando cromatografía en columna (ver 4.2.6) y se analizaron las fracciones 2 y 3 por GC-MS cuyos resultados se reportan en la Tabla 45 y Tabla 46, respectivamente.

- Cromatografía en columna.

Se usó para la purificación y separación de los ésteres. Para 0,1 g de la muestra se usó 5 gramos de gel de sílice (60, 0,063-0,200 mm, Merck) . Los solventes del lavado son: *n*-heptano (25 mL, fracción 1), diclorometano (25 mL, fracción 2), diclorometano:acetato de etilo (9:1, 25 mL, fracción 3), y diclorometano:metanol (8:2, 25 mL, fracción 4). Todas las fracciones fueron analizadas por HRGC/MSD.

- Análisis instrumental de los ésteres producidos.

HRGC/MSD. Se utilizó un cromatógrafo de gases 6890 con detector selectivo de masas 5973, marca Agilent Technologies, del Laboratorio de Aguas y Suelos, área Ambiental de ECOPETROL S.A. - ICP. Se empleó una relación de split 10:1, el gas de arrastre fue helio, se utilizó una columna ZB-1 (60 m x 0,10 mm x 0,25 nm). Las muestras fueron disueltas en diclorometano para su inyección. La rampa de calentamiento fue la siguiente: temperatura inicial, 80 °C, calentamiento hasta 100 °C a 10 °C / min; calentamiento hasta 180 °C a 5 °C / min, calentamiento hasta 260 °C a 2 °C / min, calentamiento hasta 320 °C a 5 °C / min, dejando 15 minutos a 320 °C. La línea de transferencia se mantuvo a 320 °C, fuente de iones a 250 °C y 70 eV como energía de los electrones bombardeantes. El analizador cuadrupolar trabajó en el rango de masas m/z 50 – 600.

PREPARACIÓN DE PATRONES DE ÉSTERES.

Se prepararon sales de los ácidos acético ($C_2H_4O_2$), succínico ($C_4H_6O_4$) y caprílico ($C_8H_{16}O_2$) así: se disolvió NaOH en MeOH (anhidro) y el ácido en MeOH anhidro (mínima cantidad posible). Se mezclaron de modo que la relación estequiométrica ácido/NaOH fuera exacta para la neutralización total del ácido. Se observó la formación de una sal. Se dejó 5 min, se filtró y se puso a secar.

Con las sales de los ácidos se prepararon los octil y octadecilésteres siguiendo la metodología descrita en 4.2.6. Los rendimientos se reportan en la Tabla 47.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CRUDOS Y SUS FRACCIONES. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO – QUÍMICAS Y RENDIMIENTO DE SUS PRODUCTOS.

En la Tabla 11 se reportan los rendimientos de las diferentes fracciones seleccionadas inicialmente. En la Tabla 12 se muestran los rendimientos de los productos de destilación más importantes de la refinería, en los puntos de corte estándar, obtenidos a partir de las curvas de destilación simulada SimDis de los crudos [74,33]. Estos resultados son similares a los obtenidos a partir de la suma de los rendimientos de los diferentes cortes de la Tabla 11. La Figura 13 muestra la curva SimDis del crudo 2 y sus fracciones.

Tabla 11. Fracciones obtenidas de los diferentes crudos

| Fracción | Rango, °C | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Crudo 5 | Crudo 6 |
|--------------------------|---------------------------------|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Dest. atmosférica | | Rendimiento, %m | | | | | |
| Gases | C ₁ – C ₄ | 2.4 | 2.9 | 0.3 | 0.2 | 0.4 | 0.4 |
| Nafta 1 | 15 - 60 | 5.8 | 4.8 | 0.6 | 0.7 | 1.0 | 4.5(1) |
| Nafta 2 | 60 - 107 | 12.4 | 11.2 | 2.0 | 2.3 | 2.7 | - |
| Nafta 3 | 107 - 152 | 12.8 | 10.8 | 4.7 | 3.4 | 3.1 | - |
| Nafta 4 | 152 - 177 | 5.4 | 6.1 | 4.1 | 2.5 | 2.7 | - |
| Nafta 5 | 177 - 199 | 4.6 | 3.3 | 3.8 | 2.5 | 2.3 | - |
| Kerosene 1 | 199 - 221 | 3.6 | 3.0 | 3.1 | 2.6 | 2.2 | 7.0 (2) |
| Kerosene 2 | 221 - 249 | 6.3 | 5.7 | 5.5 | 3.9 | 3.8 | - |
| Diesel 1 | 249 - 288 | 8.6 | 10.7 | 8.6 | 6.0 | 6.6 | 3.7 |
| Diesel 2 | 288 - 327 | 8.3 | 9.1 | 8.7 | 7.6 | 7.6 | 6.2 |
| Diesel 3 | 327 - 371 | 7.6 | 8.4 | 8.6 | 8.3 | 8.2 | 3.2 |
| Residuo atmosf. | 371 °C + | 22.2 | 24.0 | 50.0 | 60.0 | 59.4 | 75.0 |
| Dest. al vacío | | Rendimiento, %m | | | | | |
| Gasóleo vacío 1 | 371 - 399 | 3.1 | 3.2 | 3.1 | 2.6 | 1.8 | 6.2 |
| Gasóleo vacío 2 | 399 - 427 | 5.3 | 5.5 | 6.5 | 6.2 | 7.4 | 5.6 |
| Gasóleo vacío 3 | 427 - 482 | 7.2 | 7.0 | 10.4 | 11.4 | 10.6 | 9.4 |
| Gasóleo vacío 4 | 482 - 510 | 1.7 | 1.9 | 4.0 | 4.7 | 4.8 | 4.3 |
| Gasóleo vacío 5 | 510 - 550 | 1.8 | 1.9 | 1.8 | 3.0 | 2.6 | 2.3 |
| Fondo de vacío | 550 °C + | 3.2 | 4.4 | 24.4 | 32.0 | 32.3 | 47.3 |

De la Tabla 13 se concluye que de los valores de gravedad API, factor KUOP, contenido de ceras y IC se puede confirmar que el crudo 1 es el más parafínico y el crudo 6 el más aromático. Esta clasificación muestra que los contenidos de S, N, V y Ni, insolubles en n-C₇ y en n-C₅ y el residuo de carbón micro aumentan progresivamente cuando los hidrocarburos parafínicos presentes en un crudo disminuyen y aumentan los de aromáticos, resinas y asfaltenos. Esto también se corrobora con el incremento de la densidad, del valor MeABP y la viscosidad. El crudo 4 tiene el menor valor de pour point y el mayor de Número de ácido, confirmando que es el más nafténico de la serie [33, 74].

Tabla 12. Cortes de productos estándar obtenidos de los diferentes crudos.

| Fracciones | Rango, °C | Rendimiento, %m | | | | | |
|------------------|--------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Crudo 5 | Crudo 6 |
| Nafta | PIE-160 | 33.6 | 30.0 | 9.8 | 7.5 | 8.0 | 4.5 |
| Jet-A | 160-250 | 19.2 | 19.4 | 15.2 | 10.9 | 10.7 | 5.9 |
| Diesel | 250-343 | 19.7 | 20.8 | 20.0 | 16.7 | 17.0 | 13.3 |
| Gasóleo de vacío | 343-510 | 22.5 | 23.5 | 28.8 | 30.0 | 29.4 | 26.7 |
| Fondo de vacío | 510°C+ | 5.0 | 6.3 | 26.2 | 35.0 | 34.9 | 49.6 |

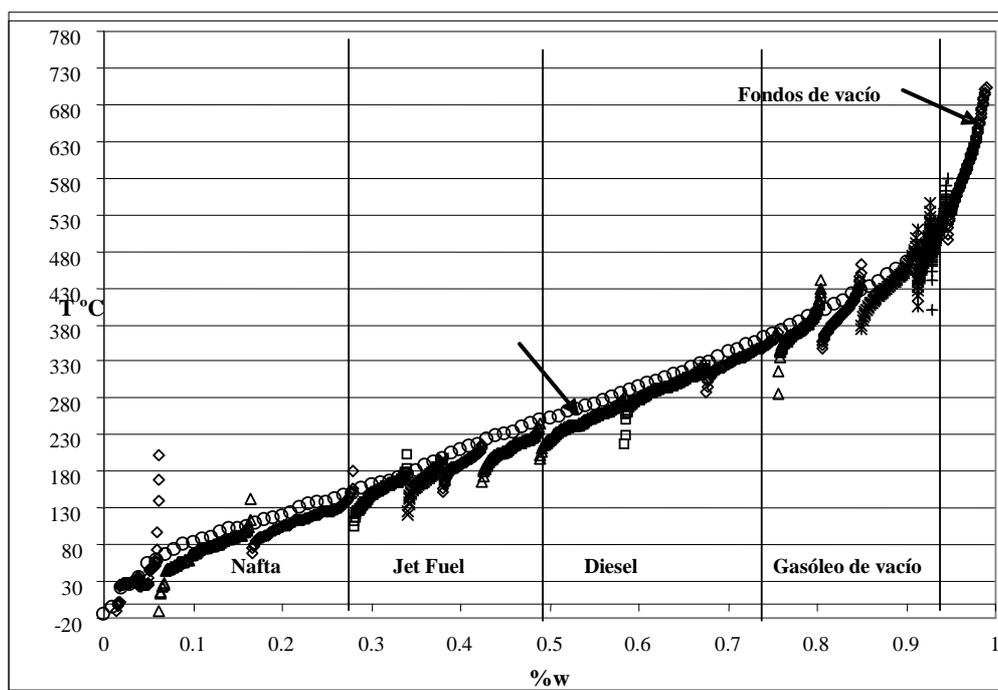


Figura 13. Curva de destilación simulada(SimDis) del crudo 2 y sus fracciones.

Tabla 13. Propiedades físico- químicas de los diferentes crudos colombianos.

| Propiedad | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Crudo 5 | Crudo 6 |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Densidad a 15 °C, g/ml | 0.801 | 0.8103 | 0.8809 | 0.9106 | 0.9169 | 0.9836 |
| Gravedad API, °API | 45.1 | 43 | 29 | 23.8 | 22.7 | 12.3 |
| Número ácido, mg KOH/g | <0.05 | <0.05 | 0.154 | 2.034 | 1.343 | 0.100 |
| Azufre, %m | 0.045 | 0.129 | 0.534 | 0.808 | 1.276 | 2.185 |
| Flash Point, °C | <-15.0 | <-45 | 5 | 8 | 12 | 21 |
| Pour Point, °C | 9 | 6 | -9 | <-33.0 | -18 | 3 |
| Nitrógeno, ppm | 179 | 264 | 2477 | 2520 | 3228 | 4856 |
| Contenido ceras, %m | 15.84 | 7.78 | 6.57 | 0.18 | 4.44 | 1.58 |
| Residuo de Carbon Micro, %m | 0.23 | 0.77 | 5.69 | 5.18 | 6.69 | 15.85 |
| Insolubles en n-C ₇ , %m | 0 | 0.14 | 2.16 | 1.29 | 4.27 | 14.58 |
| Insolubles en n-C ₅ , %m | 0.03 | 0.32 | 5.75 | 3.21 | 7.1 | 18.72 |
| Vanadio, ppm | 0.151 | 3.56 | 12.84 | 36.01 | 93.71 | 421.80 |
| Níquel, ppm | 0.087 | 1.05 | 40.41 | 20.71 | 47.77 | 82.60 |
| MeABP, 50% SimDis, °C | 237.4 | 252.5 | 368.9 | 423.4 | 416 | 488.8 |
| Factor K _{UOP} | 12.14 | 12.12 | 11.91 | 11.84 | 11.72 | 11.30 |
| Índice de correlación | 17.93 | 19.60 | 36.26 | 44.4 | 48.13 | 72.98 |
| Visc.cinemática at 40°C, cSt | 2.04 | 2.22 | 15.89 | 1.98 | 55.62 | 3510.60 |
| Destilación simulada (°C) | | | | | | |
| IBP | -16.9 | -14.7 | 68.3 | 58.1 | 38.2 | 69.6 |
| 5% | 37.3 | 53.6 | 128.3 | 134.7 | 130.4 | 171.1 |
| 30% | 146.8 | 160.8 | 272.5 | 316.8 | 314 | 380 |
| 50% | 237.4 | 252.5 | 368.9 | 423.4 | 416 | 488.8 |
| 70% | 328.3 | 341.9 | 474.6 | 533.7 | 524.7 | |
| 90% | 450.8 | 463.9 | | - | - | |
| 95% | 510.1 | 536.4 | | - | - | |

IBP: Initial Boiling Point, MeABP: Mean Average Boiling Point

5.1.1 Modelos de predicción del rendimiento de fracciones de crudos colombianos.

Las ecuaciones 7 a 11 muestran los modelos de predicción de los rendimientos de los productos o cortes de destilación obtenidos por correlación PLS a partir de los datos de RMN-¹H y los rendimientos reportados en la Tabla 12. En la Tabla 14 se muestran los valores experimentales (Exp.) y los predichos (cal. LOO) con estos modelos. También se reportan sus R² y CV-q².

$$\% \text{ Naftas} = -55.34 - 3.5532 * C1 + 6.34917 * C2 - 22.2954 * C4 \quad \text{Ec. 7}$$

$$\% \text{ Jet-A} = -21.5783 + 2.39782 * C1 - 0.0289511 * C1 * C1 \quad \text{Ec. 8}$$

$$\% \text{ Diesel} = -21.1064 + 3.52007 * C1 - 0.0747903 * C1 * C1 \quad \text{Ec. 9}$$

$$\% \text{ Gas oil} = -29.0943 + 6.5898 * C1 - 0.184131 * C1 * C1 \quad \text{Ec. 10}$$

$$\% \text{ Fondos de vacío} = 80.8482 - 1.35531 * C1 - 0.0732636 * C1 * C1 \quad \text{Ec. 11}$$

Tabla 14. LOO* y CV-q² modelos (Ecs. 7-11). Rendimientos de productos calculados y experimentales.

| Crude | Naphta | | Jet-A Fuel | | Diesel | | Gas oil de vacío | | Fondos de vacío | |
|-------------------|--------|-----------|------------|-----------|--------|-----------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | Exp. | Calc. LOO | Exp. | Calc. LOO | Exp. | Calc. LOO | Exp. | Calc. LOO | Exp. | Calc. LOO |
| 1 | 33.6 | 29.7 | 19.2 | 19.8 | 19.7 | 20.7 | 22.5 | 23.1 | 5.0 | 3.7 |
| 2 | 30.0 | 31.5 | 19.4 | 19.3 | 20.8 | 20.5 | 23.5 | 23.7 | 6.3 | 6.1 |
| 3 | 9.8 | 15.4 | 15.2 | 14.3 | 20.0 | 18.7 | 28.8 | 27.7 | 26.2 | 26.2 |
| 4 | 7.5 | 6.00 | 10.9 | 10.6 | 16.7 | 16.8 | 30.0 | 29.1 | 35.0 | 37.6 |
| 5 | 8.0 | 7.1 | 10.7 | 10.1 | 17.0 | 16.5 | 29.4 | 29.1 | 34.9 | 38.8 |
| 6 | 4.5 | 3.4 | 5.9 | 7.0 | 13.3 | 14.2 | 26.7 | 28.2 | 49.6 | 44.0 |
| CV-q ² | 0.934 | | 0.979 | | 0.904 | | 0.903 | | 0.964 | |
| R ² | 0.999 | | 0.998 | | 0.967 | | 0.997 | | 0.988 | |

*LOO: Leave one out

Exp.: experimental

De la Tabla 14 y de la Figura 14 se puede concluir que los modelos de predicción de Jet-A y Fondo de vacío son muy buenos ($R^2 > 0.99$ and $CV-q^2 > 0.97$) y similar para nafta, diesel y gasóleo de vacío ($R^2 > 0.96$ and $CV-q^2 > 0.90$). Con lo anterior se demuestra que a partir de los espectros RMN-¹H de crudos se puede predecir con alta satisfacción los rendimientos de los cortes.

En la Tabla 15 se muestran los valores de R² y CV-q² encontrados para la correlación de los cortes o productos estándar con modelos con números creciente de factores. En todos los casos al usar cinco factores se obtuvo un R² del 100%, lo que descarta el uso de este número de factores por presentarse sobreajuste de los modelos PLS [77].

Tabla 15. Número de factores y su relación con R² y CV-q² para diferentes fracciones.

| FRACCIÓN | | NÚMERO DE FACTORES | | | | | SELECC. (Ec. 7-11) |
|------------------|-------------------|--------------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Naphta | R ² | 0.850 | 0.891 | 0.918 | 0.999 | 1.000 | 0.999 |
| | CV-q ² | 0.433 | 0.522 | 0.743 | 0.954 | 0.955 | 0.934 |
| Jet-A | R ² | 0.994 | 0.994 | 0.995 | 0.998 | 1.000 | 0.998 |
| | CV-q ² | 0.798 | 0.798 | 0.956 | 0.959 | 0.999 | 0.98 |
| Diesel | R ² | 0.861 | 0.877 | 0.906 | 0.978 | 1.000 | 0.967 |
| | CV-q ² | 0.67 | 0.693 | 0.774 | 0.848 | 0.954 | 0.904 |
| Gas Oil de vacío | R ² | 0.494 | 0.667 | 0.753 | 0.960 | 1.000 | 0.997 |
| | CV-q ² | -5.632 | -5.327 | -0.908 | -0.584 | 0.829 | 0.903 |
| Fondos de vacío | R ² | 0.986 | 0.988 | 0.992 | 0.999 | 1.000 | 0.988 |
| | CV-q ² | -0.675 | -0.660 | 0.486 | 0.489 | 0.994 | 0.964 |

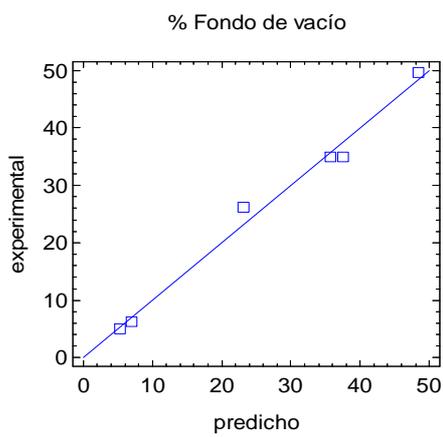
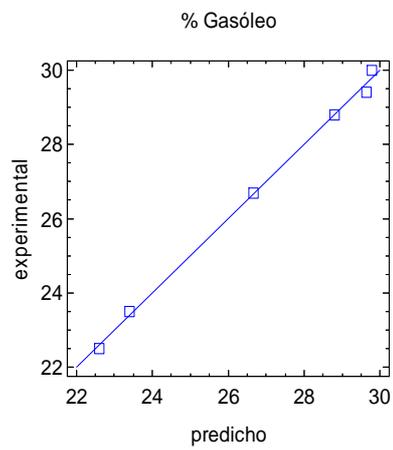
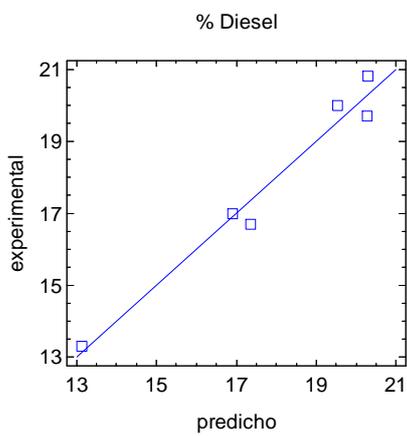
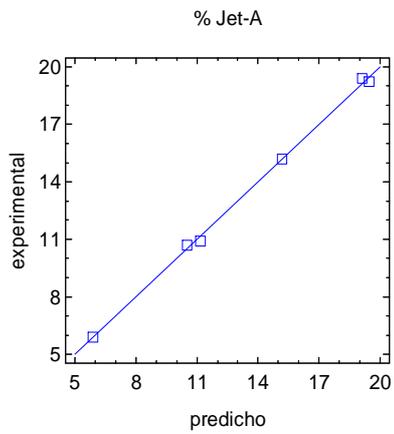
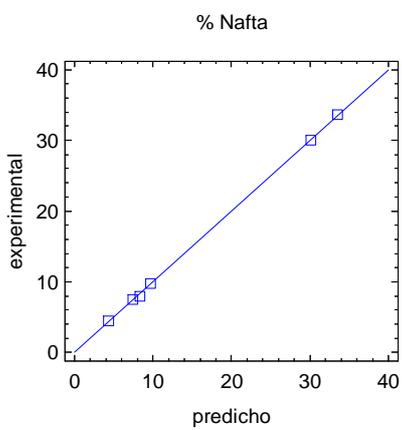


Figura 14. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de rendimientos de fracciones.

5.1.2 Modelos de predicción de propiedades físico - químicas de crudos colombianos.

Las ecuaciones 12-27 son los polinomios resultantes para la predicción de las propiedades físico – químicas y la curva SimDis obtenida con la correlación PLS a partir de los datos de RMN-¹H y los datos de la Tabla 13. En la Tabla 16 se muestran los valores de R² y CV-q² y en la Figura 15 las gráficas de correlación de la mayoría de ellas.

| | |
|--|--------|
| S, %m = 7.367 + 0.459*C1 + 0.277*C2 + 0.226*C3- 0.376*C4 | Ec. 12 |
| N, ppm = 18512.8 + 405.346*C1 + 513.559*C3 + 213.942*C4 | Ec. 13 |
| Waxes %w = 8.283+ 2.232*C1 + 1.393*C2 + 1.326*C4 - 2.212*C5 | Ec. 14 |
| MCR, %m= 80.295 + 2.972*C1+ 2.505*C3 + 1.670*C5 | Ec. 15 |
| Ins. n-C7, %m= 59.7892+ 3.688*C1 + 1.035*C2 + 1.290*C3 + 0.026*C5 | Ec. 16 |
| V, ppm= 3048.35 + 279.188*C1 + 8.91502*C2 + 28.395*C3 + 5.91818*C1*C1 | Ec. 17 |
| Ní, ppm = 322.633 + 12.1196*C1 + 3.95138*C2 + 9.99372*C3 - 0.13705*C1*C1 | Ec. 18 |
| IBP, °C =67.6721 + 9.9033*C1 + 0.239101*C2 - 10.0075*C3 | Ec. 19 |
| 5%, °C= 406.338 + 10.6858*C1 - 2.08866*C2 + 4.44092*C3 | Ec. 20 |
| 10%, °C= 576.451 + 18.3643*C1 + 4.92191*C2 + 6.64823*C3 | Ec. 21 |
| 20%, °C= 584.961 + 22.9827*C1 + 2.70121*C2 - 3.55001*C3 | Ec. 22 |
| 30%, °C= 676.59 + 23.0699*C1 - 0.515013*C2 - 2.7897*C3 | Ec. 23 |
| 40%, °C = 728.906 + 23.0109*C1 - 2.04365*C2 - 3.39823*C3 | Ec. 24 |
| 50%, °C = 764.909 + 24.7934*C1 - 1.28221*C2 - 6.05969*C3 | Ec. 25 |
| 60%, °C= 873.595 + 27.2275*C1 + 0.905615*C2 - 4.1236*C3 | Ec. 26 |
| 70%, °C = 873.322 + 28.1251*C1 - 0.74377*C2 - 9.5666*C3 | Ec. 27 |

Los valores de CV-q² para las propiedades físico – químicas (V y ceras) mostró que una excelente correlación puede ser obtenida a partir de los espectros RMN-¹H de crudos. El modelo para predecir el contenido de níquel fue bueno y para las otras propiedades fue aceptable con CV-q² > 0,82 (Tabla 16 y Figura 15).

Tabla 16. Valores de R² y CV-q² de las propiedades físico-químicas y curvas SimDis de crudos colombianos.

| Propiedad | CV-q ² | R ² | Curva destil. SimDis. | CV-q ² | R ² |
|-------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|-------------------|----------------|
| Azufre %w | 0.823 | 0.999 | IBP | 0.742 | 0.744 |
| N, ppm | 0.855 | 0.999 | 5% | 0.893 | 0.937 |
| Ceras %w | 0.986 | 0.997 | 10% | 0.920 | 0.976 |
| Micro Carbon Res.%w | 0.846 | 0.999 | 20% | 0.950 | 0.985 |
| Insolubles en n-C ₇ , %w | 0.882 | 0.999 | 30% | 0.950 | 0.988 |
| Vanadio, ppm | 0.992 | 0.997 | 40% | 0.949 | 0.991 |
| Níquel, ppm | 0.917 | 0.997 | 50% | 0.948 | 0.990 |
| | | | 60% | 0.938 | 0.987 |
| | | | 70% | 0.951 | 0.982 |

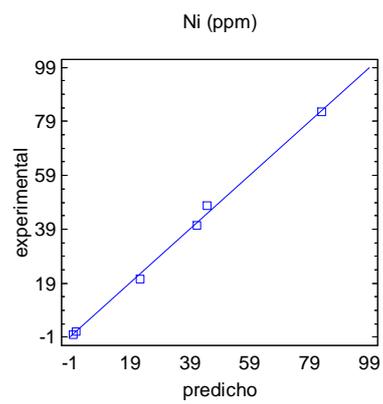
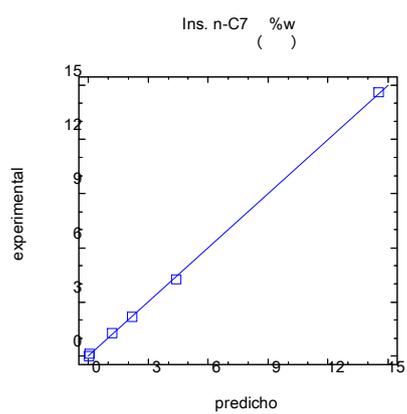
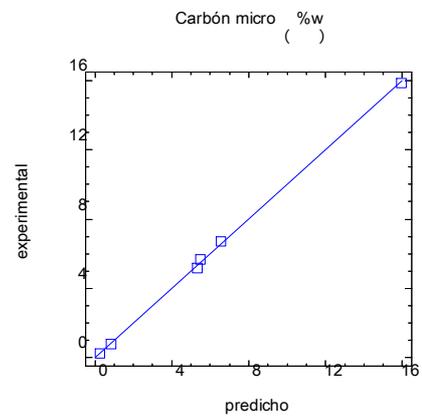
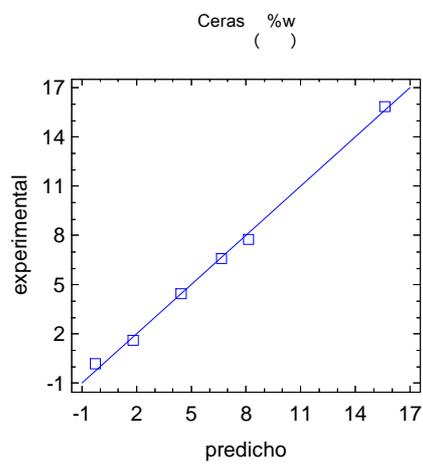
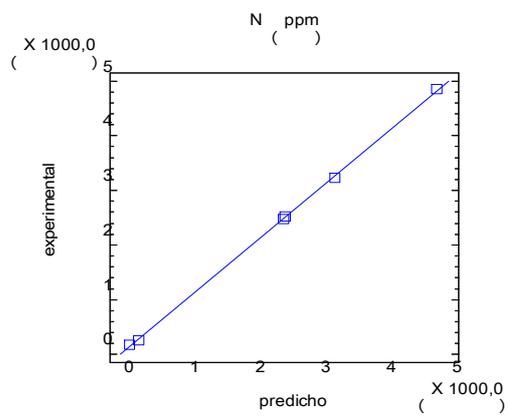
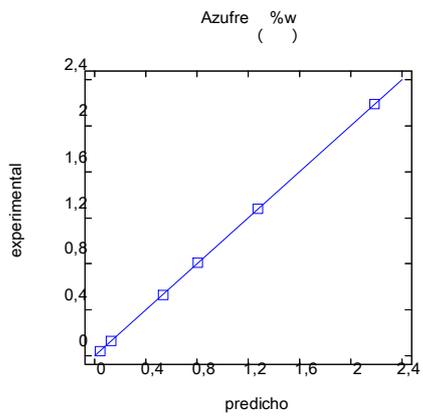


Figura 15. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de propiedades físico-químicas de crudos colombianos obtenidos por RMN-¹H.

La correlación encontrada para el contenido de V y Ni es bastante interesante. Los protones son afectados por la cercanía a centros metálicos paramagnéticos como sucede en las vanadilporfirinas. El efecto de los espines electrónicos desapareados es muy fuerte y se refleja en que las líneas de resonancia podrían no ser observadas. La influencia de estos centros metálicos cambia los corrimientos químicos y áreas de los protones cercanos a ellos e inclusive afectan los ambientes de las moléculas cercanas a ellos. En general, la influencia será considerable sobre los diferentes tipos de hidrógenos y afectará todo el espectro de RMN-¹H. Este mecanismo puede ser la base para la explicación de la correlación PLS encontrada entre el espectro de RMN-¹H de crudos y sus contenidos de V y Ni.

Los modelos obtenidos para las curvas de destilación SimDis (Ecs. 19-27) mostraron que los datos de RMN-¹H pueden ser usados para reconstruir la curva TBP de los crudos con alta exactitud. Los valores de R² y CV-q² (excepto para IBP y 5%) mostraron el grado de exactitud que puede ser alcanzado con el método PLS. La Figura 16 muestra la comparación entre los valores experimentales y predichos para crudos 1, 3 y 5. Las curvas de los otros crudos son semejantes.

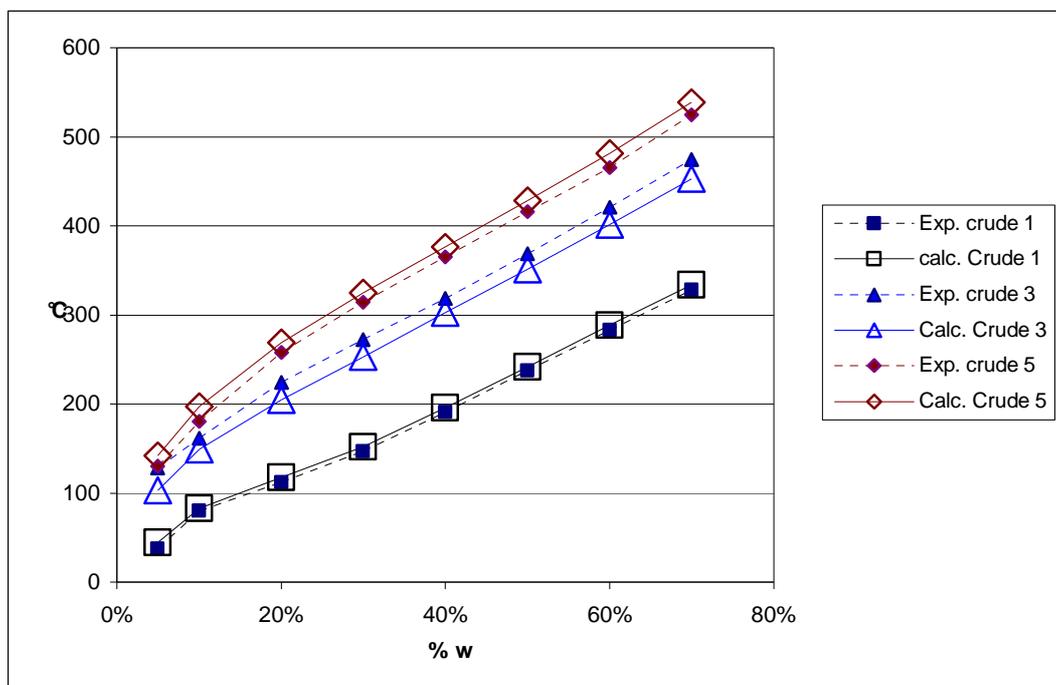


Figura 16. Curvas SimDis experimentales y predichas. Crudos 1, 3 and 5.

En conclusión, se puede afirmar que a partir de los espectros de RMN-¹H de crudos se pueden predecir sus propiedades físico – químicas y el rendimiento de sus productos de una manera rápida (60 min) y relativamente económica (\$200 000,00). Actualmente esos análisis por los métodos tradicionales pueden llegar a durar hasta tres semanas con un costo aproximado de 15 millones de pesos.

También se demuestra que podrían generarse metodologías para el control y optimización tanto de cargas como productos de la refinería, aspecto muy importante de poder lograr conectar equipos de RMN *on-line* cuyos modelos de predicción deben ser generados a partir de los espectros de las cargas y productos de crudos colombianos.

5.2 FONDOS DE VACÍO.

5.2.1 Caracterización físico – química.

En la Tabla 17 se reportan los resultados de la caracterización físico – química de los fondos de vacío de los cinco crudos de referencia y el crudo mezcla. En la Tabla 18, se reportan los datos de la SimDis.

Tabla 17. Resultados caracterización físico-química de los fondos de vacío

| Propiedad | FONDOS DE VACIO | | | | | |
|------------------------------|-----------------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Mezcla | Crudo 6 |
| densidad, 15°C, g/ml | 0.9733 | 0.9966 | 1.024 | 0.9945 | 1.0262 | 1.0705 |
| Gravedad API, °API | 13.8 | 10.5 | 6.6 | 10.7 | 6.3 | 0.6 |
| Azufre, ppm | 4130 | 9950 | 14000 | 14400 | 24085 | 37100 |
| N, ppm | 1819 | 3568 | 7681 | 6177 | 8162 | 10205 |
| N básico, ppm | 735 | 910 | 2110 | 1560 | 1980 | 1779 |
| Ceras, %m | 22.96 | 9.97 | 18.5 | 5.46 | 3.06 | 0.43 |
| Rcarbon M, %m | 11.42 | 16.74 | 23.73 | 17.26 | 21.85 | 33.88 |
| Insolubles n-C7, %m | 1.58 | 6.96 | 18 | 2.47 | 12.58 | 29.67 |
| Insolubles n-C5, %m | 7.74 | 13.84 | 27.8 | 10.73 | 16.28 | 37.00 |
| V, ppm | 4 | 81.4 | 51 | 122.0 | 300.8 | 859.9 |
| Ni, ppm | 2.6 | 24 | 159 | 67.0 | 151.6 | 191.5 |
| MW | 688.0 | 681.6 | 446.2 | 664.4 | 673.3 | 459.2 |
| MeABP, 50% SimDis, °C | 622.9 | 623.6 | 697.8 | 693.9 | 672.1 | 714.4 |
| Factor KUOP | 12.05 | 11.77 | 11.76 | 12.10 | 11.63 | 11.32 |
| Índice de Correlación (IC) | 58.54 | 69.54 | 78.37 | 64.60 | 80.78 | 99.56 |
| Visc. Cinemática, 100°C, cSt | 119.18 | 1314.00 | 32031.25 | 1941.68 | 21145.00 | |

Tabla 18. Datos de la destilación simulada (curvas SimDis) de los fondos de vacío

| Dest. Simulada (%m vs °C) | Fondo de vacío | | | | | |
|------------------------------|----------------|---------|---------|---------|--------|---------|
| | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Mezcla | Crudo 6 |
| IBP | 511 | 508.7 | 487.5 | 491.8 | 489.3 | 450.2 |
| 5% | 536.9 | 537.3 | 519 | 526.2 | 522.8 | 507.9 |
| 10% | 549.9 | 550.7 | 539.1 | 546 | 541.4 | 531.8 |
| 15% | 560.1 | 561.3 | 556.9 | 563.4 | 557.9 | 553.4 |
| 20% | 568.9 | 570.3 | 573.3 | 579.3 | 572.9 | 574.1 |
| 25% | 577 | 578.8 | 590.2 | 595.6 | 588.2 | 594.8 |
| 30% | 585.5 | 587.4 | 608.2 | 612.8 | 603.8 | 616.4 |
| 35% | 594.1 | 595.8 | 628.1 | 631.3 | 620.5 | 639.1 |
| 40% | 602.9 | 604.4 | 649.7 | 650.8 | 637.3 | 662.7 |
| 45% | 612.3 | 613.5 | 674 | 672.4 | 654.4 | 689.7 |
| 50% | 622.9 | 623.6 | 697.8 | 693.9 | 672.1 | 714.4 |
| 55% | 634.5 | 634.3 | 716.7 | 712.2 | 688.2 | |
| 60% | 648.6 | 647.1 | | - | 701.1 | |
| 65% | 666.5 | 661.5 | | - | 712.3 | |
| 70% | 690 | 679.8 | | - | - | |
| 75% | 717.6 | 697.7 | | - | - | |
| 80% | | 716.1 | | - | - | |
| FBP | | - | | - | - | |

5.2.2 Resultados SARA de los fondos de vacío.

En la Tabla 19 se reportan los resultados de la composición en masa de los componentes SARA de los fondos de vacío de los seis crudos escogidos.

Tabla 19. Composición (%m) de las fracciones SARA de los fondos de vacío

| Fondo vacío | % m | | | | | |
|--------------|-----------|--------------|--------------|-----------|-----------|------------|
| | Saturados | Aromaticos-1 | Aromaticos-2 | Resinas 1 | Resinas 2 | Asfaltenos |
| Crudo 1 | 35.8 | 30.3 | - | 19.1 | 13.0 | 1.8 |
| Crudo 2 | 27.9 | 31.7 | - | 18.6 | 13.5 | 7.3 |
| Crudo 3 | 16.0 | 36.2 | 1.3 | 18.0 | 11.4 | 15.0 |
| Crudo 4 | 20.5 | 37.6 | 1.6 | 20.0 | 16.5 | 3.6 |
| Crudo mezcla | 11.6 | 40.1 | 1.5 | 19.7 | 14.5 | 10.6 |
| Crudo 6 | 5.8 | 27.6 | 1.0 | 18.8 | 14.0 | 30.3 |

De la Tabla 19 se puede observar que las cantidades de Aromáticos-2 son muy bajas y para efectos de generación de los modelos predicción de la composición SARA a partir del espectro de RMN de los fondos de vacío, se mezclaron los aromáticos 1 con los 2 y las resinas 1 con las 2. Esta nueva composición se reporta en la Tabla 20.

Tabla 20. Composición %m fracciones SARA usada para generación de modelos.

| FONDO VACIO | Saturados | Aromáticos | Resinas | Asfaltenos | Sat/Asf | Arom/Asf | Res/Asf |
|--------------|-----------|------------|---------|------------|---------|----------|---------|
| Crudo 1 | 35.8 | 30.3 | 32.1 | 1.8 | 19.9 | 16.8 | 17.8 |
| Crudo 2 | 27.9 | 31.7 | 32.1 | 7.3 | 3.8 | 4.3 | 4.4 |
| Crudo 3 | 16.0 | 37.5 | 29.4 | 15.0 | 1.1 | 2.5 | 2.0 |
| Crudo 4 | 20.5 | 39.2 | 36.5 | 3.6 | 5.7 | 10.9 | 10.1 |
| Crudo mezcla | 11.6 | 41.6 | 34.2 | 10.6 | 1.1 | 3.9 | 3.2 |
| Crudo 6 | 5.8 | 28.6 | 32.8 | 30.3 | 0.2 | 0.9 | 1.1 |

Los saturados oscilan entre 5,8 y 35,8 %w y los asfaltenos entre 1,8 y 30,3 %w, es decir, las diferencias son de 30 %w y 28,5 %w, respectivamente. Y las diferencias entre el mayor y menor valor de aromáticos y resinas son 13 %w y 7,1 %w, respectivamente. Lo anterior pareciera indicar que únicamente los saturados y asfaltenos juegan un papel diferenciador en el comportamiento y propiedades de los fondos de vacío y un menor grado de influencia tendrían los aromáticos y el menor las resinas.

El papel de las resinas en la estabilización de asfaltenos ha sido especulado hasta el punto que se han considerado como peptizantes de éstos para evitar que precipiten [81], sin embargo, los datos de Figura 17 muestran que no es la cantidad de ellas lo importante sino el tipo de ellas que puedan existir, ya que su %m oscila sólo entre el 29,4 y el 36,5% m. Esto indica que la estabilidad de los asfaltenos podría depender más de sí mismos que del resto del crudo (parafinas, aromáticos y resinas), pero hay que tener en cuenta que al adicionar disolventes como n-heptano o similares

ellos precipitan, lo que indica que es la polaridad y/o aromaticidad de ellos lo que favorece su agregación.

La relación en cantidad de resinas a las de asfaltenos (RES/ASF) en crudos ha sido utilizada y denominada como Índice de Estabilidad y la relación saturados a asfaltenos (SAT/ASF) recientemente fue considerada para petróleos como el Índice de Inestabilidad Coloidal (CII). Los análisis con bases de datos de composiciones SARA revelaron que la exactitud en la predicción de la estabilidad de crudos era mejor con CII y que la naturaleza de los asfaltenos es uno de los principales factores que lo afectan [82]. Para los fondos de vacío de crudos colombianos las relaciones saturados/asfaltenos, aromáticos/asfaltenos y resinas/asfaltenos (Tabla 20) son muy semejantes entre sí y su variación es grande, por ejemplo, de 0,2 a 19,9 para Sat/Asf; esto indica que podría utilizarse esta relación para especular sobre el comportamiento de los asfaltenos en una mezcla en particular.

Un estudio de cuatro crudos mexicanos buscando las causas de desestabilización de asfaltenos al momento de su extracción del yacimiento reveló que aunque la relación RES/ASF era alta la estabilidad era baja ($RES/ASF = 4,35 - 4,21 - 12,89 - 12,15$). Por análisis de RMN e IR encontraron que las resinas tenían cadenas alquílicas largas, lo cual lo relacionaron con la pérdida de poder estabilizante [83]. En el caso de la relación para los crudos colombianos, sus valores resinas/asfaltenos están por encima y por debajo de éstos, lo cual puede interpretarse que este valor poco importa y más debe mirarse por el lado estructural y profundizar más en la caracterización molecular de estos componentes SARA.

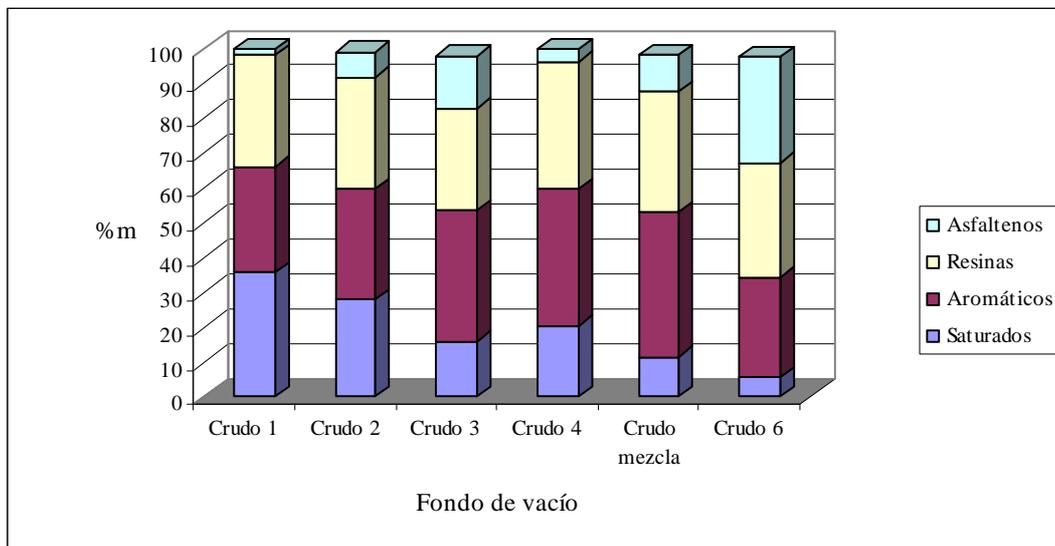


Figura 17. Composición SARA de los fondos de vacío.

- **Caracterización estructural de los Fondos de Vacío por RMN.**

Se utilizó la asignación de la Tabla 6 y la 7 para estudiar estructuralmente a los fondos de vacío por RMN de ^1H y ^{13}C , respectivamente.

De la Figura 18, el fondo de vacío del crudo 1 es el de menor %H (H1-H10) y el de mayor H11. El del crudo 6 es el de comportamiento opuesto a él. La tendencia de las áreas H6-H10 es a aumentar del crudo 1 al 6 (del más parafínico al más aromático), es decir, a mayor número de hidrógenos asociados a cadenas parafínicas unidas a carbonos aromáticos. (H6-H10). Las H2, H3, H4 y H12 no tienen tendencia definida.

La mayor diferencia entre los fondos de vacío de los crudos 1 y 6 (Figura 19) está en los hidrógenos H11 (1.5 - 1.0 ppm) los CH y CH₂ de parafinas, CH₃-β a un anillo aromático. Lo que indica muy probablemente que los CH₂ de parafinas son mayores proporcionalmente en los FV del crudo 1, lo cual se evidencia en el SARA, y cuyos valores de los saturados son de 35,5 %m y 5,8% m, para el crudo 1 y 6, respectivamente.

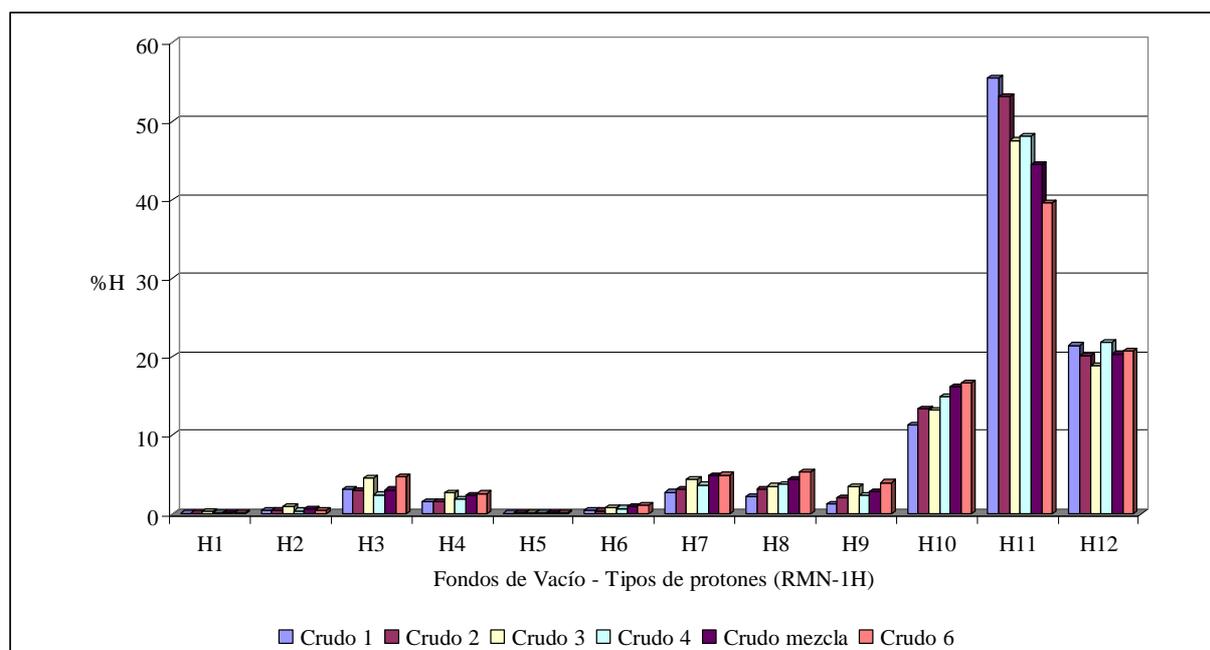


Figura 18. % hidrógenos (por RMN- ^1H) de los fondos de vacío de diferentes crudos

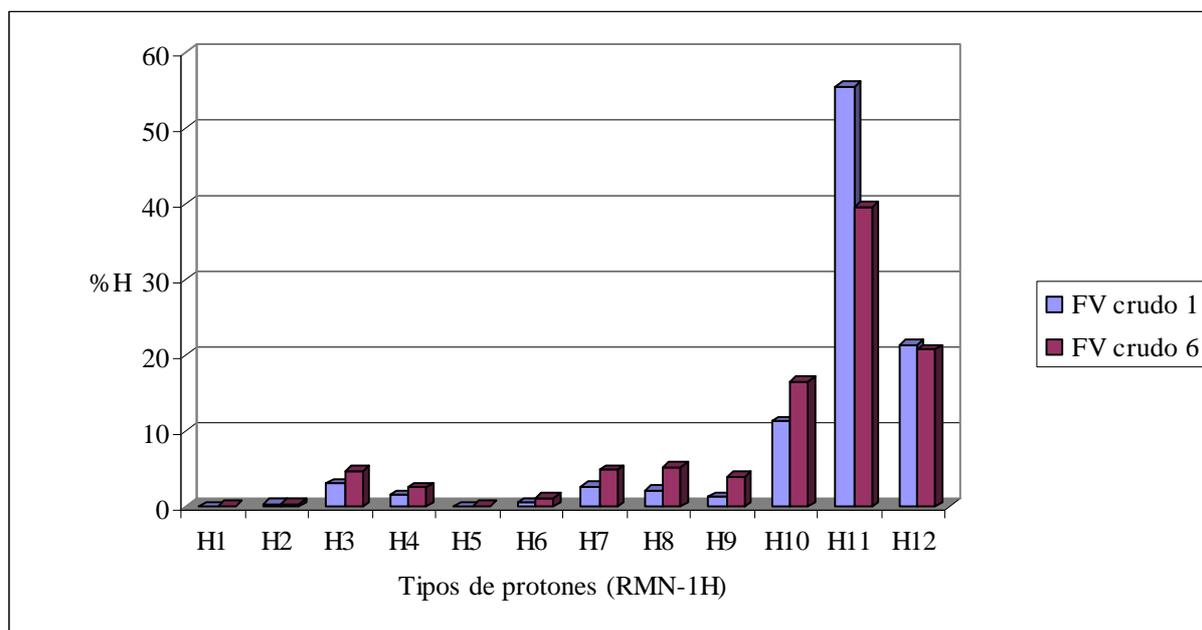


Figura 19. % hidrógenos (por RMN-¹H) de los fondos de vacío de crudo 1 y crudo 6.

RESINAS

El concepto de que las resinas de un crudo pueden estabilizar los asfaltenos de otro crudo no es universalmente aceptado ya que los datos experimentales publicados es limitado, hay un error en la concepción acerca de la compatibilidad de resinas y asfaltenos provenientes de diferentes fuentes y la caracterización estructural profunda de resinas es escasa. En general la investigación y desarrollo en recuperación de resinas, su caracterización estructural y su uso en la estabilización de asfaltenos ha sido mas bien limitada y ha habido poco interés en caracterizar las propiedades interfaciales de los resinas-asfaltenos de un crudo [81].

El papel de las resinas y amfífilos se ha comparado durante el control de la precipitación de asfaltenos. Las isotermas de absorción de uno y otros son diferentes y revelan que las resinas nativas tienen mecanismos diferentes en la estabilización de los asfaltenos [84]. Cuando se usa amfífilos derivados de alquilbencenos, se ha encontrado que su estabilidad depende de la cantidad de ellos absorbida y la longitud de sus colas [85]. Aunque las bases químicas de la inhibición de la precipitación de asfaltenos no es bien comprendida por el momento, se ha demostrado que la efectividad de los amfífilos es controlada por la fuerza de las interacciones asfaltenos-amfífilos y la capacidad de los amfífilos de formar capas estabilizadoras alrededor de las partículas de asfaltenos; ambas son consecuencia directa de la naturaleza estructural de los amfífilos en el caso de alquilbencenos por cabezas altamente polares y colas largas son las principales características de buenos agentes estabilizadores [86].

En procesos de refinación de hidrodesmetalización (HDM) de crudos reducidos de Kuwait se ha demostrado que hay cambios estructurales tanto en asfaltenos como resinas sometidos a diferentes temperaturas de HDM. Con base en los estudios de LD-MS se encontró que a mayor temperatura el peso molecular disminuye, hay cambio en la distribución del peso molecular, el de las resinas se hizo más estrecho y el de los asfaltenos más disperso. También hubo aumento de la aromaticidad en las resinas y en los asfaltenos debido al acortamiento de las cadenas alquílicas y a la disminución de su número, respectivamente. Se relacionó a la forma de aromáticos policondensados ya que los esqueletos de los asfaltenos se corrieron hacia más carbonos tipo peri por encima de los 410 °C en el HDM [87].

El análisis de resinas (obtenidas por método SARA) de crudos, fuel oils y diesel de crudos de Canadá, Alaska y Arabia Saudita por ESI-MS mostró la presencia de compuestos polares. En diesel se encontraron quinolinas junto con compuestos con oxígeno y azufre además de alquil carbazoles. Los *Mn* (número molecular promedio) oscilaron entre 367-423 para los crudos analizados. Los intervalos de *m/z* fueron de 400-1000, 200-500 y 60-340 para crudos, fuel oils y diesel, respectivamente [88].

El análisis de las resinas obtenidas a partir de los crudos típicos colombianos se hizo a partir de los datos espectroscópicos de ellas, especialmente por RMN tanto de protones como de carbono trece. De la Figura 20 y la Figura 21, se puede concluir que las resinas presentes en los crudos más parafínicos (crudos 1, 2 y 3) son más aromáticas que las presentes en los crudos más aromáticos (crudo 6). Los tipos de carbonos C2 (Carbonos aromáticos catacondensados -Car-cc y carbonos aromáticos sustituidos -Car-s) y C3 (Carbonos aromáticos protonados- Car-H y carbonos aromáticos pericondensados - Car-ccc) revelan esa tendencia. Los carbonos C7 (Carbonos nafténicos y parafínicos del tipo CH₂ y CH) no revelan ninguna tendencia y mostrando que estas cadenas en resinas de crudos parafínicos es tan importante como en las resinas de crudos aromáticos. Los carbonos C8 y C9 tienen a incrementarse del más parafínico al más aromático, es decir, metilos alfa a carbonos aromáticos y metilos de las cadenas alquílicas en general, respectivamente.

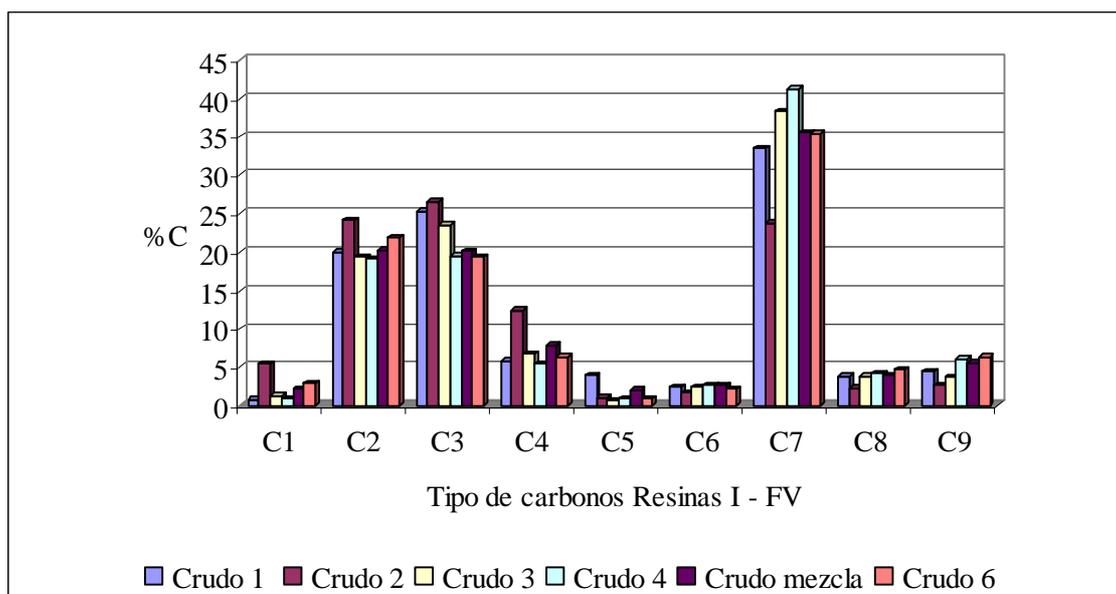


Figura 20. % carbonos (por RMN-¹³C) en las resinas I de los fondos de vacío.

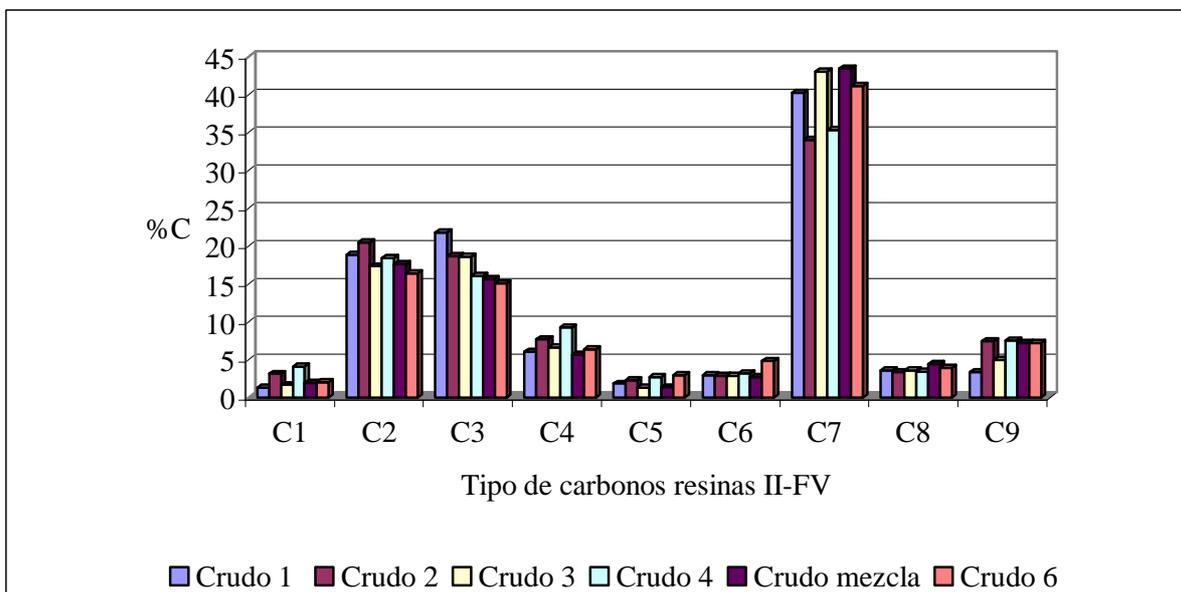


Figura 21. % de carbonos (por RMN-¹³C) de las resinas II de los fondos de vacío.

Lo anterior se confirma con los protones H12 (γ -CH₃, algunos CH nafténicos y CH₂) de la Figura 22 y la Figura 23 ya que los protones H11 (β CH₂, y algunos β -CH) no muestran ninguna tendencia.

De las figuras 20 a 23 se puede concluir que por RMN, tanto de protones como de carbono-13, se observan diferencias estructurales significativas entre las resinas de los diferentes crudos.

Los crudos 1 y 6 (ver Tabla 4 y Tabla 13) son los más extremos en composición y propiedades físico-químicas, pero, como se puede apreciar en la Figura 24 y la Figura 25, sus resinas I no son muy diferentes en composición estructural. Igual sucede con las resinas II, que se pueden apreciar sus porcentajes de carbonos y protones en la Figura 26 y la Figura 27, respectivamente.

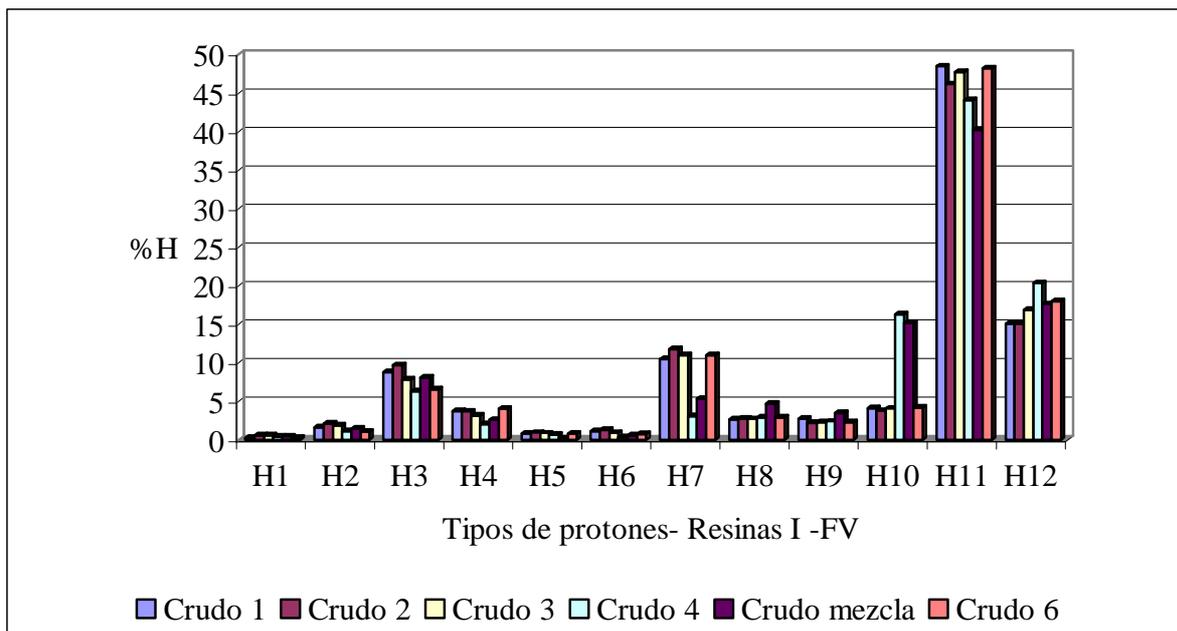


Figura 22. % de protones (por RMN-¹H) de las resinas I de los fondos de vacío.

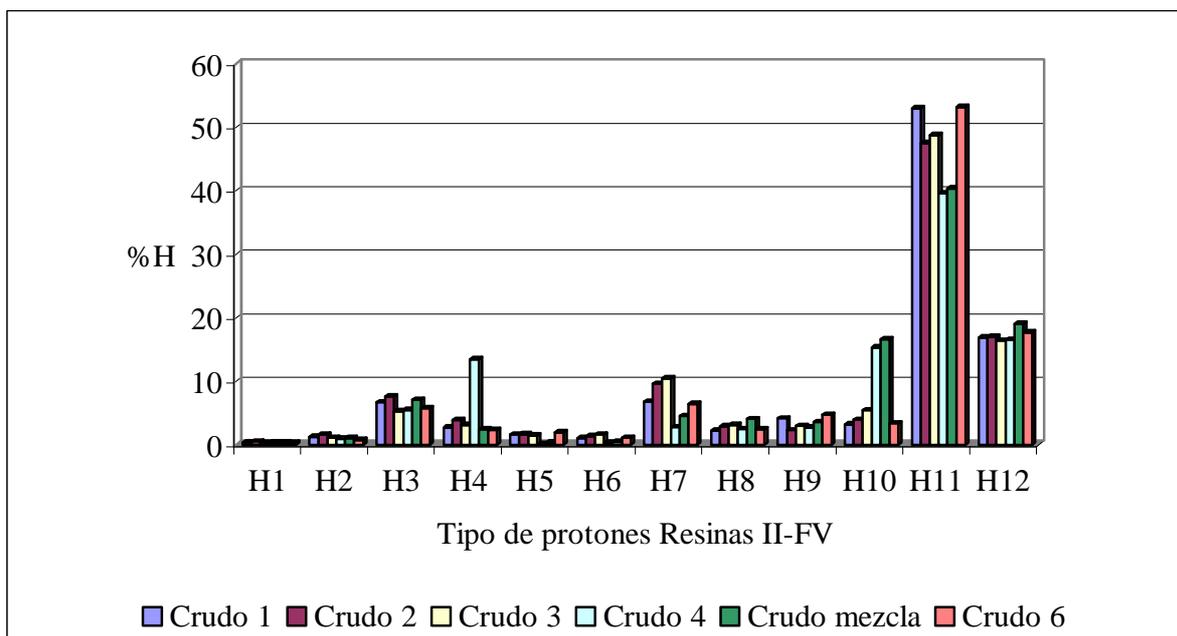


Figura 23. % de protones (por RMN-¹H) de las resinas II de los fondos de vacío.

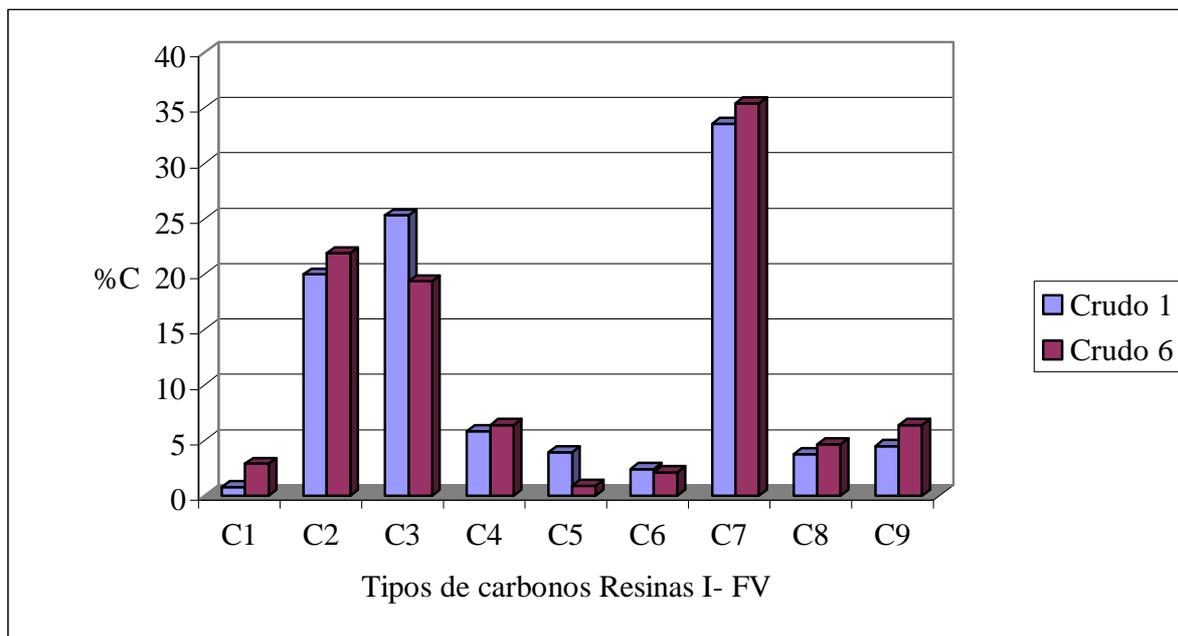


Figura 24. Porcentaje de carbonos (por RMN-¹³C) de las resinas I. Crudo 1 y crudo 6.

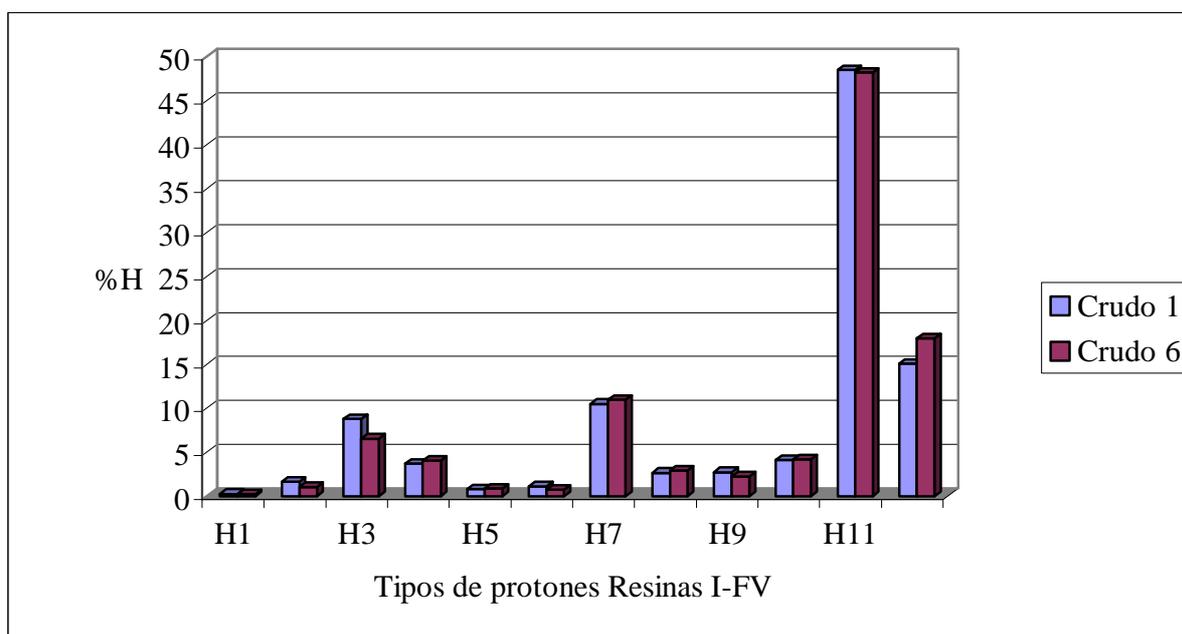


Figura 25. Porcentaje de protones (por RMN-¹H) de las resinas I. Crudo 1 y crudo 6.

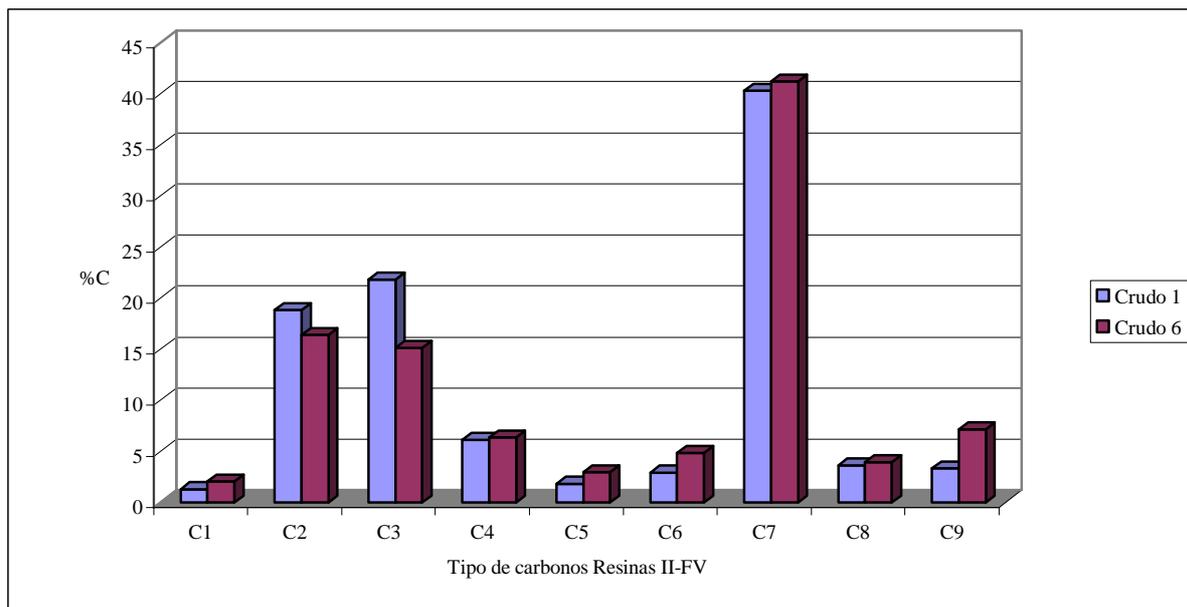


Figura 26. % de carbonos (por RMN-¹³C) de las resinas II. Crudo 1 y crudo 6.

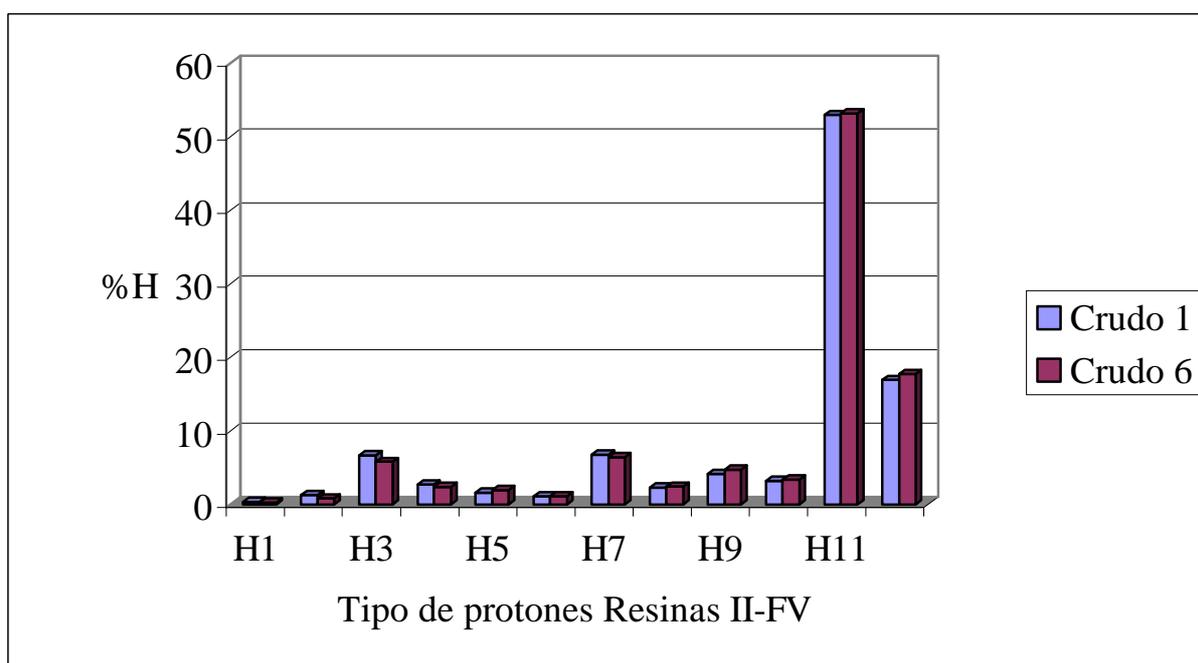


Figura 27. % de protones (por RMN-¹H) de las resinas II. Crudo 1 y crudo 6.

Las mayores diferencias estructurales se encontraron entre las resinas I de los FV de los crudos 2 y 4 (Figura 28 y Figura 29). El carbono 7 (Carbonos nafténicos y parafínicos del tipo CH₂ y CH)

en las resinas I y el hidrógeno 7 (α -CH, CH₂ en carbonos aromáticos) y 10 (CH, CH₂ en posiciones β) de ellas fueron las de mayor diferencia. El número promedio de carbonos (n) por grupos alquílicos calculado como (H α +H β +H γ)/H α y el factor de aromaticidad (Car/C) [39] de las resinas I y II se reporta en la Tabla 21.

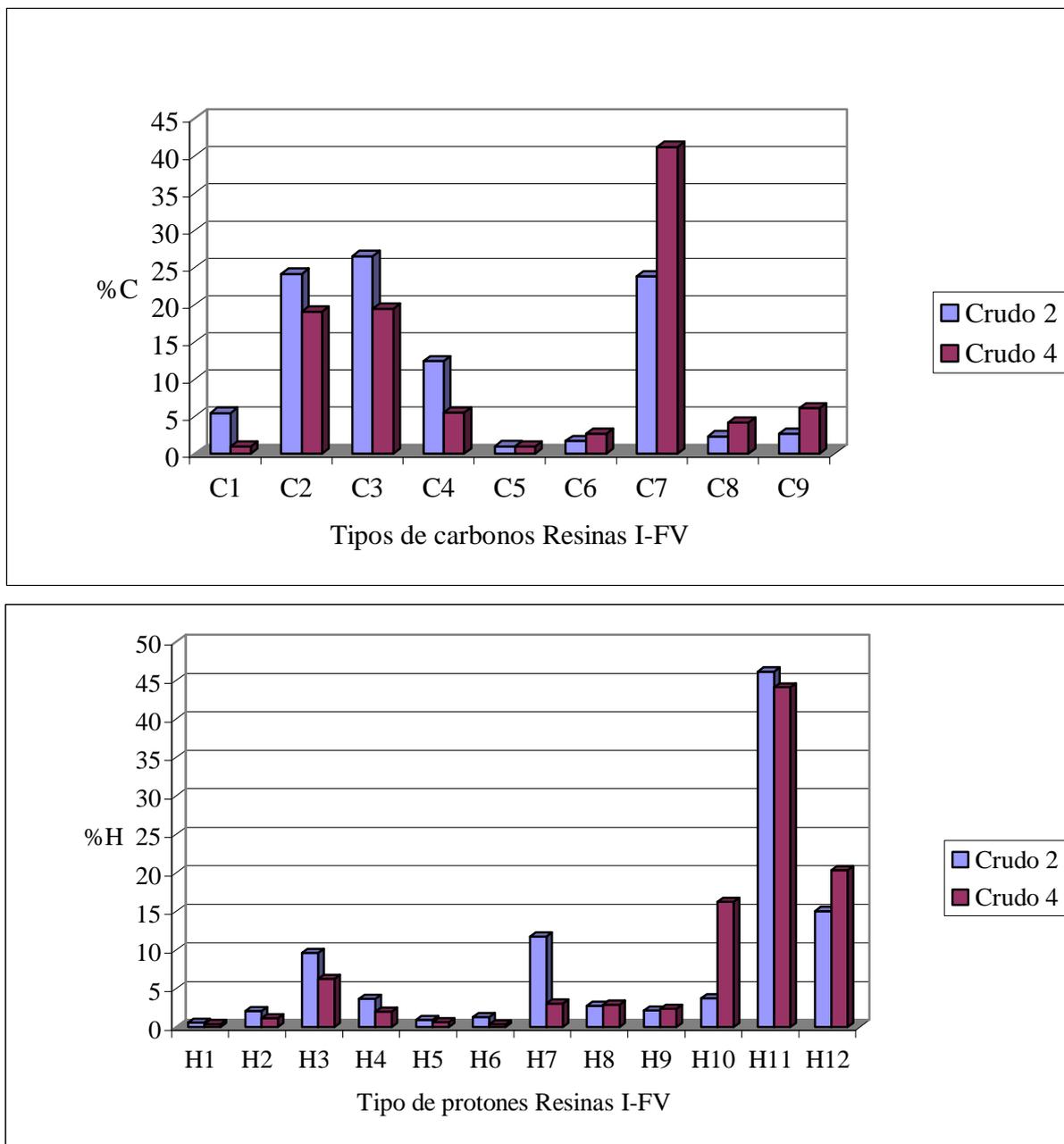


Figura 28. Resinas I (crudos 2 y 4) a. % H b. % de C

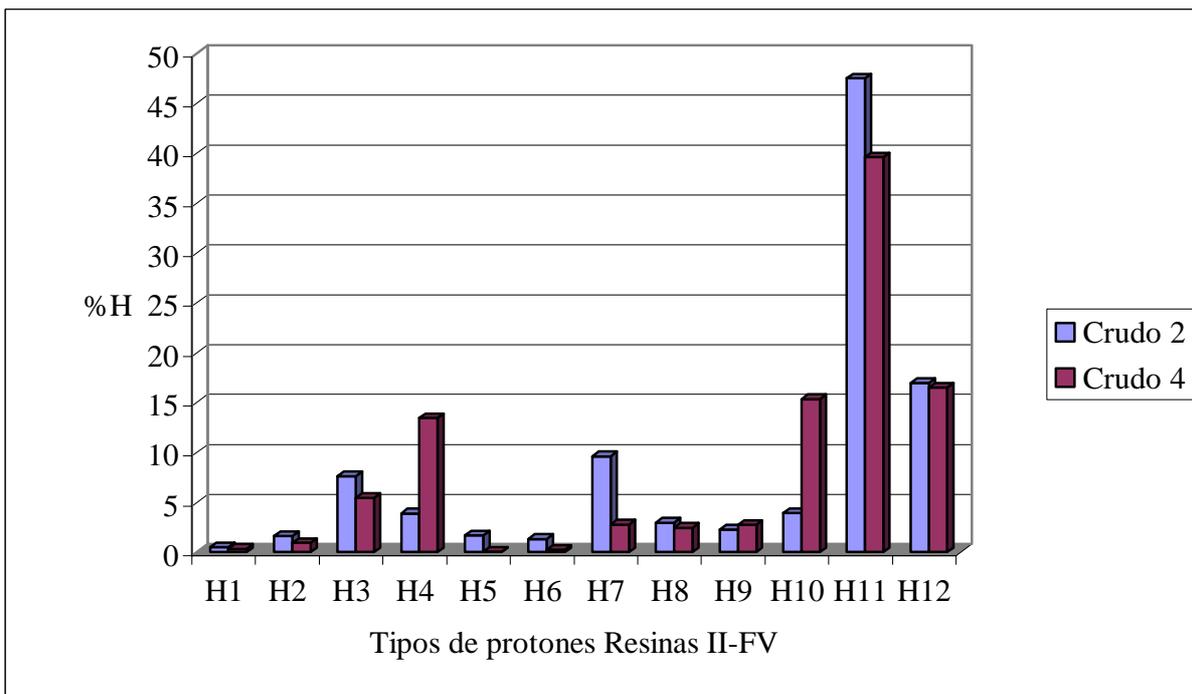
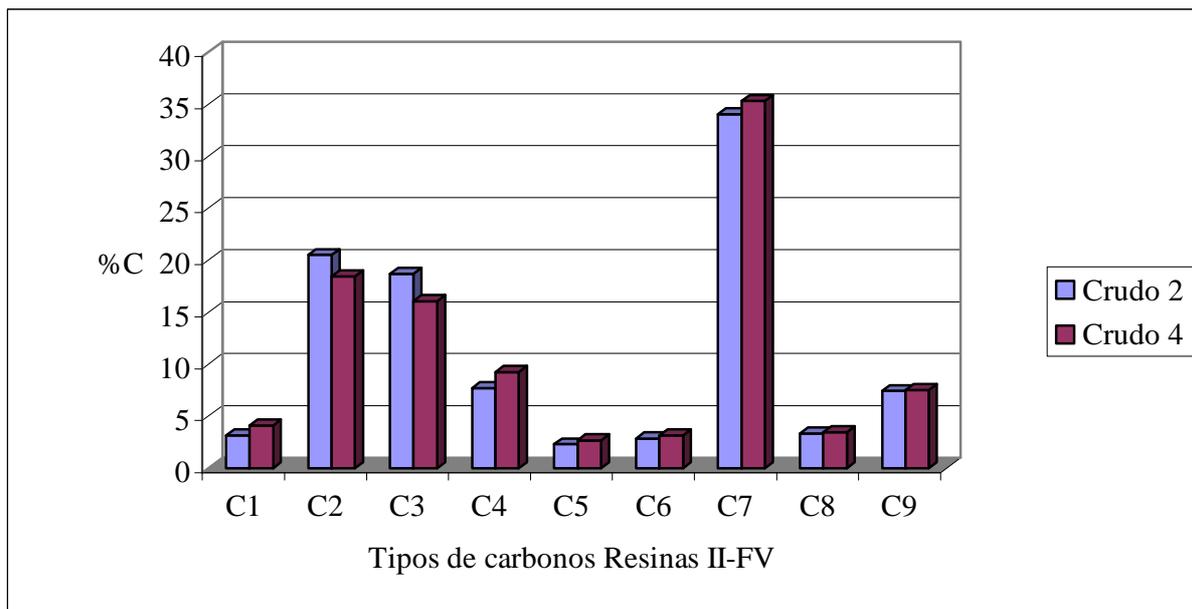


Figura 29. Resinas II (crudos 1 y 4) a. % H b. % de C

Tabla 21. Número promedio de carbonos (n) en grupos alquílicos y factor de aromaticidad (fa) en resinas I y II de FV.

| | Resinas | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Mezcla | Crudo 6 |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
| n | I | 5.0 | 4.6 | 5.1 | 10.2 | 6.2 | 5.2 |
| | II | 6.1 | 5.2 | 4.9 | 9.6 | 7.0 | 6.1 |
| fa | I | 0.45 | 0.51 | 0.43 | 0.39 | 0.40 | 0.41 |
| | II | 0.41 | 0.39 | 0.36 | 0.35 | 0.33 | 0.31 |

La longitud n de las resinas I de los crudos parafínicos y los aromáticos son menores que la de las resinas II, y el caso contrario sucede con los nafténicos (crudos 3 y 4). La diferencia en las resinas entre el crudo más parafínico y el más aromático (crudos 1 y 6, respectivamente) no muestran que este factor sea relevante en la estabilidad de los asfaltenos.

El factor de aromaticidad (fa) en todos los casos fue mayor para las resinas I que para las II. Los mayores fa lo poseen las resinas provenientes de los crudos más alifáticos (crudos 1 y 2), lo cual puede contribuir a que dichas resinas tengan un papel más activo en la estabilización de los asfaltenos del respectivo crudo.

MODELOS DE PREDICCIÓN PARA FONDOS DE VACÍO POR RMN-H

- Modelos SARA, propiedades físico-químicas y curva SimDis.

Los modelos de predicción de los componentes SARA de los fondos de vacío de crudos colombianos que se generaron a partir del espectro de RMN-¹H (Tabla 22) utilizando para su correlación métodos quimiométricos se resumen en la Tabla 23 (Ec. 28 a Ec. 31) para los generados por MLR. Por PLS se obtuvieron tanto modelos para la predicción de la composición SARA (Ec. 32 a Ec. 35) que se resumen en la Tabla 24 a Tabla 26 como para diferentes propiedades físico-químicas y el inicio de la curva SimDis-IBP- (Ec. 36 a Ec. 41).

Tabla 22. Porcentaje relativo de hidrógenos, por RMN-¹H, de los fondos de vacío,

| Tipo de H | FONDO VACIO | | | | | |
|-----------|-------------|---------|---------|---------|--------------|---------|
| | Crudo 1 | Crudo 2 | Crudo 3 | Crudo 4 | Crudo Mezcla | Crudo 6 |
| H1 | 0.0496 | 0.0425 | 0.2480 | 0.0698 | 0.1223 | 0.0783 |
| H2 | 0.4319 | 0.4622 | 0.8453 | 0.3622 | 0.5916 | 0.3992 |
| H3 | 3.1324 | 2.9972 | 4.5277 | 2.3768 | 3.0138 | 4.7032 |
| H4 | 1.5600 | 1.5315 | 2.6836 | 1.7864 | 2.2843 | 2.5678 |
| H5 | 0.0492 | 0.0748 | 0.1178 | 0.1056 | 0.1168 | 0.1200 |
| H6 | 0.4603 | 0.3514 | 0.6994 | 0.6716 | 0.9142 | 1.1036 |
| H7 | 2.6950 | 3.0705 | 4.3334 | 3.6648 | 4.8788 | 4.9068 |
| H8 | 2.1573 | 3.0527 | 3.5098 | 3.7426 | 4.3295 | 5.2634 |
| H9 | 1.2253 | 1.9617 | 3.4589 | 2.3356 | 2.7669 | 3.9546 |
| H10 | 11.3096 | 13.2902 | 13.2054 | 14.9478 | 16.1835 | 16.5736 |
| H11 | 55.5197 | 53.1100 | 47.5501 | 48.1018 | 44.4767 | 39.6080 |
| H12 | 21.4099 | 20.0553 | 18.8204 | 21.8350 | 20.3216 | 20.7046 |

| | |
|---|--------|
| saturados = -100.433 + 1.829*H11 + 1.564*H12 | Ec. 28 |
| aromáticos = 33.148 + 12.790*H2 - 8.504*H3 + 11.836*H4 | Ec. 29 |
| resinas = 38.287 - 10.433*H2 - 2.980*H3 + 4.9511*H4 | Ec. 30 |
| asfaltenos = -22.043 - 30.885*H2 + 6.545*H3 + 12.932*H4 | Ec. 31 |

Tabla 23. Criterios estadísticos de los modelos de predicción de la composición SARA, por RMN-¹H y MLR

| R ² | R ² Ajust. | % conf. | Ec. |
|----------------|-----------------------|---------|--------|
| 0.989 | 0.983 | 90 | Ec. 28 |
| 0.995 | 0.989 | 95 | Ec. 29 |
| 0.995 | 0.988 | 99 | Ec. 30 |
| 0.930 | 0.826 | 90 | Ec. 31 |

En la Tabla 24 se reportan los valores de los pesos de las variables generados por regresión PLS y en la Tabla 25 los componentes Cis.

Tabla 24. Peso de las variables H1-H12 para los fondos de vacío (modelo PLS).

| Tipo de H | comp1 | comp2 | comp3 | comp4 | comp5 |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H1 | -0.15976509 | -0.33446722 | 0.35208229 | 0.40278675 | 0.23046859 |
| H2 | -0.09545882 | -0.4348091 | 0.30777442 | 0.00835576 | -0.27346384 |
| H3 | -0.24974637 | -0.40015844 | -0.7404913 | 0.05579349 | 0.02950112 |
| H4 | -0.32368549 | -0.16690991 | -0.04905488 | 0.26860673 | -0.05719321 |
| H5 | -0.32450751 | 0.12749614 | 0.34590845 | 0.03347849 | 0.4851823 |
| H6 | -0.3270885 | 0.17682739 | -0.05414755 | 0.32263485 | -0.43281811 |
| H7 | -0.34441546 | 0.08732437 | 0.15231647 | -0.05217464 | -0.42497433 |
| H8 | -0.33949312 | 0.22725404 | -0.07695193 | -0.22840335 | 0.06766885 |
| H9 | -0.35176623 | -0.05917075 | -0.18918356 | -0.04741625 | 0.46676315 |
| H10 | -0.29517795 | 0.36627618 | 0.18543735 | -0.32153634 | -0.10244593 |
| H11 | 0.34933084 | -0.17554476 | 0.05591105 | -0.01349873 | 0.00248599 |
| H12 | 0.13836927 | 0.4856115 | 0.07462716 | 0.70463469 | 0.17797628 |

Tabla 25. Factores Cis para los fondos de vacío.

| Fondo de vacío | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|----------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|
| Crudo 1 | 15.42436623 | 5.4692271 | 4.55826542 | 10.776361 | 2.083585906 |
| Crudo 2 | 13.18667298 | 4.53108428 | 6.21934535 | 8.90641382 | 1.925637341 |
| Crudo 3 | 9.029373658 | 4.02892168 | 3.1134285 | 10.7232422 | 1.685859877 |
| Crudo 4 | 10.5865919 | 7.36880223 | 5.20772068 | 9.63715403 | 3.737252785 |
| Crudo Mezcla | 7.543486603 | 7.5256738 | 4.76310083 | 8.27555217 | 1.066157835 |
| Crudo 6 | 4.484763126 | 8.26262742 | 2.95075095 | 8.42687335 | 1.683580902 |

Los mejores modelos de predicción de la composición SARA por PLS se reportan de la Ec. 32 a la Ec. 35, en la Tabla 26, los CV-q² y R² de los mismos y en la Figura 30 las gráficas de correlación de los valores predichos vs. los experimentales.

| | |
|--|--------|
| saturados = 4.9748 + 3.46721*C1 + 0.301775*C2 - 1.86972*C3 - 1.44956*C4 | Ec. 32 |
| aromaticos = -16.1138 + 5.02467*C1 - 1.06454*C2 + 17.0616*C3 - 1.45774*C1*C3 | Ec. 33 |
| resinas = -1.41704 - 0.472204*C1 + 1.46598*C2 + 2.42553*C3 + 2.01788*C4 | Ec. 34 |
| asfaltenos = -4.08422 - 1.80311*C1 + 8.12515*C2 + 9.58871*C3 - 2.17643*C2*C3 | Ec. 35 |

Tabla 26. LOO* and CV-q² (Ecs. 28-31). Composición SARA calculada y medida (exp)

| Fondo vacío | SATURADOS | | AROMÁTICOS | | RESINAS | | ASFALTENOS | |
|-------------------|-----------|----------|------------|----------|---------|----------|------------|----------|
| | exp | calc.LOO | exp | calc.LOO | exp | calc.LOO | exp | calc.LOO |
| Crudo 1 | 35.8 | 35.9019 | 30.3 | 30.3863 | 32.1 | 32.1358 | 1.8 | 1.7922 |
| Crudo 2 | 27.9 | 27.3665 | 31.7 | 33.1609 | 32.1 | 32.1009 | 7.3 | 7.0284 |
| Crudo 3 | 16 | 16.173 | 37.5 | 37.6717 | 29.4 | 29.4038 | 15 | 15.4213 |
| Crudo 4 | 20.5 | 20.5455 | 39.2 | 36.643 | 36.5 | 36.3655 | 3.6 | 3.2457 |
| Crudo Mezcla | 11.6 | 12.4588 | 41.6 | 41.2884 | 34.2 | 34.317 | 10.6 | 11.3117 |
| Crudo 6 | 5.8 | 5.118 | 28.6 | 30.2223 | 32.8 | 32.7874 | 30.3 | 29.9164 |
| CV-q ² | | 0.997 | | 0.919 | | 0.999 | | 0.998 |
| R ² | | 0.998 | | 0.973 | | 0.999 | | 0.998 |

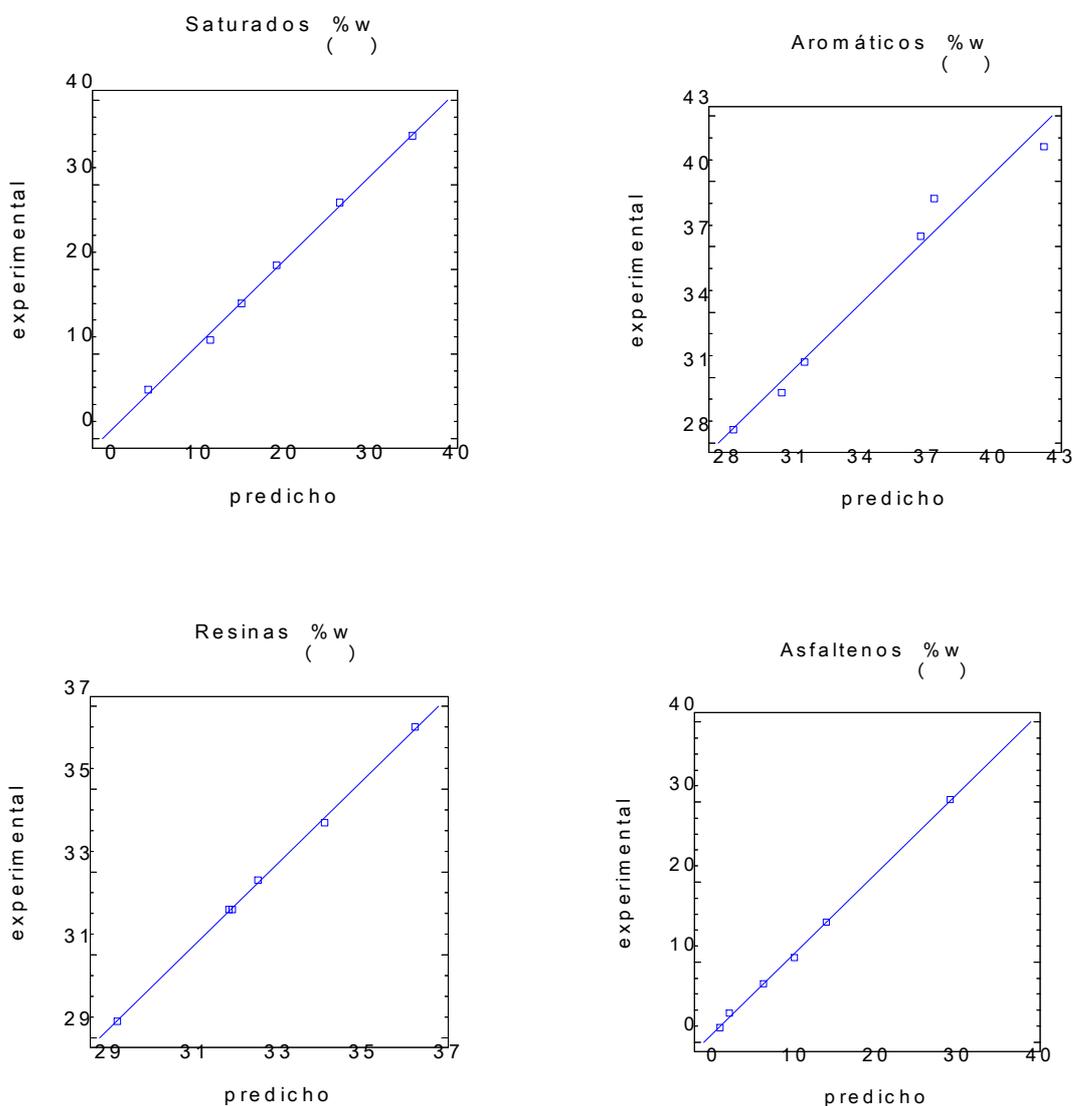


Figura 30. Gráficas de correlación de valores predichos vs experimentales de los modelos PLS de predicción de la composición SARA (Ecs. 32-35) de los fondos de vacío por RMN-¹H.

- **Modelos de propiedades Físico-químicas.**

Los mejores modelos obtenidos para la predicción de las propiedades físico-químicas a partir del espectro de RMN-¹H de los fondos de vacío se reportan desde la Ec. 36 a la Ec. 43. Los valores de los respectivos R² y CV-q² se reportan en la Tabla 27.

| | |
|---|--------|
| °API = -30.816 - 0.564*C1 + 2.152*C2 + 2.695*C3 + 1.929*C4 | Ec. 36 |
| azufreppm = 34728.1 + 1366.03*C1 + 4423.33*C2 + 3200.45*C3 | Ec. 37 |
| Ntotal = 11935.2 + 794.627*C1 + 72.945*C2 + 149.719*C3 + 377.493*C4 | Ec. 38 |
| CERAS = 0.286 - 0.0457*C1 + 4.039*C2 + 0.556*C3 + 2.934*C4 | Ec. 39 |
| Ins. n-C ₅ = 103.569 + 5.981*C1 + 12.393*C2 - 2.867*C3 + 0.835*C1*C2 - 1.229*C2*C3 | Ec. 40 |
| Ins. n-C ₇ = 83.3565 + 2.589*C1 + 0.273*C1*C2 + 9.014*C2 + 2.836*C3 | Ec. 41 |
| Ni = -122.469 + 27.575*C1 + 19.965*C2 + 66.264*C3 + 45.371*C4 | Ec. 42 |
| SIMDIS IBP = -37.601 - 8.476*C1 + 61.877*C2 + 63.695*C4 - 90694*C2*C4 | Ec. 43 |

Tabla 27. R² y CV-q² (ecs. 36-43) propiedades físico-químicas e IBP (SimDis)

| Propiedad | R ² | CV-q ² |
|-----------------------|----------------|-------------------|
| °API | 0.987 | 0.93 |
| Azufre (%w) | 0.996 | 0.80 |
| N total | 0.993 | 0.95 |
| %ceras | 0.998 | 0.99 |
| Ins. n-C ₅ | 0.999 | 0.98 |
| Ins. n-C ₇ | 0.999 | 0.87 |
| Ni (ppm) | 0.999 | 0.99 |
| IBP (SimDis HT) | 0.985 | 0.98 |

Los valores de los estadísticos R², los CV-q² y las gráficas de correlación (Figura 31) de los modelos seleccionados indican un alto grado de correlación y fortaleza en su capacidad de predicción cuando se desee calcular una de estas propiedades a partir solamente de su espectro de RMN-¹H. El CV-q² del °API, N total, %ceras, Ni e IBP es muy cercano a uno, indicando con ello que los modelos escogidos finalmente son muy buenos. Para las demás propiedades y la curva de destilación SimDis a alta temperatura no se encontraron modelos que superaran las condiciones impuestas en este trabajo (punto 4.1.3 y ANEXO 1).

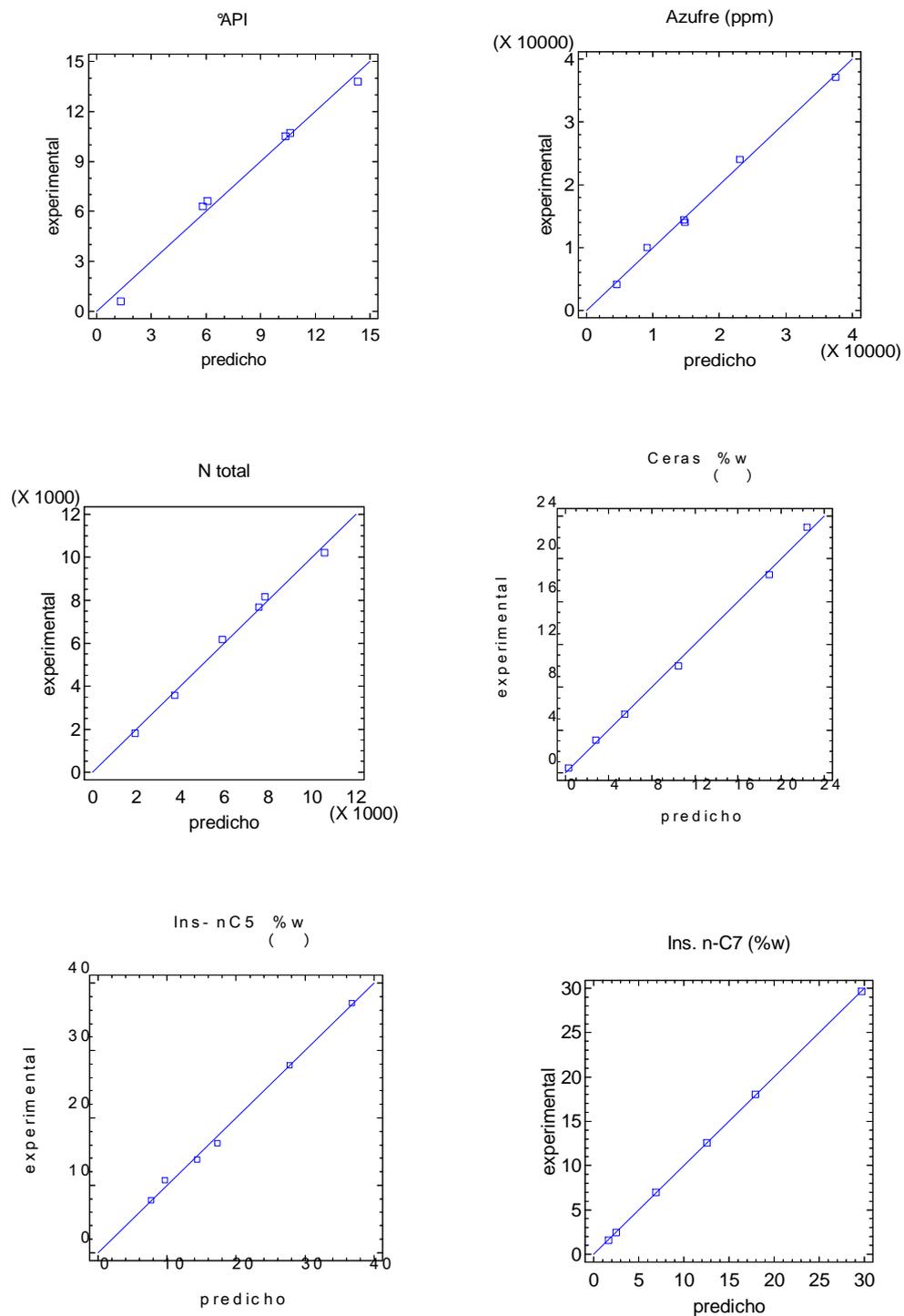


Figura 31. Gráficas de correlación de valores predichos vs. experimentales de los modelos de propiedades físico-químicas de Fondos de vacío obtenidos por RMN-¹H.

5.2.4 Predicción del rendimiento del proceso Demex.

- Modelo predicción rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo condiciones diferentes de DEMEX.

En la Tabla 28 se muestran los resultados de RMN-¹H, las condiciones de desasfaltado y el rendimiento del DMO (Rend.DMO, %m) obtenido bajo esas condiciones.

Tabla 28. Fondos de vacío, áreas de RMN-¹H . % DMO obtenido bajo diferentes condiciones de S/c y Trect. en el proceso DEMEX.

| | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 | H10 | H11 | H12 | S/C | Trect. [°C] | Rend. DMO [%m] |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-----|-------------|----------------|
| 1 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 5 | 100 | 43 |
| 2 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 6.5 | 100 | 48 |
| 3 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 8.5 | 100 | 49 |
| 4 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 5 | 115 | 38 |
| 5 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 6.5 | 115 | 44 |
| 6 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 8.5 | 115 | 44 |
| 7 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 5 | 120 | 34 |
| 8 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 6.5 | 120 | 43 |
| 9 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 | 8.5 | 120 | 44 |
| 10 | 0.10 | 0.50 | 3.57 | 1.96 | 0.05 | 0.78 | 4.54 | 3.68 | 3.20 | 14.67 | 46.17 | 20.77 | 5 | 115 | 53 |
| 11 | 0.10 | 0.50 | 3.57 | 1.96 | 0.05 | 0.78 | 4.54 | 3.68 | 3.20 | 14.67 | 46.17 | 20.77 | 6.5 | 115 | 54 |
| 12 | 0.10 | 0.50 | 3.57 | 1.96 | 0.05 | 0.78 | 4.54 | 3.68 | 3.20 | 14.67 | 46.17 | 20.77 | 8.5 | 115 | 56 |
| 13 | 0.11 | 0.51 | 3.54 | 1.71 | 0.07 | 0.72 | 4.06 | 3.32 | 2.82 | 14.29 | 48.86 | 19.99 | 6.5 | 115 | 56 |
| 14 | 0.12 | 0.58 | 4.33 | 2.13 | 0.05 | 0.80 | 4.80 | 3.93 | 3.31 | 15.14 | 44.88 | 19.94 | 6.5 | 115 | 49 |
| 15 | 0.16 | 0.58 | 4.27 | 3.17 | 0.61 | 1.22 | 5.09 | 3.86 | 3.41 | 14.53 | 43.92 | 19.18 | 6.5 | 115 | 48 |
| 16 | 0.10 | 0.50 | 3.79 | 1.99 | 0.05 | 0.73 | 4.56 | 3.66 | 3.16 | 15.02 | 46.25 | 20.17 | 6.5 | 115 | 54 |
| 17 | 0.10 | 0.51 | 3.93 | 2.11 | 0.07 | 0.85 | 4.90 | 4.06 | 3.52 | 15.64 | 43.45 | 20.85 | 6.5 | 115 | 54 |
| 18 | 0.18 | 0.67 | 4.60 | 3.96 | 0.71 | 1.20 | 5.20 | 3.97 | 3.61 | 14.01 | 42.35 | 19.54 | 6.5 | 115 | 37 |
| 19 | 0.15 | 0.55 | 4.14 | 3.83 | 0.58 | 1.07 | 4.89 | 3.76 | 3.42 | 13.46 | 44.23 | 19.91 | 6.5 | 115 | 51 |
| 20 | 0.12 | 0.50 | 4.12 | 3.82 | 0.61 | 1.05 | 4.79 | 3.66 | 3.36 | 13.71 | 44.48 | 19.77 | 6.5 | 115 | 53 |
| 21 | 0.12 | 0.50 | 3.69 | 3.49 | 0.50 | 1.03 | 4.80 | 3.74 | 3.38 | 13.11 | 45.08 | 20.56 | 6.5 | 115 | 53 |
| 22 | 0.15 | 0.56 | 4.00 | 3.66 | 0.65 | 1.16 | 5.01 | 3.87 | 3.50 | 13.46 | 44.33 | 19.65 | 6.5 | 115 | 44 |
| 23 | 0.20 | 0.74 | 4.50 | 3.81 | 0.73 | 1.14 | 4.99 | 3.80 | 3.44 | 13.42 | 43.98 | 19.24 | 6.5 | 115 | 34 |

En las Ec. 44 y Ec. 45 se reportan los mejores modelos obtenidos por MLR y PLS, respectivamente, y en la Tabla 29 se reportan los criterios estadísticos R² y CV-q². De esta, se puede concluir que la correlación PLS predice mejor el rendimiento del DMO producido en el proceso DEMEX bajo condiciones diferentes de relación solvente:carga y temperatura de rectificación. El CV-q² del PLS es muy superior al del modelo MLR

$$\text{RendDMO (MLR)} = -2554.52 + 63.48*H3 + 68.28*H4 + 99.57*H6 + 30.15*H10 + 22.27*H11 + 38.04*H12 + 1.69*solvCarga - 0.29*Trect - 9.63*H3*H4 \quad \text{Ec. 44}$$

$$\text{RendDMO (PLS)} = -79.2165 - 22.5471*C1 + 26.7119*C2 - 51.4457*C3 + 83.6256*C4 - 8.74693*C7 + 124.288*C8 - 57.3382*C9 + 276.487*C10 + 181.602*C11 - 177.397*C12 \quad \text{Ec. 45}$$

Tabla 29. Modelos MLR y PLS. RendDMO de diferentes cargas y condiciones DEMEX.

| Modelo | R ² (%) | CV-q ² | Ec. No. |
|--------|--------------------|-------------------|---------|
| MLR | 0,930 | 0,608 | Ec. 44 |
| PLS | 0,950 | 0,943 | Ec. 45 |

Del modelo MLR se podría rescatar que los protones H3, 4, 6, 10, 11 y 12 y sus estructuras carbonadas respectivas, son las que más afectan o son importantes en el proceso DEMEX. Es decir, ellas son las que se ven más afectadas por la interacción con el precipitante apiasol.

El apiasol es una mezcla de propano - butanos principalmente. Por la condiciones del proceso DEMEX, el producto DMO (aceite desmetalizado) no tiene asfaltenos. Por lo anterior, tanto los compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos se ven afectados por su solubilidad en el apiasol y, principalmente los asfaltenos y parte de las resinas, floculan y precipitan durante el proceso.

- Modelo predicción rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo las mismas condiciones DEMEX.

En la Tabla 30 se muestran los resultados del proceso de desasfaltado, bajo las mismas condiciones, de fondos de vacío de diferente composición. Ellos son: el %w de DMO y %w de Fondo demex y las áreas de RMN-¹H de dichos fondos. El producto DMO es posteriormente sometido a hidrogenación y pasa a ser carga de FCC, cuyo producto principal es gasolina, el más valioso de la refinación.

Tabla 30. Fondos de vacío y rendimientos de DMO y fondo demex. Áreas de RMN-¹H

| FV | Rend. DMO Rend. F.DX | | Áreas de RMN- ¹ H | | | | | | | | | | | |
|----|----------------------|------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | [%m] | [%m] | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 | H7 | H8 | H9 | H10 | H11 | H12 |
| 1 | 44 | 56 | 0.12 | 0.55 | 4.00 | 2.02 | 0.04 | 0.79 | 4.80 | 3.84 | 3.30 | 15.22 | 45.49 | 19.85 |
| 2 | 54 | 46 | 0.10 | 0.50 | 3.57 | 1.96 | 0.05 | 0.78 | 4.54 | 3.68 | 3.20 | 14.67 | 46.17 | 20.77 |
| 3 | 56 | 44 | 0.11 | 0.51 | 3.54 | 1.71 | 0.07 | 0.72 | 4.06 | 3.32 | 2.82 | 14.29 | 48.86 | 19.99 |
| 4 | 49 | 51 | 0.12 | 0.58 | 4.33 | 2.13 | 0.05 | 0.80 | 4.80 | 3.93 | 3.31 | 15.14 | 44.88 | 19.94 |
| 5 | 48 | 52 | 0.32 | 1.05 | 5.70 | 3.74 | 1.08 | 1.89 | 6.63 | 4.64 | 4.17 | 15.47 | 38.13 | 17.18 |
| 6 | 48 | 53 | 0.16 | 0.58 | 4.27 | 3.17 | 0.61 | 1.22 | 5.09 | 3.86 | 3.41 | 14.53 | 43.92 | 19.18 |
| 7 | 54 | 46 | 0.10 | 0.50 | 3.79 | 1.99 | 0.05 | 0.73 | 4.56 | 3.66 | 3.16 | 15.02 | 46.25 | 20.17 |
| 8 | 54 | 46 | 0.10 | 0.51 | 3.93 | 2.11 | 0.07 | 0.85 | 4.90 | 4.06 | 3.52 | 15.64 | 43.45 | 20.85 |
| 9 | 37 | 63 | 0.18 | 0.67 | 4.60 | 3.96 | 0.71 | 1.20 | 5.20 | 3.97 | 3.61 | 14.01 | 42.35 | 19.54 |
| 10 | 51 | 49 | 0.15 | 0.55 | 4.14 | 3.83 | 0.58 | 1.07 | 4.89 | 3.76 | 3.42 | 13.46 | 44.23 | 19.91 |
| 11 | 53 | 47 | 0.12 | 0.50 | 4.12 | 3.82 | 0.61 | 1.05 | 4.79 | 3.66 | 3.36 | 13.71 | 44.48 | 19.77 |
| 12 | 53 | 47 | 0.12 | 0.50 | 3.69 | 3.49 | 0.50 | 1.03 | 4.80 | 3.74 | 3.38 | 13.11 | 45.08 | 20.56 |
| 13 | 44 | 56 | 0.15 | 0.56 | 4.00 | 3.66 | 0.65 | 1.16 | 5.01 | 3.87 | 3.50 | 13.46 | 44.33 | 19.65 |
| 14 | 34 | 66 | 0.20 | 0.74 | 4.50 | 3.81 | 0.73 | 1.14 | 4.99 | 3.80 | 3.44 | 13.42 | 43.98 | 19.24 |

La Ec. 46 muestra el polinomio de predicción del rendimiento de DMO (%m) que se obtiene a partir del espectro de RMN-¹H. Su R² de 96% (Tabla 31) demuestra su buena correlación entre las áreas de RMN y el rendimiento del producto. El P-value de 0,0005 indica que dicho modelo es más de un 99% confiable. En el ANEXO 3 se muestran los estadísticos de la MLR de este modelo. En la Figura 32 se muestra la correlación entre los datos experimentales y los calculados con la mencionada ecuación. El modelo PLS predice mejor que el modelo obtenido por MLR su R² de 97,04 y CV-q² de 0,998 son muy buenos y confiables.

$$\text{RendDMO (MLR)} = -213.28 - 26.70 \cdot \text{H3} + 35.94 \cdot \text{H4} + 104.71 \cdot \text{H8} - 164.62 \cdot \text{H9} + 16.92 \cdot \text{H10} + 8.91 \cdot \text{H12} \quad \text{Ec. 46}$$

$$\begin{aligned} \text{RendDMO (PLS)} = & -16.82 + 64.43 \cdot \text{C1} - 33.32 \cdot \text{C2} + 511.31 \cdot \text{C3} - 22.31 \cdot \text{C4} \\ & - 0.83 \cdot \text{C5} + 9.02 \cdot \text{C6} - 36.60 \cdot \text{C7} - 127.9 \cdot \text{C8} + \\ & 144.93 \cdot \text{C9} - 5.65 \cdot \text{C1} \cdot \text{C1} + 2.39 \cdot \text{C1} \cdot \text{C2} - \\ & 32.89 \cdot \text{C1} \cdot \text{C3} \end{aligned} \quad \text{Ec. 47}$$

Tabla 31. Modelos MLR y PLS de predicción RendDMO de diferentes cargas y bajo las mismas condiciones DEMEX.

| Modelo | R ² (%) | CV-q ² | Ec. No. |
|--------|--------------------|-------------------|---------|
| MLR | 0.962 | 0,610 | Ec. 46 |
| PLS | 0.970 | 0,998 | Ec. 47 |

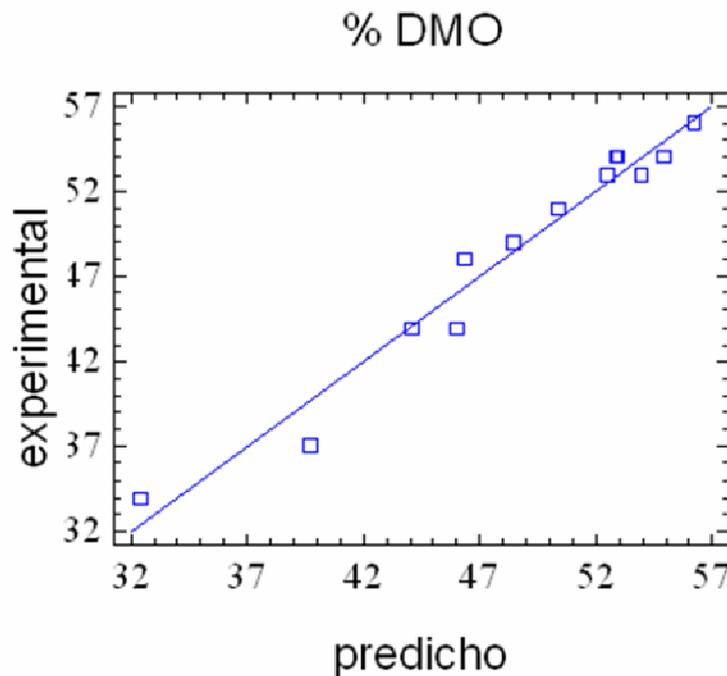


Figura 32. Rendimiento de DMO experimental y calculado.

El objetivo principal de la generación de un modelo predicción del rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo condiciones diferentes de DEMEX y otro modelo para la predicción rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo las mismas condiciones DEMEX se cumplió. En la industria de la refinación ambas situaciones se pueden dar. Lo ideal es que la carga siempre sea la misma, pero la realidad colombiana es diferente y ésta es variable. Por eso se obtuvieron ambos modelos.

5.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO CASTILLA Y OXIDACIÓN CON IONES RUTENIO (RICO) LAS SUBFRACCIONES RESPECTIVAS.

5.3.1 Diseño experimental del “Onset” de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla con n-heptano.

En la Tabla 32 se reportan los resultados del diseño experimental para la determinación del “onset” de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla, los gramos y %m de ellos precipitados bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y solvente.

Tabla 32. Matriz de diseño y resultados. Muestra por exp= 2 g asfaltenos crudo Castilla.

| exp No. | temp | presion | Solvente | Onset con n-C ₇ (ml) | % asfaltenos precipitados |
|---------|------|---------|----------|---------------------------------|---------------------------|
| 1 | -1 | 1 | 1 | 50,25 | 39,2 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 35,50 | 54,5 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 40,84 | 39,5 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 33,65 | 60,0 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 28,81 | 60,1 |
| 6 | -1 | -1 | 1 | 45,11 | 40,0 |
| 7 | 1 | -1 | 1 | 46,44 | 48,5 |
| 8 | 1 | 1 | -1 | 30,15 | 36,5 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | 45,98 | 37,0 |
| 10 | amb | amb | -1 | 41,16 | 63,1 |
| 11 | amb | amb | 1 | 47,27 | 39,3 |

| Variable | NIVEL | | |
|--------------|---------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | -1 | 0 | 1 |
| temp (°C) | 60 | 75 | 90 |
| presión(psi) | 165 | 252,5 | 340 |
| solvente | tolueno | Tol:CH ₂ Cl ₂ | CH ₂ Cl ₂ |

Se presentan los resultados de los dos mejores modelos obtenidos. Para el primero se excluyeron los experimentos realizados a temperatura y presión ambiente.

$$(\text{exp-1-9}) \text{ onset n-C7 (ml)} = 40,15 + 6,79 * \text{ste} - 2,31 * \text{temp} + 1,65 * \text{pres} + 1,57 * \text{ste} * \text{temp} - 1,43 * \text{temp} * \text{pres} - 0,48 * \text{pres} * \text{ste} \quad \text{Ec. 48}$$

$$(\text{exp-1-11}) \text{ onset n-C7 (ml)} = 40,17 + 6,89 * \text{ste} - 2,37 * \text{temp} + 1,60 * \text{pres} + 1,21 * \text{ste} * \text{temp} \quad \text{Ec. 49}$$

Donde :

onsetnC7 = ml de n-heptano adicionados.

temp = temperatura.

pres = presión.

ste = solvente

Tabla 33. Resultados del Diseño de experimentos para el “onset” de precipitación.

| Exps. | R ² | R ² ajust. | Ec.No. |
|-----------------|----------------|-----------------------|--------|
| Tabla 32 | | | |
| 1-9 | 0.999 | 0.998 | Ec. 48 |
| 1-11 | 0.962 | 0.931 | Ec. 49 |

De los polinomios de la Tabla 33, es decir, la Ec. 48 y Ec. 49, se concluye que el mejor modelo es el que no incluye los experimentos No. 10 y 11 (a temperatura y presión ambiente) ya que sus R² y R² ajustado son mejores. Sin embargo la magnitud de los coeficientes de las variables significativas son del mismo orden, exceptuando que en el primer modelo también son significativas las interacciones temp*pres y pres*ste, lo cual se corrobora con el diagrama de pareto de este diseño (Figura 33). El modelo de la Ec. 49 tendría la ventaja de poder predecir el onset bajo rangos de temperatura desde la ambiente (24°C) hasta 90°C y de presión desde la ambiente (16,63 psi) hasta 340 psi.

De ambos modelos (Ec. 48 y Ec. 49) y la gráfica de los efectos principales (Figura 34) es concluyente decir que el solvente con que inicialmente se disolvieron los asfaltenos, es la variable que más afecta el “onset” ya que tanto la magnitud de su coeficiente como la pendiente son mayores que en las otras variables. Al disolver con diclorometano se necesita adicionar más n-heptano para lograr el onset que con tolueno. De la Figura 35 se concluye o diferencian dos grupos de muestras (las disueltas en tolueno y las disueltas en diclorometano). Una, de 28,8 hasta 41,16 ml de n-heptano para el tolueno como solvente y de 45,11 hasta 50,25 ml de n-heptano para el diclorometano como solvente. Se puede concluir que el diclorometano, además de disolver los asfaltenos del crudo Castilla, los estabiliza en solución más que el tolueno.

Los asfaltenos son una mezcla heterogénea de cientos de miles de compuestos químicos diferentes en estructura pero con similar comportamiento de solubilidad. Sus propiedades varían con la fuente o crudo origen y con el método de extracción, es decir, son sensibles al tipo de solvente usado para disolverlos, precipitarlos y lavarlos. (Alboudwarej et al., 2002; Speight, 1998).

De las otras variables significativas en orden, de mayor a menor, del efecto de ellas sobre el onset, se tiene: la temperatura (efecto negativo), la presión (efecto positivo) y la interacción solvente*temperatura (efecto positivo).

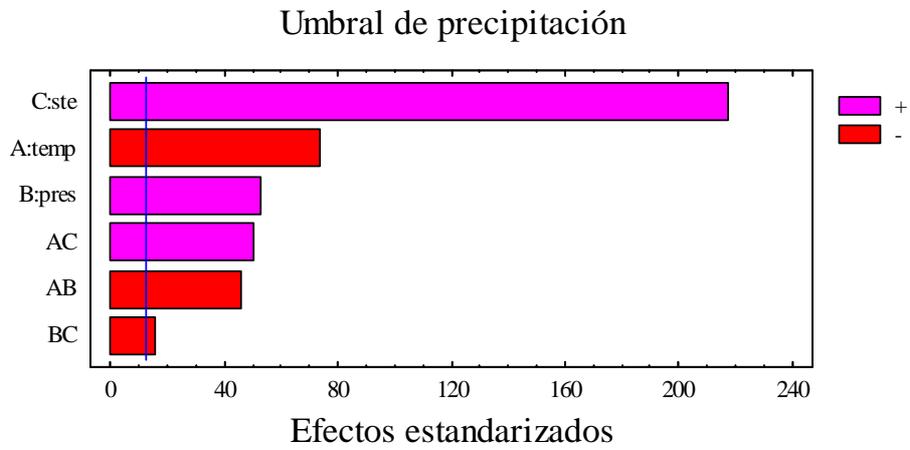


Figura 33. Diagrama de pareto Diseño experimental onset de precipitación asfaltenos crudo Castilla.

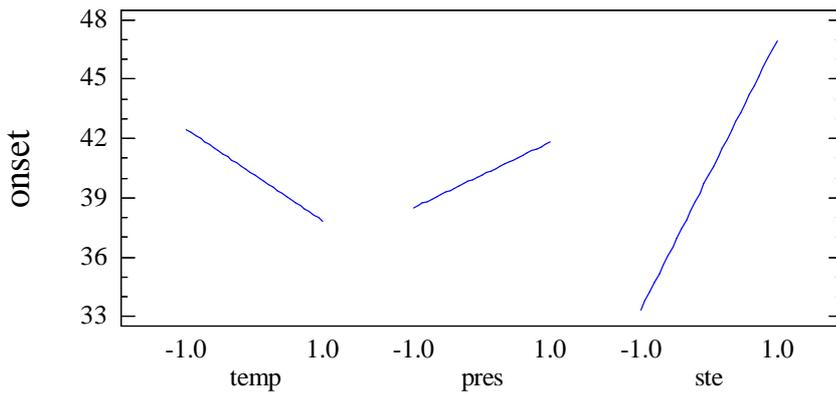


Figura 34. Gráfica de los efectos de las variables sobre el onset de precipitación.

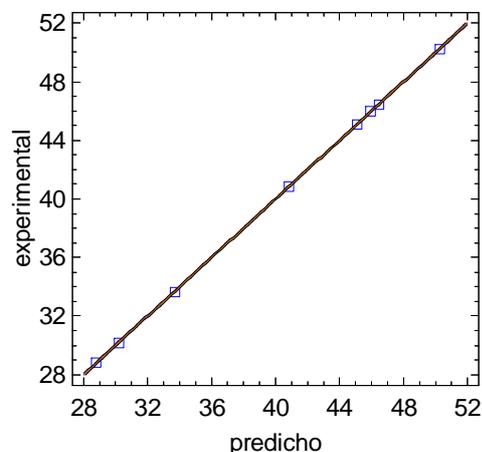


Figura 35. Gráfica de ml de n-heptano predichos vs. ml de n-heptano experimentales Ec. 49.

Para la determinación del “onset” de precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla se usó radiación electromagnética en el rango de la región del infrarrojo cercano –NIR. La región del NIR se extiende de 780 a 2500 nm, pero la más usada es la 1100 a 2500 nm. Las bandas de absorción se deben a sobretonos o combinaciones de vibraciones por alargamiento del enlace C-H de grupos metilénicos, olefínicos y aromáticos. También se observan transiciones electrónicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, y la atenuación de la luz por absorbancia y dispersión [89]

En esta región del espectro electromagnético los crudos exhiben un amplio rango de coeficientes de extinción debido a dos mecanismos posibles: absorción y dispersión. La coloración de los crudos indica que en la región visible esa absorción contribuye al coeficiente de extinción, y por inferencia, se espera que ella también lo haga en el rango del NIR. Pero la dispersión de la luz, que ocurre en el *onset*, también puede significativamente contribuir a la disminución de la transmitancia de la luz así como lo hace el carbón para la región VIS [90].

En el caso de los asfaltenos varios mecanismos son posibles debidos a que los sistemas de anillos aromáticos policondensados que posiblemente existen en ellos pueden experimentar transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ y por esa razón absorbe en el rango VIS y NIR. Al aumentar el tamaño del sistema aromático, la banda de absorción se corre a baja energía. Solamente grandes sistemas de anillos aromáticos fusionados poseen transiciones electrónicas en el rango del NIR. Igualmente, sistemas de anillos con heteroátomos poseen transiciones $n \rightarrow \pi^*$ pero más débiles en intensidad. Además, los complejos con transferencia de carga pueden producir absorciones a longitudes de onda largas. Mediciones de EPR de carbones sugieren que los radicales libres también contribuyen al espectro y por lo tanto, se podría pensar que también lo hagan en los asfaltenos. Los sobretonos de las transiciones vibracionales también pueden ser observadas en el NIR, pero son poco interesantes.

La dispersión de la luz con $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$ en los crudos es posible por partículas de aproximadamente $0,01 \mu\text{m}$, es decir, está en el límite de la dispersión Rayleigh en donde la dispersión y la absorción de la radiación electromagnética contribuyen así:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{dispersión}} + \sigma_{\text{absorbancia}} \quad \text{Ec. 50}$$

Si el tamaño de la partícula es del mismo orden que la λ de la luz dispersada, la dispersión Rayleigh ya no aplica y dependerá de número de partículas y de sección transversal (σ_{tot}). Así, la sección transversal está relacionada linealmente a la densidad óptica (OD)

$$OD = \log\left(\frac{I_o}{I}\right) = 0,434N\sigma_{\text{tot}} \quad \text{Ec. 51}$$

I_o e I : intensidades incidente y transmitida

Mullins [90] al hacer dilución de soluciones de asfaltenos encontró que la amplia absorción en el NIR se debe a la absorción de la REM. El mecanismo que domina la atenuación de la luz en las soluciones de asfaltenos es la absorción y no la dispersión, así, en el rango del NIR la dispersión no es más que un poco por ciento.

En estudios de agregados de asfaltenos se encontró que además de absorber también dispersan la luz incrementando la atenuación. Encontraron que la relación de dispersión a absorción depende del radio al cubo (r^3) del agregado y la dispersión aumenta con el incremento del radio del agregado. También, en un estudio comparativo de agregación de asfaltenos de crudos y sistemas modelo, a alta presión, usando espectroscopia NIR, encontraron que en el umbral la elevación de la línea base es debida a la dispersión, confirmando con esto que el cambio en la línea base se debe al crecimiento de los agregados de asfaltenos. Los sistemas modelo libres de asfaltenos no mostraron cambios en la línea base por disminución de la presión. Con Análisis de Componentes Principales (PCA) también demostraron que el efecto producido por el agregamiento de los asfaltenos es fácilmente distinguible de los efectos de la compresibilidad del fluido, un efecto que influye el espectro NIR a alta presión [89].

Los modelos del onset de precipitación de asfaltenos parten de suposiciones sencillas (nucleación de un compuesto puro en un solvente puro) [91]. Un crudo es una mezcla tan compleja que describir cada uno de los componentes en detalle es impráctico. La más simple aproximación es tratar el crudo como una mezcla de dos pseudo-componentes: asfaltenos y el resto del crudo. Si suponemos, entonces, que los asfaltenos son solvatados por su medio circundante, se podría aplicar la teoría de polímeros de Flory-Huggins en la cual hay una mezcla de moléculas muy grandes con pequeñas (solvente). El cambio en la energía libre de Gibbs a presión constante puede ser evaluado como:

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT [n_m \ln \phi_m + n_a \ln \phi_a + n_m \phi_a (v_m/RT) (\delta_a - \delta_m)^2] \quad \text{Ec. 52}$$

Donde v es el volumen molar y δ los parámetros de solubilidad. a=asfaltenos, m= el resto. Para encontrar la relación entre ΔG_{mez} y la fracción molar de asfalteno (x_a), se necesita definir su volumen molar y parámetros de solubilidad, y estos, son generalmente seleccionados arbitrariamente porque para la mezcla real no es posible por ahora obtenerlos sino por soluciones numéricas, las cuales concluyen que hay tres momentos con respecto a la estabilidad de los asfaltenos: un ambiente metaestable en el cual existe el potencial de la floculación de asfaltenos, un momento visible u onset en el cual se observan microscópicamente los asfaltenos y un momento de inestabilidad absoluta en el cual ocurre la floculación.

La dimensión de coloides de asfaltenos se demostró que cambian bajo diferentes condiciones y tratamientos. En estudios con small-angle neutron scattering (SANS) encontraron que con el aumento de la temperatura los coloides de asfaltenos, en tolueno, pueden disociarse en agregados más pequeños con menos polidispersidad. También, al aumentar la temperatura encontraron que ligeramente se reduce el tamaño de los coloides de asfaltenos en mezclas con pentano [92].

La tendencia de las moléculas de los asfaltenos a asociarse se muestra en la Figura 36, la cual debe ser recta en la gráfica de concentración contra la constante dieléctrica de la solución de asfaltenos si no hay asociación en esos intervalos de concentración. Las muestras analizadas mostraron que los asfaltenos del crudo Louisiana en solución de tolueno se agregan a concentraciones >0.25 %w y que sus asfaltenos depositados en los yacimientos lo hacen a 0.0042 %w, indicando que ellos se agregan aún a concentraciones muy diluidas [93].

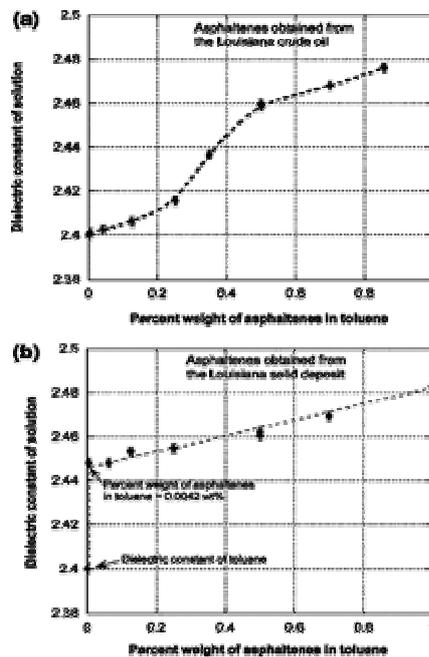


Figura 36. Constante dieléctrica vs porcentaje en peso de a) asfalteno del crudo Louisiana en tolueno. b) Depósitos asfálticos Louisiana en tolueno. [93]

Los heteroátomos presentes en las moléculas de los asfaltenos juegan un papel muy importante en la estabilidad del petróleo. El N se ha encontrado presente en varios heterociclos y anillos aromáticos. El O en forma de grupos carboxílicos, ceto y fenoles y el S en tiofenos altamente condensados, benzotiofenos, dibenzotiofenos y naftobenzotiofenos [3]

5.3.2 Modelo de predicción de asfaltenos precipitados.

En la Tabla 34 se reportan los resultados del diseño experimental para la determinación del porcentaje de asfaltenos precipitados bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y solvente.

$$\%(\text{w}) \text{ Asf. Prec} = 45,13 - 7,14*\text{pres} - 3,70*\text{ste} + 3,37*\text{pres}*\text{ste} - 1,41*\text{temp}*\text{pres} \quad \text{Ec. 53}$$

Donde :

temp = temperatura.

pres = presión.

ste = solvente

Tabla 34. Resultados del Diseño de experimentos para el porcentaje de asfaltenos precipitados.

| Exps. Tabla 32 | R ² | R ² ajust. | Ec.No. |
|---------------------|----------------|-----------------------|--------|
| 1-11 (menos el No2) | 0.976 | 0.956 | Ec. 53 |

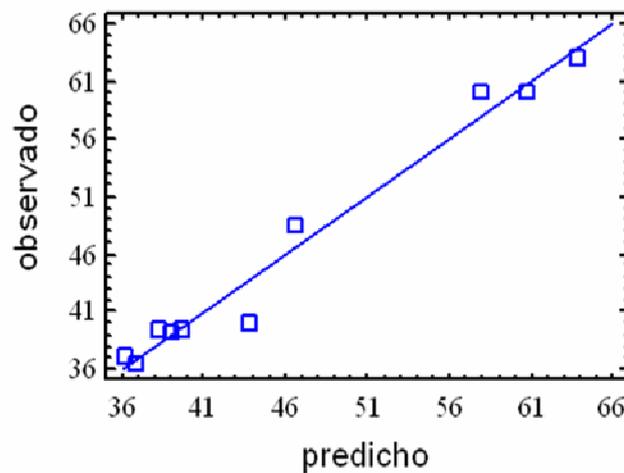


Figura 37. Gráfica de %m de asfaltenos precipitados predichos vs. experimentales Ec. 53

Del modelo de predicción del %asfaltenos precipitados (Ec. 53), se puede concluir que las variables que más afectan este valor son la presión, el solvente y la interacción pres*solv. El mayor coeficiente lo tiene la presión de modo negativo, es decir, que a menor presión se obtendría mayor cantidad de asfaltenos precipitados. Pero, el solvente y la interacción solv*pres también juegan un papel importante ya que son la segunda y tercera variable en importancia. En los experimentos Nos. 10 y 11 (ver Tabla 32) que fueron realizados a presión ambiente se observa que la mayor cantidad de asfaltenos precipitados (63,1% m) fue para el caso a presión ambiente y tolueno como solvente; y para el experimento No.11 sólo fue del 39,3 % m los asfaltenos precipitados, uno de los de menor valor, para el caso a presión ambiente y diclorometano como disolvente, indicando con esto que tanto la aromaticidad como la polaridad de los disolventes o de las moléculas de asfaltenos juegan un papel fundamental en las propiedades de los asfaltenos.

La precipitación de los asfaltenos en crudos vivos inducida por cambios de presión, es un proceso continuo en donde después de iniciado el proceso se pasa a la detección del umbral y posteriormente inicia la aparición de flóculos. La subsecuente reducción de la presión está asociada con la reducción del poder solvatante del crudo y el material precipitado. En los cambios desde 13 000 psi hasta 6 000 psi y posterior aumento a la presión inicial, seguidos por NIR para caracterizar la precipitación de asfaltenos, se encontró reversibilidad en el proceso de floculación [94].

El incremento de la presión solamente afectará los parámetros de solubilidad a través del volumen (porque la energía cohesiva depende solamente de la temperatura) y esta inducirá un incremento en el parámetro de solubilidad (δ). El parámetro de solubilidad fue definido por Hildebrand y Scout así:

$$\delta = \left(\frac{-E(T)}{V(T, P)} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 54}$$

donde $-E$ es la energía cohesiva y V es el volumen molar del líquido.

El parámetro de solubilidad es una propiedad de equilibrio a través de la energía cohesiva (o la presión interna de los solventes, los cuales se suponen no-polares) y una de no-equilibrio con el volumen tomado a cualquier (T,P) [95].

(Libro Otto, pag 465) Hildebrand definió el parámetro de solubilidad, el cual está relacionado a la presión interna como la relación de la tensión superficial y la raíz cúbica del volumen molar:

$$\delta = \gamma V^{-1/3} \quad \text{Ec. 55}$$

$$(\text{dyn} \cdot \text{mol}^{1/3} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.1 \text{ N} \cdot \text{mol}^{1/3} \cdot \text{mm}^{-2} = 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{1/3} \cdot \text{m}^{-3})$$

donde γ es la tensión superficial y V es el volumen molar.

Más tarde, Hildebrand, Prausnitz y Scout definieron la energía de vaporización por centímetro cúbico como la densidad de energía de cohesión:

$$\delta_2 = \left(\frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 56}$$

(Hildebrand = cal^{1/2}.cm^{-3/2} = (MPa^{1/2})/2.04)

donde ΔE_v y ΔH_v son la energía y la entalpía de vaporización, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura en K.

Cuando se mezclan dos líquidos no-polares a y b, el calor de mezcla es:

$$\Delta H_m = \Delta E_m = \phi_a \phi_b (x_a V_a + x_b V_b) (\delta_a - \delta_b)^2 \quad \text{Ec. 57}$$

donde ϕ son las fracciones en volumen de los líquidos y la x son las fracciones molares. A partir de la ecuación de la energía libre:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Ec. 58}$$

donde ΔG_m es la energía libre y ΔS_m es la entropía de mezclado.

Para lograr un valor negativo de ΔG_m , el cual es necesario para que ocurra el mezclado, el ΔH_m debe ser reducido. Esto se logra si δ_a y δ_b tienen valores similares. La entropía de mezclado, ΔS_m , usualmente tiene valores positivos, entonces, para el mezclado de dos líquidos no-polares, o para que ocurra la disolución de un líquido no-polar en un solvente no-polar los componentes deben tener valores similares de δ . Líquidos que difieren en dos unidades de Hildebrand en sus valores de δ son completamente inmiscibles, ya que la presión interna ejercida por el líquido con mayor presión interna (mayor parámetro de solubilidad) “expulsa” a las moléculas del líquido con menor presión interna (parámetro de solubilidad más bajo) a estar por fuera de la matriz de la solución.

La teoría de solubilidad fue deducida para soluciones regulares para las cuales el cambio en la entropía de mezclado, ΔS_m , iguala al valor ideal y el cambio en el volumen de mezclado, ΔV_m , es cero y no pone restricciones en la entalpía de mezclado. Estos criterios son satisfechos para soluciones de solutos no-polares en solventes no-polares donde las fuerzas intermoleculares son fuerzas de dispersión de London (interacciones dipolo-dipolo inducidas instantáneamente). Lo anterior no se satisface cuando:

- el soluto y el solvente son polares, donde las fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducidas, transferencia de carga y puentes de hidrógeno empiezan a ser importantes).
- Los efectos de la orientación molecular específica son operativos.
- Las moléculas del soluto y solvente tienen tamaños muy diferentes.
- La baja densidad de uno de los líquidos está cercana a su punto crítico.

Por lo anterior se espera que la teoría de los parámetros de solubilidad no sea aplicable para agregados coloidales de macromoléculas polares, polidispersas y polares como los asfaltenos. Sin

embargo, de los datos disponibles, la correlación entre la solubilidad de asfaltenos y los parámetros de solubilidad es bastante buena para solventes no-polares y de baja polaridad.

Se ha realizado la medición de los parámetros de solubilidad de crudos vivos y muertos a 303,15 K y a diferentes valores de presión, hasta 300 bar (4351 Psi) proponiendo un método usando microcalorimetría y densidades. Lo probaron con siete compuestos puros (Figura 38) [95].

Se encontró que los parámetros de solubilidad se incrementan ligeramente con el aumento de la presión hasta en $0,8 \text{ MPa}^{1/2}$ (para el ciclohexano). En todos los casos se observa aumento de ellos al aumentar la presión, entonces, a 165 Psi y 340 Psi (11,37 bar y 23,44 bar, respectivamente) el incremento en los parámetros es pequeño tanto para el n-heptano como para el tolueno, pero parece ser suficiente para afectar la precipitación de los asfaltenos del crudo Castilla de manera significativa como sucedió en la actual investigación.

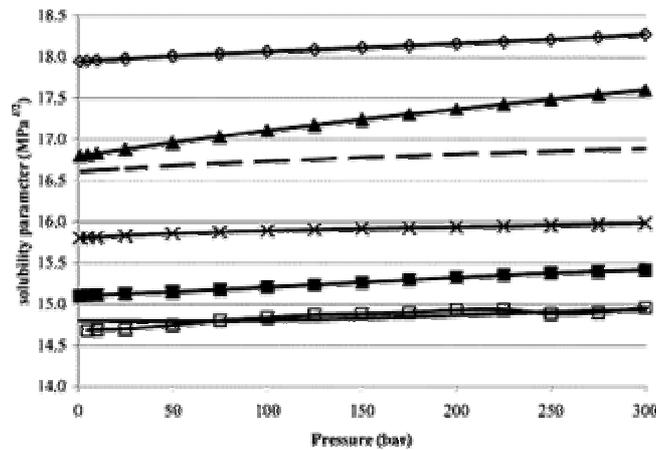


Figura 38. Parámetros de solubilidad de compuestos puros a diferente presión (a 303,15 K): (—) *n*-hexano, (-□-) *n*-pentano, (-■-) *n*-heptano, (-x-) *n*-decano, (-.-) etanol, (-▲-) ciclohexano y (-○-) tolueno. [95]

La solubilidad de asfaltenos estables e inestables fue medida en mezclas de los solventes tolueno y heptano. La muestra que los asfaltenos inestables (Col-2) y, que previamente se determinaron que tienen mayor fracción de compuestos polares y la mayor cantidad de V, Ni y Fe, tiene menor solubilidad en la mezcla de solventes aromático/alcanos. En contraste, la solubilidad del asfaleno estable (NM5), compuesto de bajas fracciones polares, es tres veces mayor que el Col-2. Esto sugiere que la solubilidad de los asfaltenos es inversamente proporcional a su polaridad en solventes aromáticos/alcanos, es decir, que la estabilidad decrece si la polaridad aumenta (

Figura 39) [93].

Fraccionamientos SARA de crudos muestran que los asfaltenos tienen las mayores cantidades de heteroátomos (principalmente N, O y S) y la mayor cantidad de metales generando desbalances de la carga en las moléculas, y deberían, generar dipolos eléctricos permanentes en las moléculas

de asfaltenos que se expresan en términos del momento dipolar (que puede ser determinado en función de la constante dieléctrica y el índice de refracción).

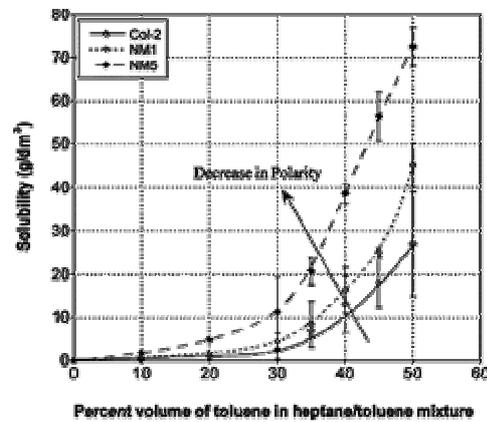


Figura 39. Curva de solubilidad de diferentes tipos de asfaltenos. (◊) Col-2, NM1, and (◆) asfaltenos NM5. [93]

5.3.3 Precipitación fraccionada de los asfaltenos del crudo Castilla.

- Ensayos preliminares.

Los resultados del análisis elemental de los asfaltenos del crudo Castilla (ASFCAST) utilizados en la precipitación fraccionada se reportan en la Tabla 35. La relación H/C de 1.11 cae dentro del intervalo en que frecuentemente se encuentran los asfaltenos, que es $1,15 \pm 0,05$ [21].

Los resultados del análisis elemental de los asfaltenos precipitados bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y disolvente se reportan en la Tabla 36 y los de la precipitación fraccionada de dichos asfaltenos a presión ambiente se reportan en la Tabla 37.

- Precipitación fraccionada en el microrreactor NIR.

Los resultados de esta precipitación fraccionada, a $P=340$ psi y 90 °C, como %m de los asfaltenos precipitados y el análisis elemental se reportan en la Tabla 38.

Tabla 35. Análisis elemental asfaltenos crudo Castilla (ASFCAST)

| | C, %m | H, %m | N, %m | C/H | H/C |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|
| ASFCAST | 84.9 | 7.9 | 1.6 | 0.88 | 1.11 |
| desv. stand | 0.48 | 0.36 | 0.44 | | |

| | | | |
|--------------|-----|-----|-----|
| 0.05 error ± | 0.8 | 0.6 | 0.7 |
|--------------|-----|-----|-----|

Tabla 36. Matriz de diseño y resultados.

| exp No. | temp | presion | Solvente | C (%m) | H (%m) | N (%m) | C/H | H/C |
|---------|------|---------|----------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 1 | -1 | 1 | 1 | 85.10 | 7.72 | 1.43 | 0.909 | 1.081 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 85.12 | 7.86 | 1.49 | 0.894 | 1.100 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 84.89 | 7.70 | 1.47 | 0.910 | 1.080 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 84.42 | 7.64 | 1.42 | 0.912 | 1.078 |
| 5 | 1 | -1 | -1 | 84.22 | 7.82 | 1.43 | 0.889 | 1.106 |
| 6 | -1 | -1 | 1 | 84.79 | 7.69 | 1.49 | 0.910 | 1.081 |
| 7 | 1 | -1 | 1 | 85.06 | 7.84 | 1.46 | 0.895 | 1.099 |
| 8 | 1 | 1 | -1 | 83.76 | 7.46 | 1.41 | 0.927 | 1.061 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | 84.42 | 7.73 | 1.41 | 0.902 | 1.091 |
| 10 | amb | amb | -1 | 85.04 | 8.12 | 1.47 | 0.865 | 1.137 |
| 11 | amb | amb | 1 | 85.08 | 7.88 | 1.46 | 0.891 | 1.103 |

Tabla 37. Análisis elemental asfaltenos fraccionados a presión ambiente

| Muestra | n-C7/Tol ml/ml | %w preci- pitado | C (%m) | H (%m) | N (%m) | C/H | H/C |
|---------|-------------------|---------------------|--------|--------|-----------|-------|-------|
| TOL1 | 1.24 | 1.3 | | | | | |
| TOL2 | 2.48 | 44.0 | 85.16 | 7.685 | 1.54 | 0.915 | 1.075 |
| TOL3 | 3.72 | 11.5 | 85.43 | 7.77 | 1.50 | 0.908 | 1.084 |
| TOL4 | 4.96 | 6.1 | 85.51 | 7.79 | 1.50 | 0.906 | 1.086 |
| TOL5 | 6.2 | 2.5 | 85.29 | 8.09 | 1.40 | 0.871 | 1.130 |
| TOTAL | 6.2 | 65.4 | | | | | |

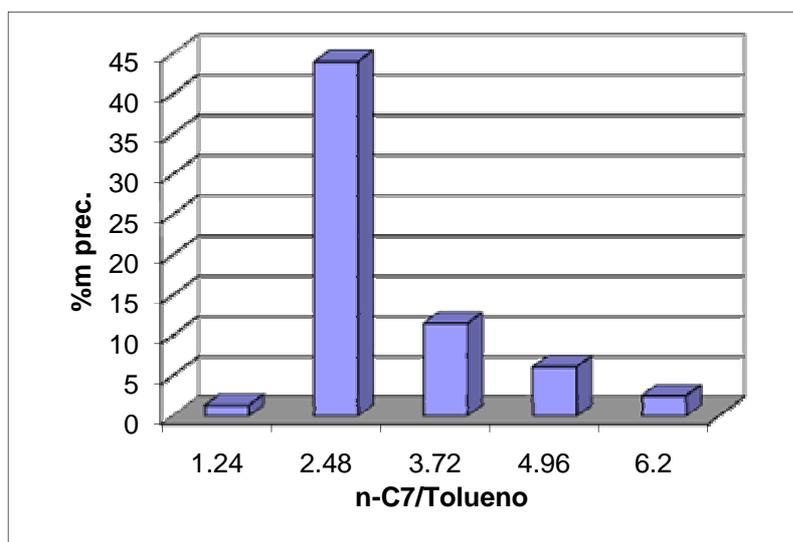


Figura 40. %m asfaltenos Castilla precipitados a presión ambiente (disolvente, tolueno) a diferentes relaciones tolueno/n-C₇

Tabla 38. Análisis elemental asfaltenos fraccionados a P=340 psi y 90 °C

| Fracción | n-C ₇ /Tol ml/ml | %m precipitado | C (%m) | H (%m) | N (%m) | H/C |
|------------|--------------------------------|----------------|--------|--------|--------|------|
| TOLNIR1 | 2.20 | 34.35 | 84.2 | 7.82 | 1.44 | 1.11 |
| TOLNIR2 | 7.16 | 20.1 | 82.01 | 7.6 | 1.38 | 1.1 |
| TOLNIR3 | | 32.57 | 83.31 | 8.59 | 1.18 | 1.23 |
| %asf recup | | 87.02 | 83.17 | 8.00 | 1.33 | |
| DCLNIR1 | 2.20 | 26.62 | 84.51 | 7.55 | 1.46 | 1.06 |
| DCLNIR2 | 7.16 | 38.13 | 83.6 | 7.62 | 1.41 | 1.09 |
| DCLNIR3 | | 24.245 | 83.24 | 8.64 | 1.13 | 1.24 |
| Promedio | %asf recup | 89.00 | 83.47 | 7.97 | 1.33 | |

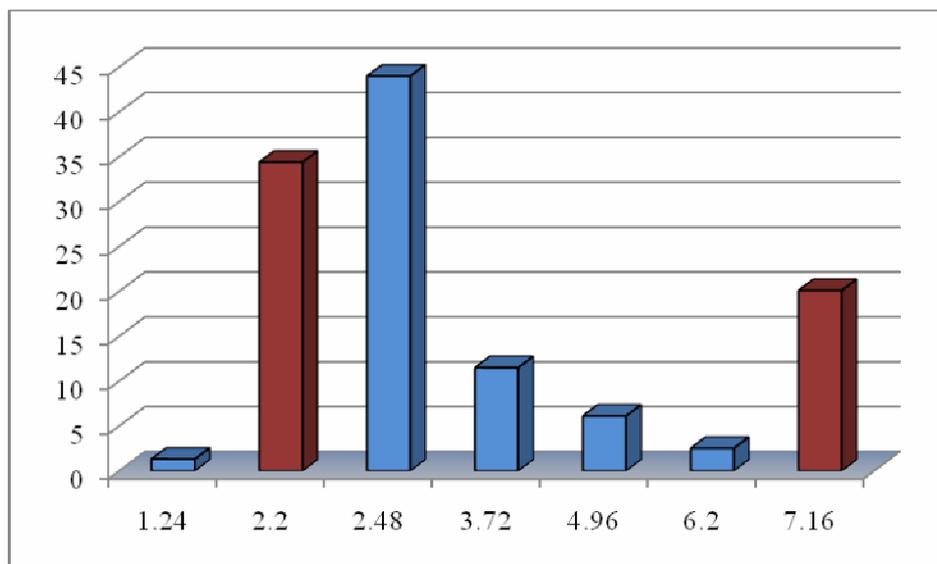


Figura 41. Porcentaje asfaltenos precipitados P ambiente vs P_{NIR} (disolv: tolueno)

Los datos de la Figura 41, después de una relación n-C₇/Tolueno de 6,2 el precipitado acumulado fue de 65,4%m a presión ambiente y a P=340 psi y n-C₇/Tol = 7,2 fue sólo del 54,4%. Esto corrobora el modelo de precipitación de asfaltenos (Ec. 53) en el cual la presión afecta negativamente la cantidad de asfaltenos precipitados del crudo Castilla.

De la Tabla 32, exp. No 8 (Solvente tolueno, P=340 psi y 90°C) el porcentaje de asfaltenos precipitados fue apenas del 36,5%m; y el experimento bajo las mismas condiciones pero de manera fraccionada dio 54,5 %m. Esto demuestra una oportunidad que podría aplicarse al proceso de desmetalizado, en el cual al hacer precipitación fraccionada se podría lograr mayor cantidad de

asfaltenos precipitados, pero falta por aclarar la calidad de ellos, porque es más favorable que sólo precipite el 36% porque el resto pasa a ser parte de producto DMO (aceite desmetalizado) que posteriormente pasa a hidrogenación y finalmente se convierten en gasolinas en el proceso FCC.

De la Tabla 35 y la Tabla 38, se pueden comparar los resultados de análisis elemental del asfalto de Castilla y el promedio de sus fracciones, respectivamente son: %C 84,96 y 83.17, %H: 7,91 y 8,00 y %N: 1,69 y 1,33. La mayor diferencia en el carbono (1,79%) se podría atribuir a que durante el fraccionamiento se favoreció la precipitación de las moléculas más aromáticas y que las pérdidas de masa durante el experimento de fraccionamiento se dan en las menos aromáticas y que deberían estar presentes en la fracción tres (la no precipitada y recuperada por evaporación del solvente).

En el ANEXO 4 se reportan la caracterización por RMN-¹H y ¹³C de las diferentes fracciones TOLNIR y DCLNIR. En la Tabla 39 se reporta únicamente el porcentaje de protones y carbonos, tanto aromáticos como alifáticos.

De la Figura 42 y la Tabla 39 se concluye que las fracciones TOLNIR3 y DCLNIR3 son las más alifáticas. Por la metodología utilizada para la precipitación se esperaría que la fracción TOLNIR1 fuera más aromática que la DCLNIR1, pero la relación H/C de esta última (1,06) es menor que la de aquella (1,11) y el %Car (por RMN) de 64 y 65,1%, respectivamente, lo confirman. También, se concluye que la fracción más aromática es la DCLNIR2, esto indica que los posibles grupos polares presentes en los asfaltenos están asociados también a las moléculas más aromáticas.

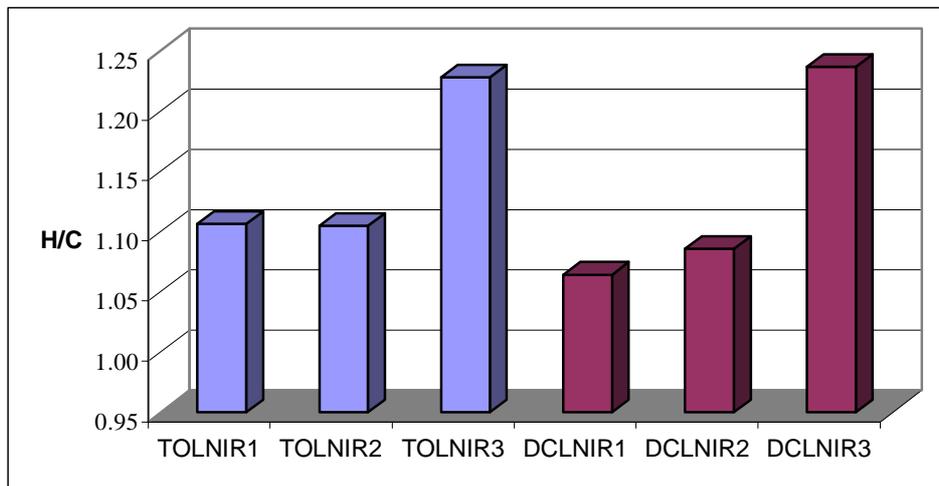


Figura 42. Relación H/C de las fracciones de asfalto de Castilla disueltas en tolueno (TOLNIR) y diclorometano (DCLNIR)

Tabla 39. Porcentajes de protones y carbonos en el asfalto Castilla y sus fracciones.

| % | TOLNIR1 | TOLNIR2 | TOLNIR3 | DCLNIR1 | DCLNIR2 | DCLNIR3 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Har | 9.1 | 9.5 | 9.3 | 9.7 | 8.9 | 9.4 |
| Half | 90.8 | 89.9 | 90.2 | 90.1 | 90.8 | 90.1 |
| Car | 64.0 | 61.9 | 52.1 | 65.1 | 70.6 | 57.4 |

TOLNIR: asfaltos disueltos en tolueno. DCLNIR: asfaltos disueltos en diclorometano.

1, 2, 3: orden de precipitación

La estrategia de fraccionamiento de asfaltos y posterior evaluación de su disolución puede ser aplicada en la remediación de los pozos tapados por la precipitación de ellos. La remediación debe ser más difícil para aquellos asfaltos con las constantes de disolución más bajas. El fraccionamiento puede sugerir si mejor son los solventes aromáticos o los sistemas anfífilos en la remediación de un depósito de asfaltos [96].

El fraccionamiento de los asfaltos está basado en tres premisas:

1. Sus fracciones tienen diferentes constantes de disolución.
2. El mismo tipo de fracción, de asfaltos de diferentes crudos, han mostrado similares características de disolución.
3. Un asfalto no fraccionado se comportará como la suma de sus fracciones.

Asfaltos fraccionados (cuatro fracciones precipitadas) a condiciones ambiente, previamente disueltos en CH_2Cl_2 y precipitadas con n-heptano, no mostraron diferencias estructurales por GPC, FTIR, ni análisis elemental. Solamente el contenido de cloro (por fluorescencia de rayos-X) y de metales (por ICP) fueron diferentes y aumentaron con la polaridad de la fracción. La quelación con EDTA (a pH de 4,6 y 9,0) de la fracción más polar mostró remoción de metales de los asfaltos como el Fe y Al los cuales están asociados a los procesos de explotación y transporte de los crudos. El V y Ni, que usualmente hacen parte de la geología del reservorio, no fueron removidos por el EDTA lo que indica que ellos están presentes en las estructuras tipo porfirinas [96]. Los análisis por RMN, tanto de protones como de carbono-13 realizados a las fracciones TOLNIR1-3 y DCLNIR1-3 (ANEXO 4) muestran diferencias estructurales significativas.

La comparación del análisis elemental de diferentes asfaltos de crudos árabes extraligeros hasta pesados mostraron intervalos de N/C desde 0,003 hasta 0,01 [97]. En el caso de los asfaltos del crudo Castilla, la menor variación se da en los TOLNIR (0,013 a 0,015) que en los DCLNIR (de 0,011 hasta 0,015). Esto permite comparar grupos funcionales básicos presentes, es decir, a mayor relación N/C más fuertes son sus propiedades básicas. Con este argumento, en ambos casos, la segunda fracción (TOLNIR2 y DCLNIR2) es la más básica y la menos es la DCLNIR3.

De los datos de RMN- ^{13}C en la zona de 140.5 – 137.0 ppm, muestran que la menor variación de los carbonos asociados a N y/o S (Car-N,S) son los de la serie TOLNIR, que la fracción más básica es la DCLNIR2 y la menos la DCLNIR3. Las tres fracciones con mayor contenido son la DCLNIR2, TOLNIR1 y la DCLNIR1. Del análisis elemental, %N, (Tabla 38), los mayores contenidos están en las fracciones DCLNIR1 (1,46%), TOLNIR1 (1,44%) y DCLNIR2 (1,41%), que a la vez son las más aromáticas (Tabla 39). En resumen, es muy probable que el nitrógeno en los asfaltos del crudo Castilla esté localizado principalmente en los sistemas aromáticos, ya que

así lo confirman tanto el fraccionamiento con base en la polaridad y aromaticidad como los análisis de RMN y contenido elemental.

La relación H/C de los asfaltenos de los crudos árabes oscila entre 1,19 y 1,02. La de las fracciones del crudo Castilla entre 1,07 y 1,26. Se puede decir que la fracción DCLNIR1 podría tener mayor presencia de sistemas aromáticos policondensados o carbonos aromáticos sustituidos y la fracción DCLNIR3 la de sistemas aromáticos menos condensados y con cadenas parafínicas más largas.

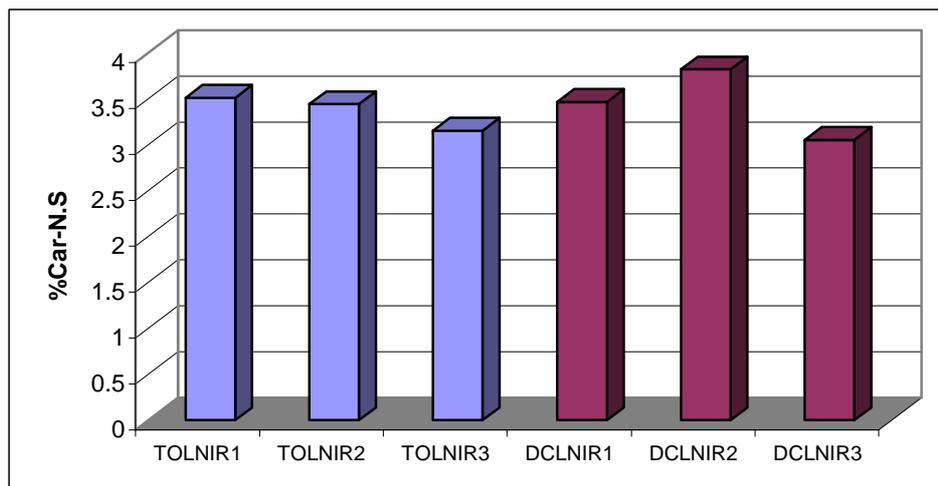


Figura 43. Porcentaje de carbonos aromáticos unidos a átomos de nitrógeno y azufre, por RMN-¹³C (140,5-137,0 ppm)

El porcentaje de carbonos aromáticos (%Car, 160-85 ppm) por RMN-C13 (Figura 44) muestra que la fracción DCLNIR2 es la más aromática, y la menos es la TOLNIR3. También, la mayor presencia de Carbonos alifáticos (60 -3 ppm) la tiene la fracción TOLNIR3. Por el método utilizado para el fraccionamiento de los asfaltenos del crudo Castilla, se esperaba que la fracción más aromática fuera la TOLNIR1, la menos la TOLNIR3. También, que la más polar fuera la DCLNIR1 y la menos la DCLNIR3. Los análisis de RMN muestran que la más aromática es la DCLNIR2. Comparando solamente el grupo TOLNIR, la más aromática sí es la 1 y la menos la 3. Pero es poca la diferencia entre la 1 y la 2.

Comparando entre sí las fracciones del grupo DCLNIR (Figura 44) se puede concluir que la fracción más polar no es necesariamente la más aromática, por lo tanto, los heteroátomos que generan la mayor polaridad están asociados más a carbonos aromáticos que a los alifáticos. De la Figura 43 y la Figura 44, se observa que el mayor porcentaje de carbonos aromáticos asociados a los heteroátomos N y S, están presentes en la fracción DCLNIR2, que coincide también con la fracción de mayor contenido de Car.

En conclusión, la relación H/C predice la aromaticidad de las fracciones en el siguiente orden: DCLNIR1 > TOLNIR2 > TOLNIR1 > DCLNIR2 > TOLNIR3 > DCLNIR3. Por RMN-C13 el orden es el siguiente: DCLNIR2 > DCLNIR1 > TOLNIR1 > TOLNIR2 > DCLNIR3 > TOLNIR3. Lo anterior indica que en la precipitación fraccionada de asfaltenos influyen también otros

aspectos estructurales diferentes a la aromaticidad y ello puede ser la presencia de heteroátomos como el nitrógeno y muy probablemente a metales como hierro, vanadio y níquel.

La diferencia en los resultados de las mismas muestras entre el análisis elemental y RMN-¹³C, se atribuye a que en el %H y %C, por análisis elemental, se considera el total de estos elementos. Por RMN-¹³C, se considera únicamente el % Car con respecto al total de C. En el caso de haber anillos aromáticos fusionados, la relación H/C decae rápidamente y la información por RMN-¹³C es más confiable que la de análisis elemental porque discrimina fácilmente del porcentaje total de carbono cuáles son aromáticos.

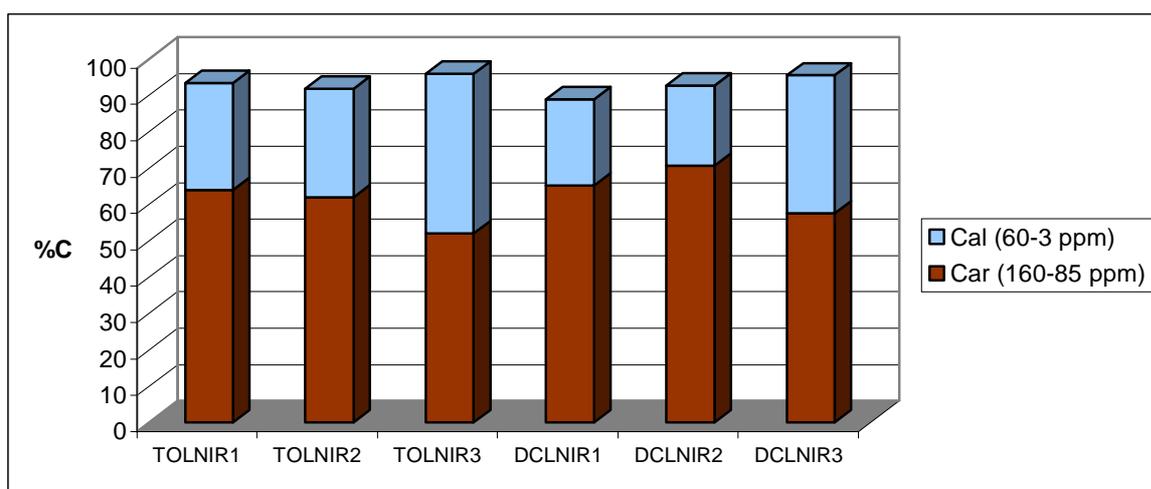


Figura 44. Porcentaje de carbonos aromáticos y alifáticos, por RMN-13C en las fracciones del asfaltenos Castilla

Las fracciones de asfaltenos del crudo Chaguaramal (Venezuela), precipitadas con base en su polaridad, es decir, disueltas en diclorometano y precipitadas con n-heptano, no mostraron diferencias estructurales por GPC ni por FTIR. Los pesos moleculares de los asfaltenos y sus fracciones no mostraron apreciables diferencias entre ellas (Mw entre 1410 y 1500). Sin embargo, pruebas de disolución sí mostraron diferencias entre ellas, lo mismo que en el contenido de metales tales como hierro, níquel y vanadio (por ICP). El papel de éstos en la formación de lodos asfálticos fue estudiado y se concluyó que en los asfaltenos interactúan fuertemente con iones metálicos. En el caso del contenido de hierro entre la fracción 30/70 y 10/90 (diclorometano/n-heptano), es del doble en la fracción más polar. El efecto del hierro lo estudiaron adicionando una mezcla de cloruro férrico y ácido clorhídrico al crudo antes de inducir la precipitación. Al comparar contra los asfaltenos precipitados con n-C7 obtuvieron 7,4%w contra 15,8%w, sin adición de Fe³⁺ y con adición de Fe³⁺, respectivamente. La presencia de Fe³⁺ incrementó la cantidad relativa de las fracciones más polares indicando claramente que la presencia del hierro incrementa la polaridad de los asfaltenos [98].

Desafortunadamente, no se pudo realizar el análisis de metales en las fracciones porque la cantidad de muestra necesaria para ellos no alcanzaba por el método ICP-MS utilizado en ECOPE-TROL S.A – ICP.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La interpretación de los espectros IR de asfaltenos es muy difícil debido a las estructuras altamente complejas de los asfaltenos y a las asociaciones intermoleculares presentes entre sus moléculas. Varios grupos funcionales como aromáticos, aminas, aldehidos, carbonilos, ácidos carboxílicos, etc. han sido caracterizados por IR [99]. En la Tabla 40 se reportan los posibles grupos funcionales presentes en los asfaltenos del crudo Castilla, pero como se puede apreciar en la Figura 45 el espectro IR no es complejo y las pocas bandas muy probablemente son el resultado del solapamiento de diferentes grupos funcionales presentes.

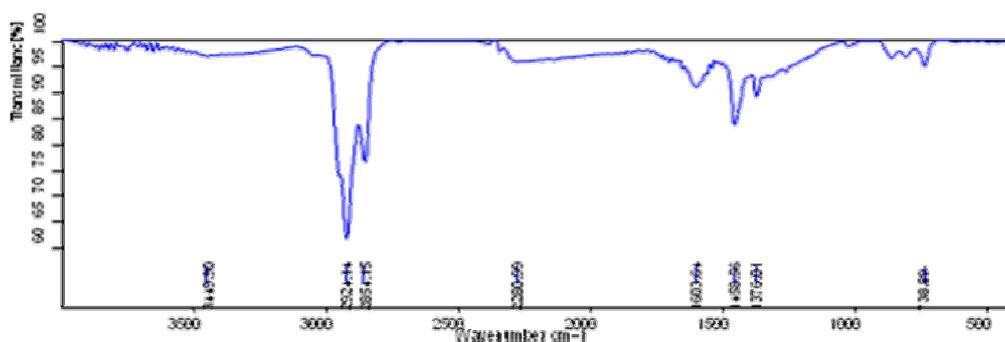


Figura 45. Espectros IR de los asfaltenos del crudo Castilla.

Tabla 40. Correlación grupos funcionales por IR, asfalteno Castilla.

| Banda, cm^{-1} | Intensidad | Interpretación |
|-------------------------|------------|--|
| 3449 | B | Tensión O-H y N-H |
| 2924 | A | Tensión asimétrica C-H |
| 2854 | A | Tensión simétrica C-H |
| 2280 | B | Tensión C=O |
| 1603 | B | Vibraciones C=C anillos, flexiones y tensiones C-H anillos, vibraciones anillos por sistemas conjugados |
| 1458 | M | C=C anillos conjugados, flexión asimétrica metilo y tijera metileno alcanos cíclicos |
| 1376 | M | Flexión simétrica del metilo |
| 738 | B | Deformación CH_2 alcanos, bandas de flexión C-H fuera del plano de bencenos mono, di y trisustituidos |

Las interacciones entre los grupos funcionales presentes en las moléculas de los asfaltenos ha sido demostrada en diferentes trabajos. Los puentes de hidrógeno tipo ácido –base entre los asfaltenos y el OH del p-dodecilfenol (DP), en solución de decano, fue monitoreado por la intensidad de la banda de absorción de alargamiento a $3\ 620\ \text{cm}^{-1}$. La absorbancia decrece al aumentar la

concentración de asfaltenos desde 2 a 6%w y el alargamiento del OH libre decrece entre un 10-15% a 5-6%w de la concentración de asfaltenos, indicando que parte de las moléculas del DP formaron puentes de hidrógeno con el asfalteno.

Otras interacciones ácido-base entre asfaltenos y el ácido p-dodecilbencenosulfónico (DBSA, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{PhSO}_3\text{H}$) muestran que en el intervalo de $2\ 000$ a $2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ la absorbancia de la solución de CCl_4 conteniendo 2%w de asfaltenos y 2%w de DBSA decrece entre un 30-50% con respecto al DBSA en CCL_4 a la misma concentración. Esto demuestra que el alargamiento de la banda DBSA's $\text{SO}_3\text{-H}$ tiene una absorbancia significativa en este intervalo de longitudes de onda y que su decrecimiento es debido al rompimiento de dicho enlace por transferencia del protón de su grupo sulfónico (SO_3H) al correspondiente grupo básico conjugado en los asfaltenos. Los puentes de hidrógeno entre el DBSA's $\text{S}=\text{O}$ y los asfaltenos se puede deber a que sus electrones π pueden servir como fuente de electrones (como una base de Lewis) para los compuestos deficientes de ellos tales como el DBSA (ácido de Lewis), por lo tanto las moléculas de DBSA pueden reaccionar con los electrones π de los asfaltenos por rompimiento inicial del enlace $\text{SO}_3\text{-H}$ y el subsecuente enlazamiento de sus grupos p-dodecilbencenosulfonato a los asfaltenos. La estequiometría mostró que es 1,8 mmol de DBSA/g de asfalteno [99]. En el caso del espectro IR del asfalteno Castilla se presenta una banda débil y muy amplia centrada en $3\ 449\ \text{cm}^{-1}$ que podría deberse a puentes de hidrógeno tipo ácido-base y también hacia $2\ 280\ \text{cm}^{-1}$, de baja intensidad y amplia, se presenta una banda que confirma lo anterior. También, entre $900\ \text{cm}^{-1}$ y $738\ \text{cm}^{-1}$ hay tres bandas correspondientes a las flexiones Car-H fuera del plano.

De estas últimas, se corren a frecuencias mayores cuando aceptores de electrones (como el nitro-benceno) se adicionan a soluciones de asfaltenos. Con base en esto se propuso que los procesos de transferencia de carga asociados con la remoción parcial de un electrón de un enlace π de un donador a un orbital antienlazante (π^*) del aceptor. También la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de un par de electrones no-apareado(n) de varios heteroátomos (S, N, O, etc) presentes en los asfaltenos puede inducir la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$. Además, la alta estructura electrónica conjugada de enlaces sencillos-dobles alternados y aromáticos fusionados siempre existe en los asfaltenos lo que reduce la energía de transición desde los estados fundamentales a los excitados. Por lo anterior, los asfaltenos son capaces de absorber radiación electromagnética desde el UV hasta el NIR. Ciertamente, las fracciones más polares de los asfaltenos muestran absorciones electrónicas mayores a las mayores longitudes de onda, sin embargo, el ancho de dichas bandas de los espectros de los asfaltenos en el rango mencionado muestra muy poco de estructura fina y solamente se puede hacer interpretaciones en términos generales [99].

En el espectro IR del asfalteno del crudo Castilla hay una banda débil y amplia entre $3100\text{-}3550\ \text{cm}^{-1}$, con máximo en $3449\ \text{cm}^{-1}$, que indica la presencia de tensiones O-H y/o N-H. En general, un alargamiento N-H libre ($3\ 480\ \text{cm}^{-1}$) indica la existencia de puentes de hidrógeno reversibles entre las moléculas de los asfaltenos [99]. Las vibraciones de alargamiento del OH (fenólicas y alcoholes) y NH (pirrólica) están presentes y forman puentes de hidrógeno fuertes [100]. Esta interacción es débil cuando se añade fenol si los asfaltenos tienen altos contenidos de oxígeno y bajos de nitrógeno, porque el oxígeno podría estar incorporado a las moléculas de asfaltenos como grupos hidroxilo de ácidos, como puede apreciarse en la Figura 46 en asfaltenos árabes de diferentes tipos de crudos. Si el contenido de oxígeno es bajo y el de nitrógeno es alto, los valores de interacción con el fenol son altos [101].

La interacción fenólica fue mayor para los asfaltenos de crudos más pesados indicando la disponibilidad de sitios básicos. Ésta interacción depende de la presencia de sitios ácidos y básicos en las moléculas de los asfaltenos para interactuar como puentes de hidrógeno. A mayor concentración de grupos básicos mayor interacción con el fenol y menor intensidad en las bandas del IR. En el caso del asfalteno árabe de crudos pesados el contenido de nitrógeno y azufre es alto, lo que podría darle mayor carácter básico.

La estructura molecular de los asfaltenos puede ser responsable parcialmente de la baja interacción con el fenol. Al presentarse agregación de las moléculas de asfaltenos, esos sitios básicos podrían no estar disponibles y los asfaltenos con mayor carácter polar son los que más se agregan en soluciones de CCl_4 , y los asfaltenos con grupos ácidos forman puentes de hidrógeno fuertes con los grupos básicos de otras moléculas de asfaltenos.

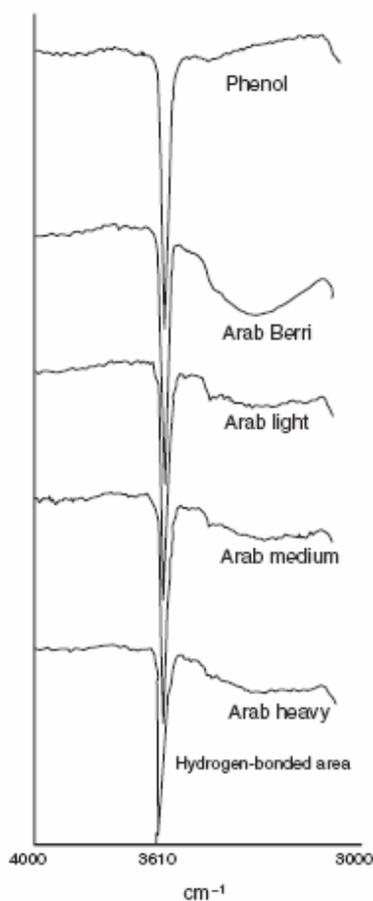


Figura 46. Espectro IR de soluciones fenol-asfaltenos árabes[101].

Entre $3100\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$, aparecen bandas correspondientes a puentes de hidrógeno tipo del fenol, en donde el fenol es el donador ácido y el asfalteno (grupos carboxilo, electrones π , pirrolidinas) como aceptor básico [101]. Las máximas entalpías de formación de puentes de hidrógeno va de

0,5 Kcal/mol entre fenol y π -aromáticos básicos a 9,0 kcal/mol entre fenol y grupos funcionales que poseen S y N. Los puentes de hidrógeno encontrados en los asfaltenos de crudos árabes fueron de tres tipos: entre fenol y π -aromáticos básicos (los más débiles), entre fenol y átomos de oxígeno y entre fenol y átomos de N (los más fuertes). La existencia de puentes de hidrógeno fenol y π -aromáticos revela indirectamente que los anillos aromáticos están menos sustituidos en la estructura de los asfaltenos.

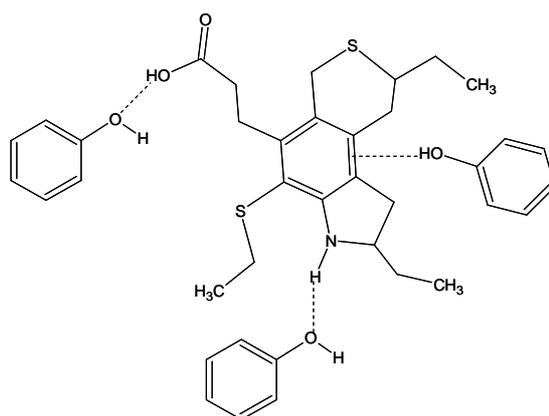


Figura 47. Puentes de hidrógeno tipo fenol [100]

La entalpía de formación de los puentes de hidrógeno para el caso de los asfaltenos de crudos árabes fue de 4,0-8,0 Kcal/mol.

Una banda débil y ancha hacia 3450 cm^{-1} del espectro tomado a condiciones ambientales [102] encontró que esa misma banda en condiciones de vacío se descompuso en varias bandas de absorción, pero más débiles. La diferencia es causada por el agua absorbida por la muestra. En la Tabla 41 se muestran las asignaciones en IR de los diferentes puentes de hidrógeno formados por hidroxilos en carbonos y sus extractos la cual puede ser aplicable al caso de los espectros IR de asfaltenos.

Tabla 41. Asignación de bandas de tipos de puentes de hidrógeno formados por el hidroxilo.

| cm^{-1} | Tipo puente de hidrógeno | referencia |
|------------------|-------------------------------|------------|
| 3530 - 3500 | OH- π (alta aromaticidad) | 101, 102 |
| 3410-3370 | OH autoasociado | 101 |
| 3300 | OH –eter O | 101 |
| 3220 – 3240 | OH-cíclico | 101 |
| 3150 – 3170 | OH-N | 101 |
| 1000 - 1300 | OH- sulfóxidos | 83 |

A 3530 cm^{-1} puede ser debida a alta aromaticidad, entonces, la alta densidad de electrones π puede formar puentes de hidrógenos con los hidroxilos.

En el espectro IR del asfalteno del crudo Castilla (Figura 45) la banda amplia y de baja intensidad entre 3100-3550 cm^{-1} podría deberse a la presencia de puentes de hidrógeno del OH con diferentes especies presentes en los asfaltenos como electrones π de los grupos aromáticos, átomos de nitrógeno, especialmente de pirroles, óxigenos de éteres y compuestos cíclicos.

5.3.4 Oxidación con iones rutenio (RICO)

Las muestras de asfaltenos del crudo Castilla y sus fracciones (TOLNIR1-3, DCLNIR1-3) sometidas a oxidación catalizada por iones rutenio produjeron sales de ácidos carboxílicos cuyos rendimientos se reportan en la Tabla 42.

Tabla 42. Rendimientos oxidación RICO asfaltenos y sus fracciones.

| NOMBRE | MUESTRA | muestra (g) | sal ácidos (g) | %m sal ácidos sin purificar |
|---------------------|------------|-------------|----------------|-----------------------------|
| Asfaltenos Castilla | ASFCAST | 0.301 | 2.250 | 747 |
| Asf. Cast nC7 | ASFCASTnC7 | 0.205 | 1.530 | 747 |
| RICO 12 | TOLNIR1 | 0.202 | 0.630 | 313 |
| RICO 11 | TOLNIR2 | 0.103 | 0.380 | 370 |
| RICO 13 | TOLNIR3 | 0.199 | 0.600 | 301 |
| RICO 8 | DCLNIR1 | 0.208 | 1.120 | 539 |
| RICO 9 | DCLNIR2 | 0.203 | 1.300 | 640 |
| RICO 10 | DCLNIR3 | 0.197 | 0.820 | 417 |

De la Tabla 42 se puede concluir que el acumulado de las fracciones es 984%*m* y 1597 %*m* para los TOLNIR y los DCLNIR, respectivamente. Es importante aclarar que en este punto las sales de ácidos carboxílicos están sin purificar y que éstas son formadas a partir de las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos y son muy variables tanto en tamaño como en cantidad de ellas y no se puede con esta información sacar conclusiones definitivas.

Los espectros IR de las sales (Figura 48 y Figura 49) revelan que son muy pocas las diferencias entre ellas y en la Tabla 43 se reportan las correlaciones de los grupos funcionales observados. Igual ha sido reportado con los asfaltenos de crudos estables, inestables y precipitados en los yacimientos de los crudos, que fueron fraccionados basados en polaridad (disueltos en CH_2Cl_2 y precipitados con n-C₇) [103] lo mismo que asfaltenos de un crudo Mobil [104] y lo mismo debería esperarse de las sales de ácidos de los asfaltenos del crudo Castilla.

Tabla 43. Correlación grupos funcionales, por IR, de las sales de ácidos (producto RICO) asfaltenos Castilla

| Banda, cm^{-1} | Intensidad | Interpretación | Ref. |
|-------------------------|------------|--|------|
| 3600 -3000 | A | Tensión O-H y N-H | |
| 2924 | M | Tensión asimétrica C-H | |
| 2854 | A | Tensión simétrica C-H | |
| 2500-2000 | B | Tensión C=O | |
| 1610-1550 | A | Tensión asimétrica del COO^- | |
| 1458 | M | Tensión simétrica del COO^- , flexión asimétrica metilo | |

| | | |
|------|---|-------------------------------------|
| 1376 | M | y tijera metileno alcanos cíclicos |
| 738 | B | Flexión simétrica del metilo |
| | B | Deformación CH ₂ alcanos |

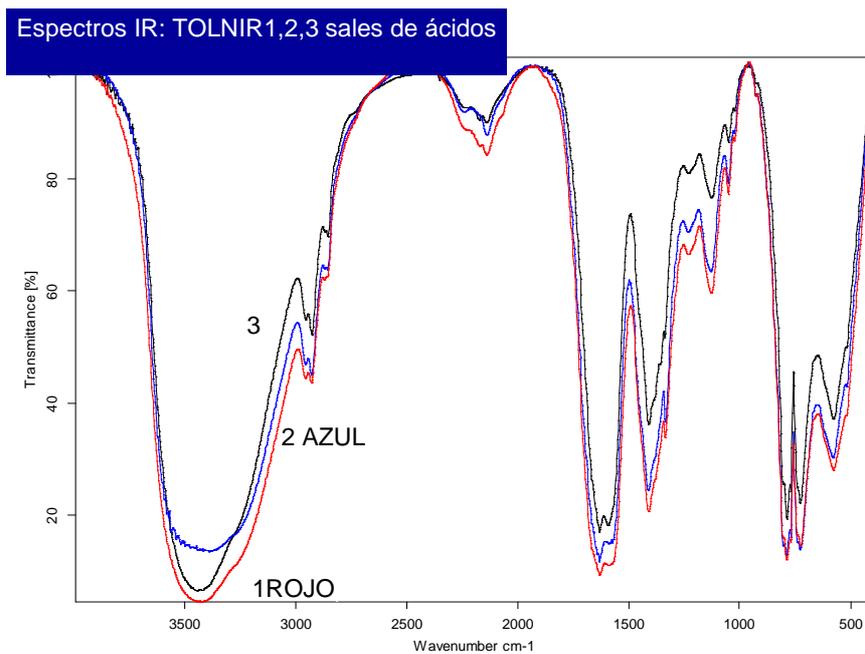


Figura 48. Espectros IR de las sales de ácidos fracciones asfaltenos Castilla. Color rojo: TOLNIR1, azul: TOLNIR2; negro: TOLNIR3.

Espectros IR DCLNIR1,2,3 sales ácidos

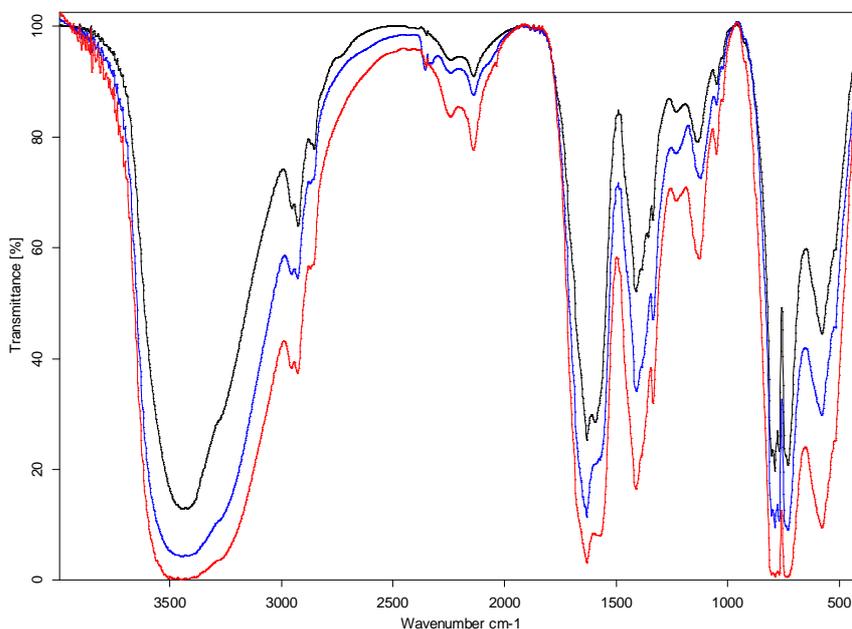


Figura 49. Espectros IR de las sales de ácidos fracciones asfaltenos Castilla. Color rojo: DCLNIR1, azul: DCLNIR2; negro: DCLNIR3.

5.3.5 Esterificación de las sales de ácidos carboxílicos.

- Optimización de BBr₃ octilación – ASFCAST

Para la determinación de la cantidad más adecuada de BBr₃ para la octilación de las sales de ácidos carboxílicos producto del RICO, se varió la cantidad de éste como se muestra en la Tabla 44 durante el procedimiento de esterificación (ver 4.2.6).

Se varió la cantidad de BBr₃ porque promueve no solamente la esterificación, también induce la descomposición de los ésteres (ver esquema de reacción, Figura 50) y el resultado final estará determinado por la relación de los reactantes [105].

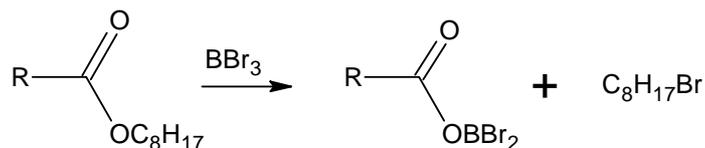


Figura 50. Esquema de reacción de la descomposición de los ésteres.[105]

La relación BBr₃ a ácidos y alcoholes se debe mantener entre ciertos límites, que deben ser determinados experimentalmente. Relaciones bajas conducen a esterificaciones no cuantitativas; relaciones altas conducen a la descomposición de los ésteres [105].

Los rendimientos de la fracción 2 (eluida con diclorometano), de la cromatografía en columna, mostraron que con 520 mg de BBr₃ se obtuvo la mayor cantidad de octilésteres. La tendencia, como lo muestra la Figura 51, es que por encima y por debajo de este valor no es favorable la octilación.

Tabla 44. Condiciones de octilación y rendimientos. Sales acidos de los asfaltenos Castilla.

| octilacion | WBBr ₃ | W mues- tra(g) | W F2 (g) | %rendimiento F2 |
|------------|-------------------|-------------------|----------|--------------------|
| 1 | 320 | 0.2519 | 0.1306 | 51.8 |
| 2 | 400 | 0.2438 | 0.1491 | 61.2 |
| 3 | 520 | 0.2501 | 0.1666 | 66.6 |
| 4 | 600 | 0.2548 | 0.0586 | 23.0 |

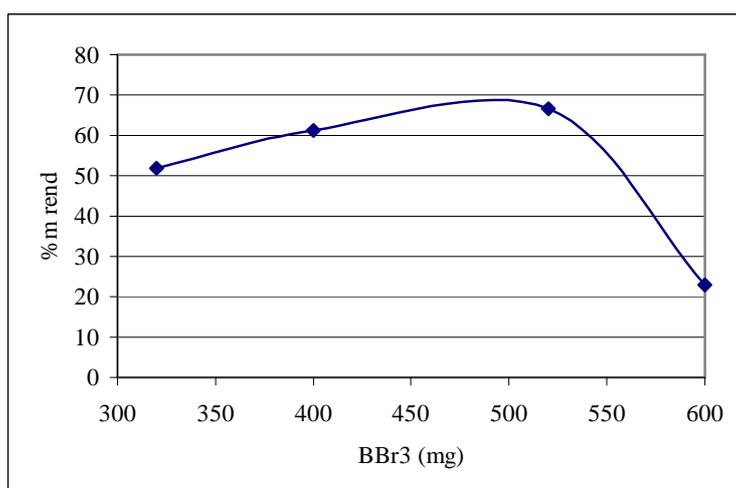


Figura 51. Relación BBr₃ y % rendimiento octilación sales acidos (Asfaltenos Castilla)

En la Tabla 45 y Tabla 46 se reportan los porcentajes relativos de los octilésteres obtenidos con diferentes cantidades de BBr₃. De la Tabla 45, por ejemplo, las cantidades relativas de acetato de octilo son muy diferentes para las octilaciones con diferentes cantidades de BBr₃ y la mayor cantidad se obtiene con 520 mg de BBr₃. Igual sucede con el propanoato de octilo, el propanoato de 2-metiloctilo, el butanoato de octilo, el hexanoato de octilo, el heptanoato de octilo y derivados de ácido oxálico. Para los otros compuestos la mayor cantidad de ellos se obtienen con cantidades diferentes de 520 mg de BBr₃.

Tabla 45. Porcentaje relativo de octilésteres en la fracción 2 y cantidad de BBr₃

| t_R, min | Compuesto | mg BBr₃ | | | |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|------------|------------|------------|
| | | 600 | 520 | 400 | 320 |
| 24.81 | acetato de octilo | 32.3 | 41.2 | 74.4 | 13.1 |
| 28 | tridecano + propanoato de octilo | 6.7 | 9.3 | 13.7 | 2.8 |
| 28.04 | propanoato de octilo | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 29.61 | propanoato de 2-metiloctilo | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 |
| 31.68 | iso-butanoato de octilo | 1.8 | 0.0 | 3.9 | 0.0 |
| 31.7 | butanoato de octilo | 0.0 | 2.3 | 0.0 | 0.7 |
| 39.6 | hexanoato de octilo | 14.3 | 1.0 | 3.9 | 0.0 |
| 42.65 | heptanoato de octilo | 1.0 | 0.9 | 2.0 | 0.0 |
| 45.32 | octanoato de decilo | 0.0 | 1.1 | 2.2 | 0.3 |
| 45.44 | octanoato de octilo | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 65.3 |
| 47.69 | nonanoato de octilo | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 53.22 | derivado ácido oxálico | 43.4 | 43.7 | 0.0 | 12.8 |
| 60.79 | derivado ácido oxálico | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 4.9 |

t_R = tiempo de retención.

Tabla 46. Porcentaje relativo de octilésteres en la fracción 3 y cantidad de BBr₃

| t_R, min | Compuesto | mg BBr₃ | | | |
|---------------------------|----------------------|---------------------------|------------|------------|------------|
| | | 600 | 520 | 400 | 320 |
| 24.88 | acetato de octilo | 100.0 | 80.0 | 100.0 | 94.8 |
| 28.12 | propanoato de octilo | 0.0 | 20.0 | 0.0 | 5.2 |

t_R = tiempo de retención.

De la Tabla 46, es decir la fracción 3 de la cromatografía en columna, las cantidades relativas también son muy diferentes para los compuestos.

Los resultados anteriores demuestran que las reacciones de octilación son muy variables en sus resultados y que es muy probable que no sean cuantitativas. También, se puede afirmar que bajo las condiciones de reacción también se forman derivados bromados.

En conclusión se puede afirmar que determinar la cantidad adecuada de BBr₃ para los asfaltenos del crudo Castilla es de 520 mg para una cantidad de 0,2 g de sales de ácidos carboxílicos. Es una tarea compleja porque habría que definirla para cada tipo compuesto esterificado, y eso la hace poco atractiva como una metodología generalizada.

- **Esterificación de patrones de ácidos.**

En la Tabla 47 se reportan los resultados de las esterificaciones de los ácidos acético, caprílico y succínico. Los espectros IR tanto de las sales de ácidos como las de sus alcoholes, usados en la esterificación, y los ésteres obtenidos se reportan en el ANEXO 6.

Tabla 47. Rendimientos de los patrones durante las esterificaciones

| Patrón | Rendimiento, %m | |
|--------------------|-----------------|----------------|
| | Octilación | Octadecilación |
| Acetato de sodio | 70-41-65 | |
| Caprilato de sodio | | 21 |
| Succinato de sodio | 18-57-63 | |

Los resultados de la Tabla 47 muestran que las esterificaciones bajo las condiciones de trabajo no son cuantitativas y que son muy variables sus rendimientos. En el mejor de los casos se logró el 70%. Estos resultados demuestran que al esterificar las sales de los ácidos carboxílicos obtenidos del producto RICO probablemente no se logren reacciones cuantitativas y para cada sal de ácido haya que determinar las mejores condiciones para lograr el mayor rendimiento. Esto hace que esta metodología sea únicamente informativa a nivel cualitativo, por ahora.

- **Resultados cualitativos de la metilación, octilación y octadecilación de los asfaltenos del crudo Castilla (ASFCAST).**

• **Metil ésteres.**

En la Figura 52 se muestran los espectros IR del asfalteno, las sales de ácidos del RICO y los metil ésteres de estas sales. En ellos se puede apreciar los cambios estructurales, especialmente entre 1610 a 1550 cm^{-1} , relacionada a la tensión asimétrica del COO^- de las sales de sodio.

En la Figura 53 se muestra el cromatograma de la fracción 2 de los metil ésteres de los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol (ASFCAST). Los picos marcados con letras "C" corresponden a ésteres de cadenas lineales C11 – C24. A excepción del éster C23, la identidad de estos compuestos fue asignada basándose tanto en los análisis manuales de los espectros de masas como en comparaciones de los espectros con bases de datos comerciales. A medida que disminuyen las áreas de los picos cromatográficos, se hace más difícil su identificación. Ya en el pico marcado con C23, la señal es tan débil que su espectro de masas adolece de cierta información, sin embargo, en él se pueden apreciar algunos iones característicos, incluido el ion molecular (m/z 368), correspondientes al éster metílico del ácido tricosanoico. Hay que reconocer que la mayoría de picos cromatográficos no se encuentran perfectamente resueltos, debido a la presencia de isómeros estructurales estrechamente relacionados.

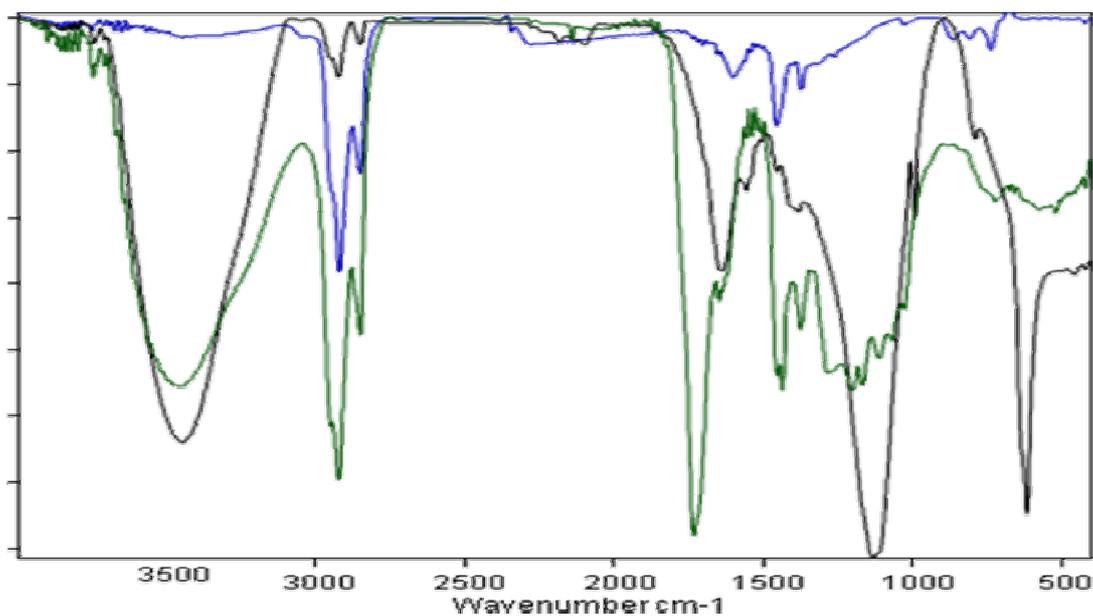


Figura 52. Espectros IR de a. (color azul) ASFCAST b. (color negro) Sales de ácidos RICO c. (color verde) Metil ésteres.

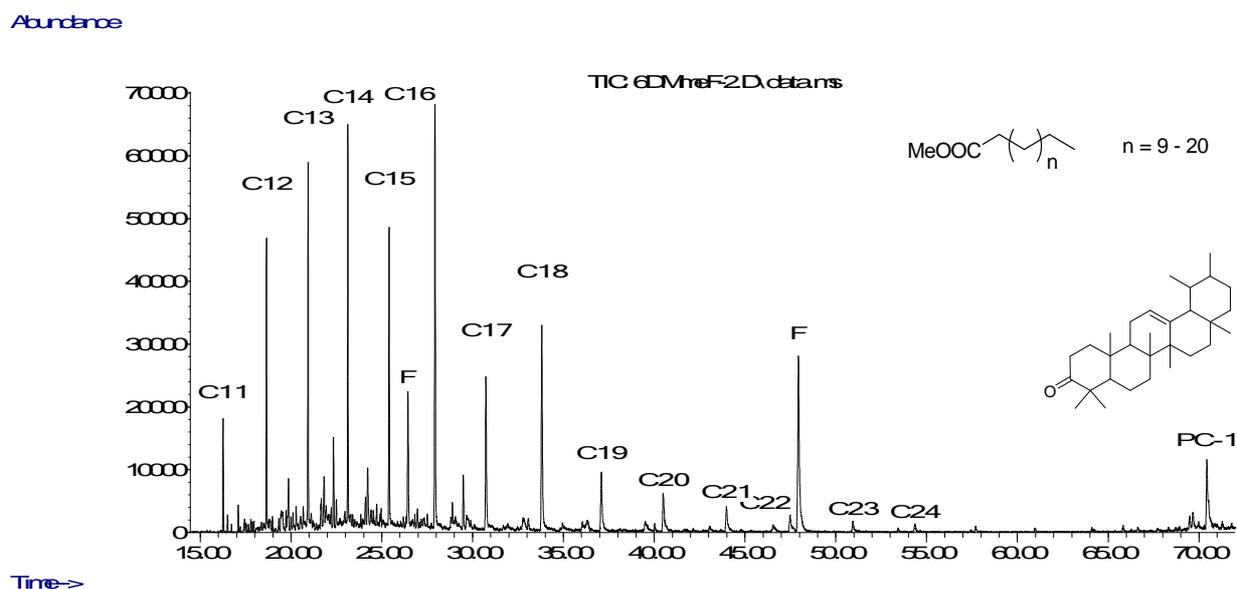


Figura 53. Cromatograma de TIC de la fracción 2 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol). C11 – C24 son ésteres metílicos de ácidos alcanoicos de cadenas lineales de 11 – 24 átomos de carbono.

Los componentes marcados con la letra “F” exhiben el ion m/z 149, característico de ftalatos. Éstos provienen de los plastificantes que se usan en el laboratorio, y aparecen en varias de las muestras. Por otro lado, entre los últimos picos, a los 70.44 min, eluye de la columna un com-

puesto de peso molecular 424 g mol^{-1} , el cual corresponde al policiclo PC-1 representado en la Figura 53. En la Tabla 48 se presentan los componentes hallados en la fracción 2.

En la Figura 54 A se muestra el cromatograma de la fracción 3. En esta fracción aparecen los ésteres de ácidos dicarboxílicos de cadenas lineales C5 – C14. El pico cromatográfico C10 no está bien resuelto del E. Los espectros de masas de estos compuestos carecen del pico correspondiente al ion molecular. También presentan iones característicos de metil ésteres, tales como m/z 59, 74 y 87. Otras fragmentaciones típicas son la pérdida de un radical metoxi $[M - 31]^+$, pérdida de metanol $[M - 32]^+$ y de ambos $[M - 31 - 32]^+$, a partir del ion molecular,

La fracción 3 también contiene ésteres de ácidos dicarboxílicos de cadenas ramificadas C7 y C8 (señalados como C7-R y C8-R, respectivamente en la Figura 54 B. Éstos son los ésteres dimetilílicos de los ácidos 3-metil-hexanodioico y 4-metil-heptanodioico, respectivamente.

También se halló un éster de un ácido tricarboxílico (C) y uno que contiene un anillo epóxido (A). Sus estructuras se representan en la Figura 54. Probablemente T sea el éster trimetilico del ácido 1,2,3 propanotricarboxílico. Los componentes restantes exhiben espectros de masas, cuyas fragmentaciones son típicas de ftalatos. En la Tabla 49 se presentan los componentes hallados en la fracción 3. El pico PC-2 probablemente se trate de una mezcla de los isómeros alfa- y beta-amirina.

Tabla 48. Compuestos hallados en la fracción 2 de la mezcla de metil ésteres.

| | Tiempo de retención, min | Compuesto |
|------|---------------------------------|---|
| C11 | 16.265 | Undecanoato de metilo |
| C12 | 18.653 | Dodecanoato de metilo |
| C13 | 20.939 | Tridecanoato de metilo |
| C14 | 23.129 | Tetradecanoato de metilo |
| C15 | 25.400 | Pentadecanoato de metilo |
| C16 | 27.927 | Hexadecanoato de metilo |
| C17 | 30.737 | Heptadecanoato de metilo |
| C18 | 33.808 | Octadecanoato de metilo |
| C19 | 37.088 | Nonadecanoato de metilo |
| C20 | 40.491 | Eicosanoato de metilo |
| C21 | 43.974 | Heneicosanoato de metilo |
| C22 | 47.479 | Docosanoato de metilo |
| C23 | | Tricosanoato de metilo |
| C24 | 54.359 | Tetracosanoic acid, methyl ester |
| | | 4,4,6a,6b,8a,11,12,14b-Octamethyl- |
| | | 1,4,4a,5,6,6a,6b,7,8,8a,9,10,11,12,12a,14,14a,14b-octadecahydro-2H- |
| PC-1 | 70.434 | pícen-3-one |

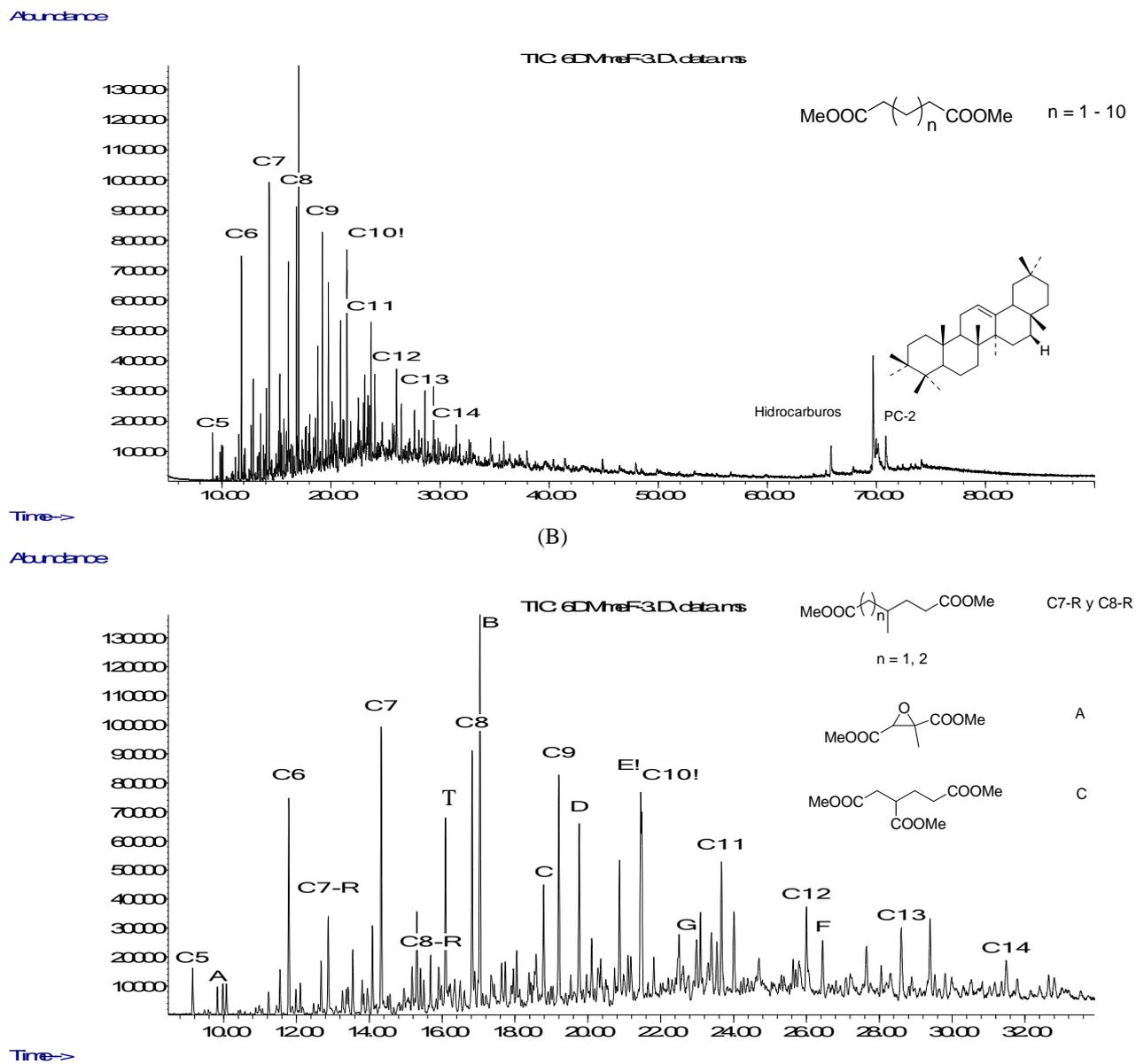


Figura 54. Cromatogramas de TIC de la fracción 3 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol). C5 – C14 son ésteres dimetílicos de ácidos alcanodioicos de cadenas lineales de 5 – 14 átomos de carbono.

Tabla 49. Compuestos hallados en la fracción 3 de la mezcla de metil ésteres.

| | Tiempo de retención, min | Compuesto |
|------|---------------------------------|---|
| C5 | 9,148 | Pentanodionato de dimetilo |
| A | 9,827 | 2-metil -2,3-Oxiranedicarboxylato de dimetilo |
| C6 | 11,787 | Hexanedionato de dimetilo |
| C7-R | 12,872 | 3-metil-hexanodionato de dimetilo |
| C7 | 14,325 | Heptanodionato de dimetilo |
| C8-R | 15,682 | Heptanodionato de dimetilo |
| T | 16,093 | Probablemente: 1,2,3-propanotricarboxilate de trimetilo |
| C8 | 16,820 | Octanodionato de dimetilo |
| B | 17,039 | Ftalato de dimetilo |
| C | 18,786 | 1,2,4-Butanotricarboxilato de trimetilo |
| C9 | 19,202 | Nonanedionato de dimetilo |
| D | 19,763 | 4-metil-1,2-Benzenedicarboxilato de dimetilo |
| E | 21,451 | 2-(1-oxopropil)- Benzoato de metilo |
| C10 | | Decanodionato de dimetilo |
| G | 22,984 | 4,5-dimetil ftalato de dimetilo |
| C11 | 23,668 | Undecanodionato de dimetilo |
| C12 | 25,997 | Dodecanodionato de dimetilo |
| C13 | 28,604 | Tridecanodionato de dimetilo |
| C14 | | Tetradecanodionato de dimetilo |
| PC-2 | 70,866 | alpha.-Amyrin / beta.-Amyrin |

El ftalato de dimetilo encontrado (Tabla 49) se puede interpretar de dos maneras: que la concentración de aromáticos policondensados es muy baja y son estructuras de baja poliromaticidad o que, la metodología de esterificación no es buena para aromáticos policarboxílicos.

- **Octil ésteres.**

El cromatograma de TIC correspondiente a la fracción 2, de los productos de esterificación con 1-octanol de los carboxilatos se muestra en la Figura 55.

La presencia de componentes con m/z 112 y con iones de la serie homóloga m/z 103, 117, 131, 145, 159 y 173 sugiere la presencia de ésteres de ácidos de cadenas C5 – C10. Aunque la presencia de estos iones no ayuda a resolver problemas de identificación entre isómeros estructurales, se sugiere la existencia de isómeros estructurales para los ácidos del butanoico al nonanoico.

Finalmente, en las fracciones 3 y 4 eluye la mayor parte del 1-octanol, junto a ciertas impurezas, las cuales probablemente provienen del mismo reactivo.

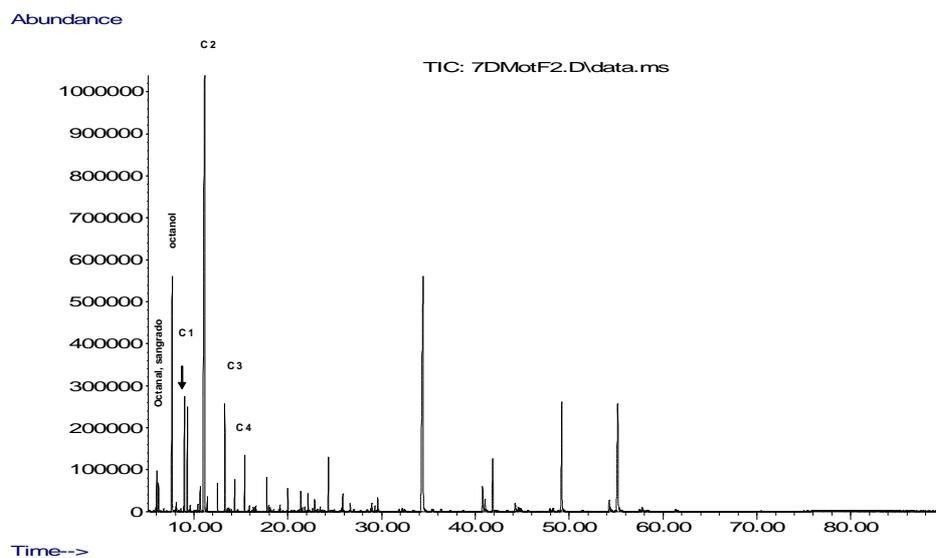


Figura 55. Cromatogramas de TIC de la fracción 2 de octilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol).

- **Octadecil ésteres.**

La primera fracción de esta mezcla contiene en su mayor parte 1-bromo-octadecano, como producto de la descomposición de los ésteres por acción del BBr_3 . La segunda fracción contiene ésteres octadecílicos (con $[\text{M} - \text{R}^2\text{COOH}]^+$, m/z 224) de ácidos de cadenas C2, C3, C5, C6, C7 y C8 (iones m/z 61, 75, 103, 117, 131 y 145). Así lo indica un análisis similar al anterior, a partir de la Figura 56.

(B)

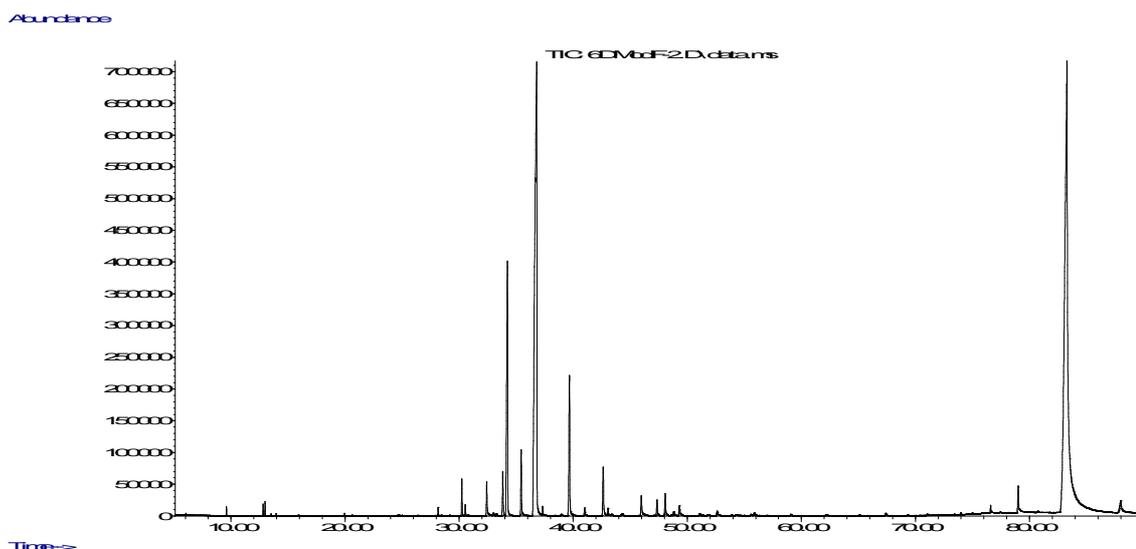


Figura 56. Cromatogramas de TIC fracción 2 de octadecil ésteres, asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol.

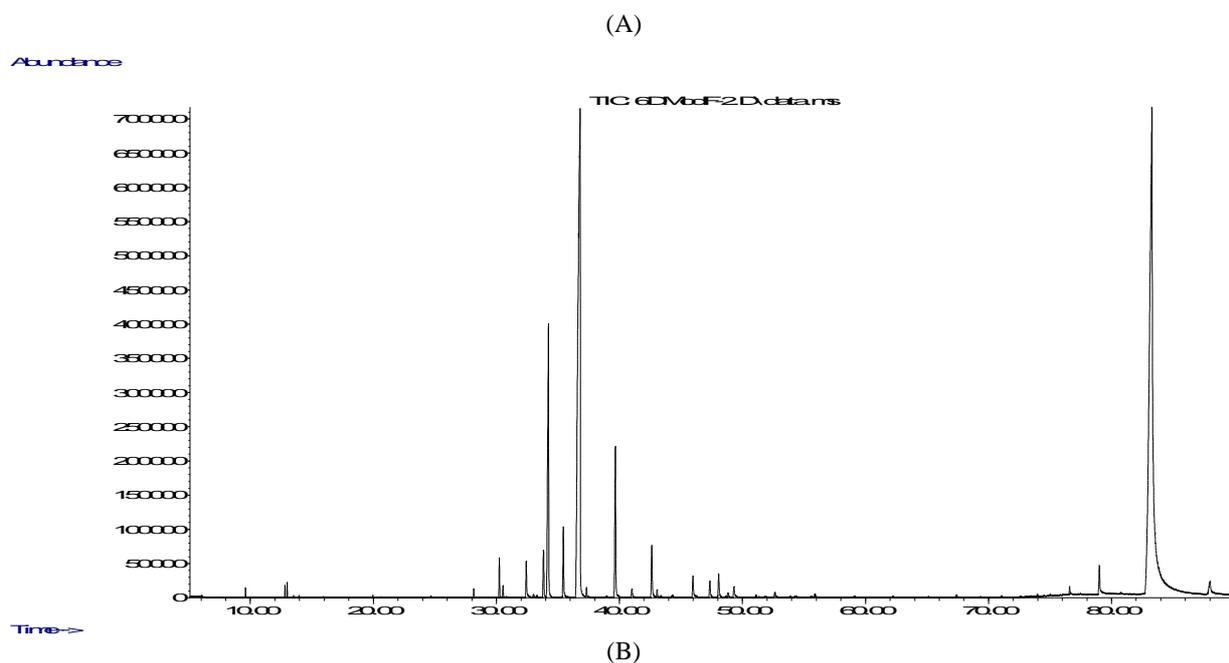


Figura 56. (continuación). Cromatogramas de (A) TIC fracción 2 de octadecil ésteres, asfaltenos de Castilla precipitados con apiasol)

Las fracciones 3 y 4 contienen principalmente 1-octadecanol.

En la Figura 57 se resumen las estructuras alifáticas, que estando unidas a anillos aromáticos, podrían estar presentes en los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol..

- Información estructural parcial de los asfaltenos de Castilla precipitados con n-heptano.

Asfaltenos del crudo Castilla precipitados con n-heptano (ASFCASTnC7) fueron sometidos a oxidación RICO y posterior esterificación de sus sales. De la cantidad en masa de productos de oxidación RICO, introducida como reactivos en el proceso de esterificación, se logró extraer aproximadamente el 13 % en productos crudos de esterificación (metilación). Tras la separación de la mezcla cruda de ésteres, se recuperó un 62 % de la masa introducida inicialmente en la columna, repartida en cuatro fracciones.

En la fracción 2 no se detectaron los metil ésteres de cadenas lineales encontrados y reportados en la Tabla 48 para los asfaltenos precipitados con apiasol. Esta gran diferencia indica que el apiasol, además de asfaltenos, también precipita resinas y que en las estructuras de éstas es donde están presentes las cadenas de C11 a C24. En la Figura 58 se muestra el cromatograma TIC de esta fracción. Además de hidrocarburos y ftalatos, en él aparece un pico (C14-Isop) el cual puede tratarse del éster: tetradecanoato de isopropilo.

De otro lado, en la fracción 3 de la cromatografía en columna, se detectaron algunos de los ésteres de ácidos di y tricarbónicos, señalados en la Tabla 49. Éstos aparecen la Figura 59.

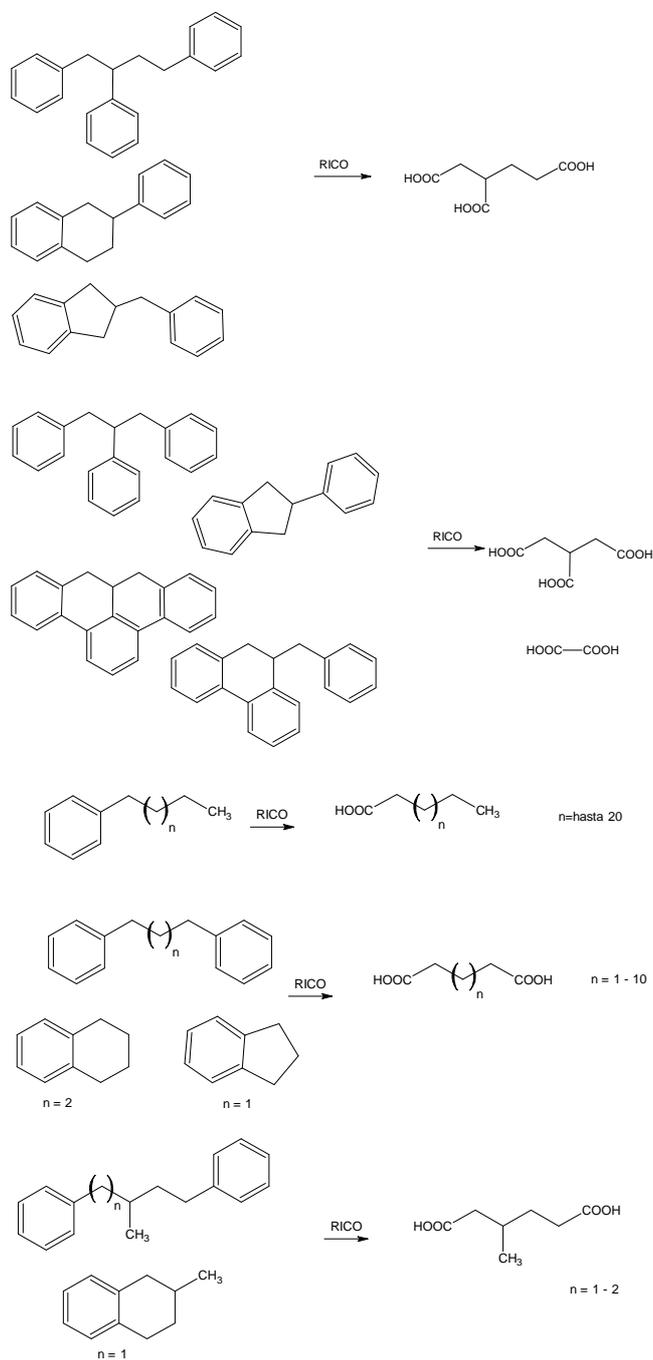


Figura 57. Probables estructuras alifáticas presentes en los asfaltenos del crudo Castilla.

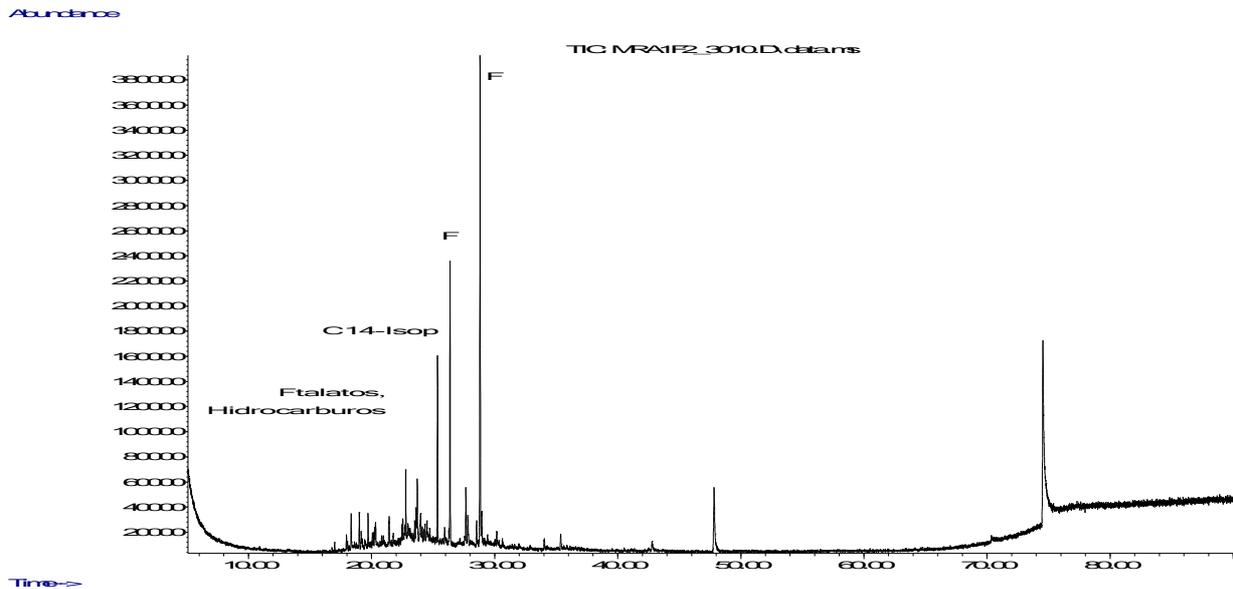


Figura 58. Cromatograma TIC de la fracción 2 de metil ésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con n-heptano-ASFCAStnC7).

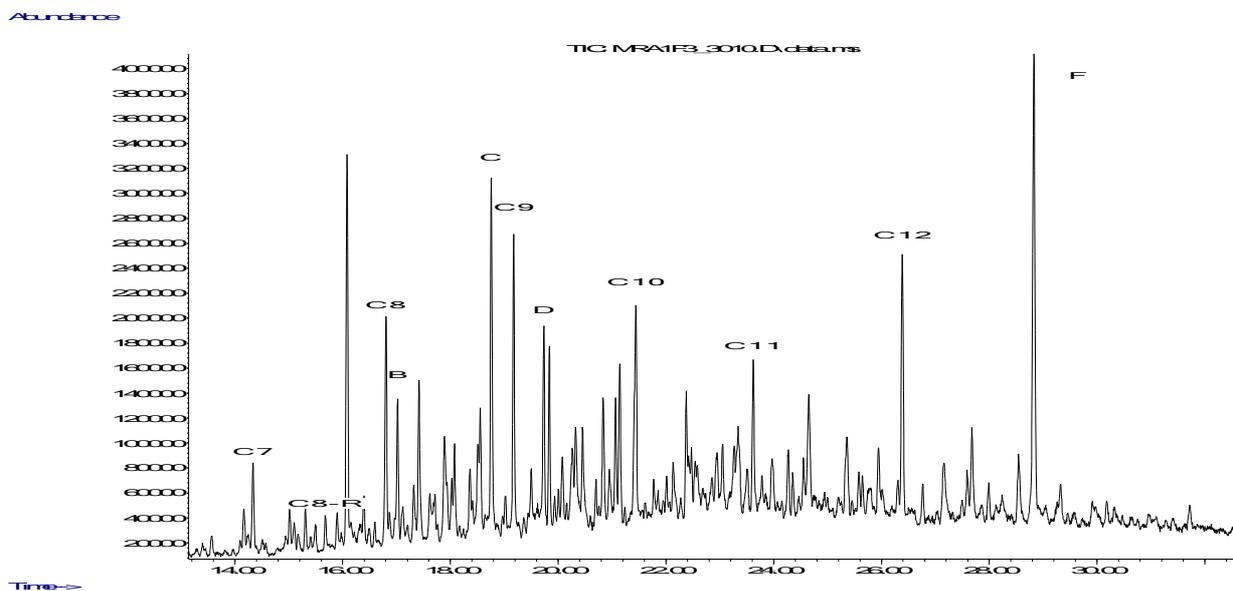


Figura 59. Cromatogramas TIC de la fracción 3 de metilésteres (Asfaltenos de Castilla precipitados con n-heptano- ASFCAStnC7). C7 – C12 son ésteres dimetílicos de ácidos alcanodioicos de cadenas lineales de 7 – 12 átomos de carbono.

5.4 PROPUESTA METODOLOGICA PARA GENERACIÓN DE AMP's.

5.4.1 Antecedentes.

La caracterización de mezclas multicomponentes complejas como fracciones líquidas del carbón y del petróleo ha sido y es un reto que llama la atención de la química analítica. Diversas técnicas de separación y espectroscópicas, y combinaciones de ellas, han sido empleadas para generar la información requerida. Hay tres aproximaciones que han sido aplicadas para obtener información estructural a partir de los espectros de RMN junto con otras mediciones suplementarias: caracterización por parámetros moleculares promedio (AMP's), construcción de moléculas promedio y análisis de grupos funcionales [106]

En el primer caso, y calculando los AMP's, se han caracterizado mezclas complejas de hidrocarburos en términos de una molécula promedio y de ella parámetros como la fracción de carbonos que son aromáticos, la longitud de la cadena alquílica sustituyente, el número de anillos aromáticos y muchos más. En este caso la dificultad es validar las suposiciones hechas en el cálculo de esos parámetros utilizando otras técnicas. También hay que tener en cuenta que los AMP's representan valores promedio y podrían no proveer información acerca de los componentes de la mezcla.

En el segundo caso, utiliza RMN, análisis elemental y peso molecular promedio para construir una estructura molecular representativa. La estructura generada puede ser útil para visualizar los tipos de subestructuras que pueden estar presentes, pero deben ser vistas con cuidado porque ellas son un promedio estadístico de las propiedades de las moléculas presentes en la mezcla, además, pequeñas variaciones en la fórmula molecular promedio puede producir estructuras muy diferentes.

La tercera aproximación es la llamada análisis de grupos funcionales. La premisa es que, mientras el número de moléculas en una mezcla puede ser grande, todas esas moléculas están compuestas por un número relativamente pequeño de grupos funcionales. Además, se apoya en una vasta evidencia experimental que incluyen resultados de MS, IR, NMR, cromatografía, etc.

Desde que los grupos funcionales, más que moléculas individuales, determinen el comportamiento químico, una caracterización práctica y útil será un listado de los grupos funcionales constituyentes y su concentración. Esto permite una fácil visualización y comparaciones entre muestras similares. También, si la concentración de los grupos es hecha de una manera bastante precisa, se podría aplicar en la elucidación de caminos de reacción y cinéticas. El primer paso es proponer el conjunto de grupos funcionales, que debe ser ajustado a los datos observados. Después, la concentración de ellos debe satisfacer el análisis elemental y los datos de RMN, y se puede hacer con balance de ecuaciones

En el año 1972, Clutter et al, [11] propuso varios métodos para generación de los AMP's de fracciones del petróleo. En ellos es necesaria la información de RMN-¹H y ¹³C, análisis elemental, y el peso molecular (VPO o MS). Para generar estos parámetros moleculares a partir de RMN se parte de varias suposiciones:

- Que el tamaño de los sistemas aromáticos es solamente mono y diaromáticos ya que se apoya en los datos experimentales que reportan que no más del 5% de las fracciones aromáticas contienen sistemas de anillos mayores que los diaromáticos.
- Los protones de carbonos aromáticos no sustituidos ni cabeza de puente están lo suficientemente separados en el espectro de modo que se pueda determinar los protones monoaromáticos y diaromáticos.
- En el número de sustituyentes en los mono y diaromáticos hay dos posibilidades:
 - o El número de sustituyentes es el mismo en ambos.
 - o El porcentaje de sustitución es el mismo en ambos.

La asignación de los desplazamientos químicos de las señales de RMN-¹³C de fracciones derivadas del carbón hecha por Snape, 1979 [107]; Brown y Ladner, 1967 [35] y Guillet, 1981 [41], concluyeron que, para las estructuras mono y diaromáticas que no contienen heteroátomos, hay una marcada diferencia a 129,5 ppm, es decir, entre los Car-H y los Car-C, con algunas excepciones para el o-xileno y 1,8-octahidroantraceno. La inclusión de heteroátomos en éstas especies aromáticas amplía el intervalo de resonancia entre 120-150 ppm a 110-160 ppm para los Car, y también encontraron excepciones para la frontera de 129,5 ppm. Los grupos alquílicos orto a un Car-OH dan señales de resonancia a campos mayores para los Car-s; igual sucede para los carbonos internos en anillos con N. También encontraron que los Car para a nitrógenos básicos (piridina y quinolina) y meta a Car-OH resuenan a campos más bajos que 129,5 ppm.

El corrimiento químico para poliaromáticos (fenantreno, antraceno, benzantraceno, fluoroanthenes y pirenos) no es muy diferente que para mono y di-aromáticos, pero igualmente hay excepciones para Car de 1 pireno y 2-metil fenantreno. Para el caso de los Car-H, en todas las moléculas analizadas su frecuencia de resonancia fue a campos altos de 129,5 ppm.

En el caso de los alquil-aromáticos, hay un corrimiento del C α de +23 ppm, del β de +9,5 ppm y de -2 ppm para los γ . El corrimiento químico de los grupos alifáticos está determinado si es un metilo, metileno o metino. Los metilos resuenan entre 12-32 ppm, metilenos de 22,5-44 ppm (con un metino adyacente) y los metinos entre 27-57 ppm (sin metilos adyacentes). Los carbonos alifáticos cuaternarios se solapan con los metinos.

Para otros investigadores como Yoshida et al, 1980 [38], en el caso de AMP's para derivados del carbón, han reportado clasificaciones de Car hasta en nueve grupos diferentes, pero la dificultad está en decidir exactamente los rangos de desplazamientos químicos de esos grupos de carbonos con base en corrimientos químicos de compuestos modelo. Pero siguen siendo datos insuficientes y con lo que se supone se ensamblan las moléculas promedio.

Un método práctico es emplear los espectros de las fracciones derivadas del carbón que tengan una familia o características estructurales propias. De esta manera encontraron que para algunas fracciones se cumple que en 129,5 ppm hay una clara separación entre Car-H y los Car-c, pero en otras fracciones este valor se corrió a 130,2 ppm. Los Car-cc (catacondensados) y los Car-sustituidos están claramente separados en 132,5 ppm. Con la existencia de heteroátomos como el oxígeno de los grupos OH fenólicos y el nitrógeno, los Car-H se desplazan a campos mayores.

Diferentes trabajos en los cuales tomaron como referencia que en el espectro de RMN- ^{13}C el desplazamiento químico a 129,5 ppm era el límite entre los carbonos aromáticos cata y pericondensados [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44], pero extrapolaron este límite no solo para los sistemas mono y diaromáticos sino también para los poliaromáticos. Durante esta investigación al aplicar la metodología para la generación de AMP's [34] al asfalteno Castilla precipitado con apiasol y generar el cluster aromático obtenido principalmente con el número de carbonos aromáticos, los cata y pericondensados se llegó a la reportada en la figura Figura 60.

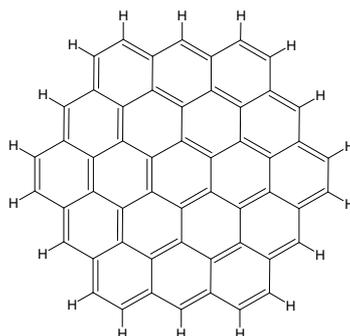


Figura 60. Cluster aromático obtenido con la metodología de Poveda [34] para el asfalteno Castilla precipitado con apiasol.

Al completar la aplicación de esta metodología, la molécula promedio podría llegar a ser la mostrada en la Figura 61.

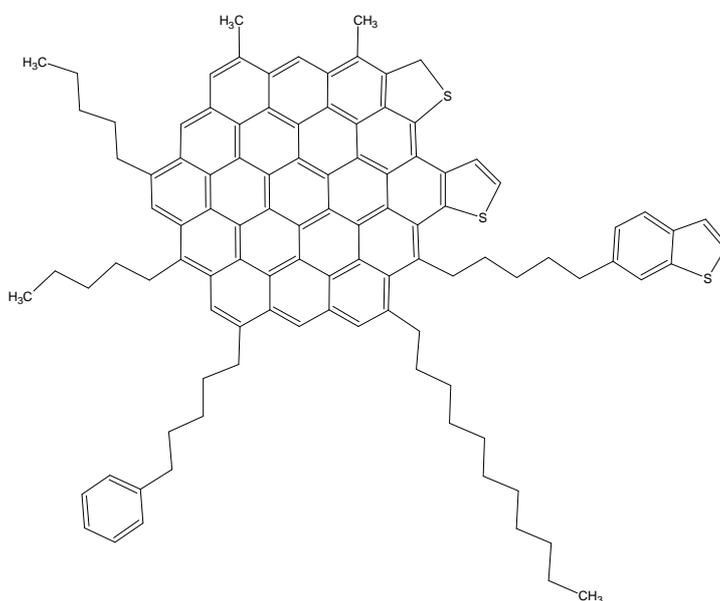


Figura 61. Molécula promedio para asfaltenos del crudo Castilla.

Pero las descomposiciones del asfalto de Castilla por la metodología RICO no reportaron cluster aromáticos esterificados como es de esperarse para el caso de existir la de la Figura 61. Para el caso del coroneno, su oxidación RICO daría los productos mostrados en la Figura 62:

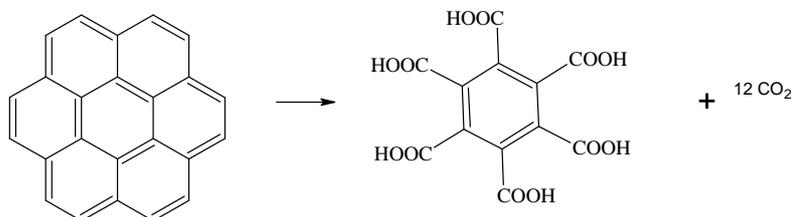


Figura 62. Esquema reacción de la oxidación RICO del coroneno

- Poliaromáticos y sus δ (ppm) en RMN- ^{13}C .

Se revisó la literatura relacionada con compuestos aromáticos con más de dos anillos aromáticos y caracterizados por RMN y se revisó especialmente el límite de 129,5 ppm, para RMN- ^{13}C . Los resultados son los siguientes:

- Dimetilnaftalenos [Bioorg. Med. Chem. Lett. 12, 2002., 2673-2680].
- Acetanaftileno, fenantreno, pireno, el fluoranteno, el benzo[k]fluoranthene: [Magn. Reson. Chem. 2005; 43, 588-594]

Todos los Car-sustituídos están en la zona de AMP's (campos bajos de 129,5 ppm). Todos los Car-H están por debajo de ella. Todos los Car-cc están en su zona > a 129,5 ppm para moléculas y sus derivados.

Para los [n] circulenos (Figura 63) [108], se encontró que el [7] circuleno exhibe en RMN- ^{13}C tres señales: a δ 136.0, 131.1 y 127.5 ppm (Car-H). En este caso, hay una señal por el Car-H y dos por los Car-cc.

Para el [7.7] circuleno el espectro de RMN- ^{13}C exhibe doce señales a δ : 126.4, 126.8, 127.2, 131.2, 131.7, 132.3, 132.8, 136.6, 136.4, 136.9 y 137.3 ppm. En este caso, hay cinco Car-H cuyo δ de dos de ellos está por encima de 129,5 ppm. Hay seis Car-cc cuyos δ cumplen con los puestos en los AMP's.

En el caso del coroneno su espectro de RMN- ^{13}C en estado sólido, muestra una señal en 123,5 ppm correspondiente a los Car-H, una en 126 ppm correspondiente a los seis Car-cc y una en 119,5 ppm de los Car-ccc. En la Tabla 50 se muestran otros datos de desplazamiento químico.

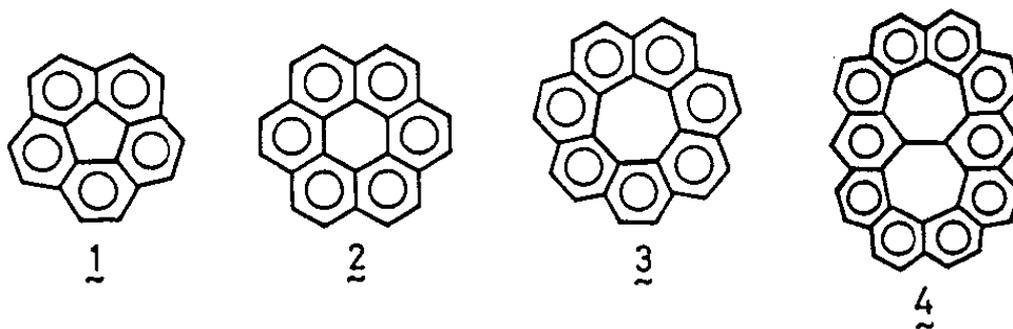


Figura 63. 1. [5] circuleno. 2. [6] circuleno o coroneno 3. [7] circuleno 4. [7,7] circuleno

Tabla 50. δ (ppm), RMN- ^{13}C para el coroneno.

| Referencia bibliográfica | δ (ppm) Car-H | δ (ppm) Car-cc | δ (ppm) Car-ccc |
|---|----------------------|-----------------------|------------------------|
| E&F,4,160-165 (sólido) | 123,5 | 126 | 119,5 |
| SDBS No. 1373CDS-00-343 (en CDCl_3) | 126,10 | 128,72 | 122,53 |

SDBS: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

En el caso del coroneno, los valores de δ en RMN- ^{13}C experimentales, Car-cc no resuena en su zona de AMP's (campos mayores a 129,5 ppm), esto representa que de 24 Car, 6 de ellos, o el 25% de ellos en número, se consideran para los cálculos de AMP's como Car-ccc. Esto multiplica por dos el número que se cree hay de ellos.

Para derivados del pireno [109], como los que se muestran en la Figura 64, se encontraron que los δ (ppm) obtenidos por HETCOR y LR-HETCOR de algunos carbonos no están dentro de las zonas propuestas para los AMP's y ellos se reportan en la Tabla 51.

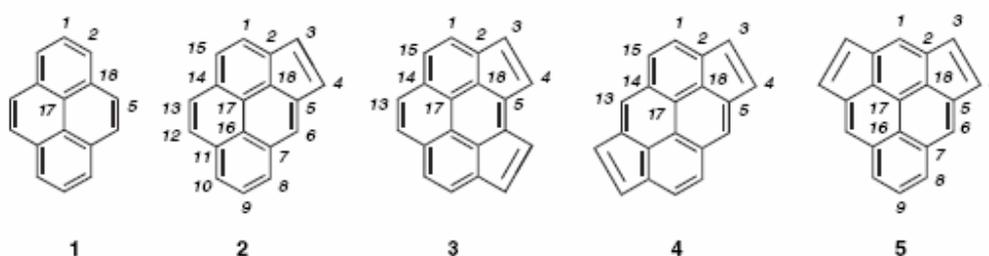


Figura 64. Pireno (1) y sus derivados: 2. ciclopenta[cd]- 3. dicyclopenta[cd,fg]- 4. dicyclopenta[cd,jk]- 5. dicyclopenta[cd,mn]pireno.

Tabla 51. Carbonos de derivados del pireno que están por fuera de la zona de los AMP's

| Derivado del pireno | δ (ppm), RMN- ^{13}C |
|----------------------------|--------------------------------------|
| ciclopenta[cd]pireno | C3 (133.5); C8 (130.5); C18(127.3) |
| dicyclopenta[cd, fg]pireno | C3 (137.31) |
| dicyclopenta[cd, jk]pireno | C3(133.49); C15 (129.63) |
| dicyclopenta[cd,mn]pireno | C3(135.03); C7(127.96); C8 (132.76) |

Los carbonos 3 y 4 correspondientes a los vinilos, se deducen a partir de los AMP's con el espectro de RMN-¹H considerando que sus protones resuenan entre 6,0 y 4,5 ppm, pero en el caso de estar totalmente sustituidos estos carbonos no se asignarían a grupos vinílicos sino como si fueran Car-cc y Car-ccc ya que el C3 resuena a valores mayores de 129,5 ppm y el C4 por debajo de él.

En el caso de los fullerenos [110], el espectro de RMN-¹³C del fullerene-C₆₀ se obtuvo una señal en 142,3 ppm y en el fullerene C₇₀ se obtuvieron en 130.9. 145.4. 147.4. 148.0 y 150.7 ppm. En estos compuestos todos los carbonos aromáticos son pericondensados y su desplazamiento químico, según los AMP's, debería estar por debajo de 129,5 ppm

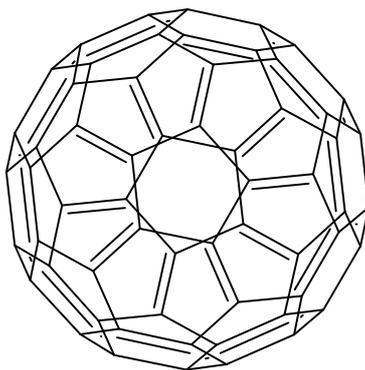


Figura 65. Estructura del [5,6]fullerene-C₆₀-I_h

En la asignación estructural del azuleno[1,2-a]acenaftileno por RMN-¹³C se muestran en la Figura 66 [111]. Los carbonos 8, 10 y 12 deberían resonar por debajo de 129,5 ppm.

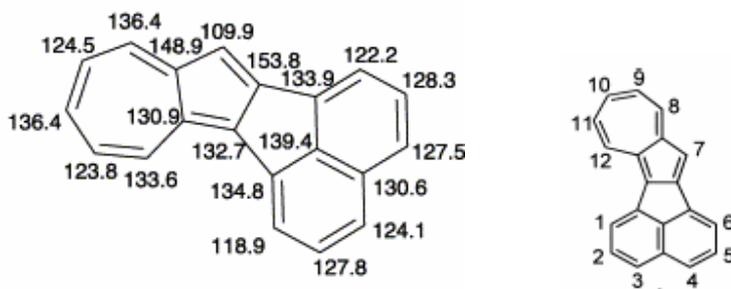


Figura 66. Asignaciones de δ (ppm) del azuleno[1,2-a]acenaftileno [111]

En conclusión, los casos de poliaromáticos mostrados anteriormente demuestran que los δ (ppm) de los Car (protonados, cata y pericondensados) no resuenan en las zonas de desplazamiento químico seleccionadas para la generación de los AMP's. Como bien lo dice Clutter et al, 1972 [11], su propuesta de generación de AMP's a partir de RMN, análisis elemental y peso molecular aplica muy bien para fracciones del petróleo con presencia sólo de mono y diaromáticos y sin heteroátomos en sus estructuras.

Por lo anterior, el manejo de la información como se ha venido haciendo para generar los AMP's de estructuras promedio de asfaltenos conducen a proponer estructuras altamente policondensadas, como la que se generó para los asfaltenos del crudo Castilla (Figura 60). Sin embargo, los resultados de los productos RICO demuestran que, para los asfaltenos del crudo Castilla, estas estructuras altamente policondensadas son poco probables que existan.

Todo lo anterior condujo a que en la presente investigación se proponga una nueva manera de manejar la información de RMN, análisis elemental y peso molecular para generar AMP's y se explica a continuación.

5.4.2 PROPUESTA DE METODOLOGÍA PARA GENERACION DE ESTRUCTURAS PROMEDIO.

Con base en la explicación anterior sobre los posibles errores al generar el cluster aromático, especialmente por el límite de 129,5 ppm en el espectro de RMN-¹³C, se propone una nueva metodología de generación de estructura promedio cuyo objetivo es reportar información estructural confiable a partir de los datos obtenidos por RMN tanto de protones como de carbono-13, análisis elemental y VPO.

El esquema general tiene los siguientes pasos:

- a. cálculo de la relación C/H, deficiencia de hidrógeno y número de insaturación
- b. Generación del cluster o estructuras aromáticas posibles.
- c. Generación de las subestructuras alifáticas.
 - o Reacciones de oxidación con iones rutenio –RICO.
 - o Determinación cuantitativa de grupos funcionales.

Para mejor ilustración se utilizarán los datos espectroscópicos y físico-químicos de los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol para ir desarrollando el modelo.

a. C/H Y DEFICIENCIA DE HIDRÓGENO [33],NÚMERO DE INSATURACIÓN [112]

Los crudos se clasifican inicialmente basados en la densidad en parafínicos ($^{\circ}\text{API}>30$), intermedios ($\text{API}=20-30$), nafténicos ($^{\circ}\text{API}<20$) y asfálticos. La relación atómica C (83-87) y H (1,4-1,9). La relación H/C es popular para una medida de la no-parafinidad. Z, describe la deficiencia de hidrógeno; en general $\text{C}_n\text{H}_{2n+Z}\text{X}$ (X: uno o varios heteroátomos). Para el caso de parafinas $Z=2$ y decrece en 2 unidades por cada doble enlace y cada anillo

El número de insaturación (UN) es importante porque éste es la suma del número de enlaces múltiples más anillos presentes y sirve para suministrar información acerca de la relativa complejidad de un compuesto. Un doble enlace tiene $\text{UN}=1$, un triple enlace $\text{UN}=2$. La Ec. 59 puede ser usada para calcular el UN de cualquier tipo de compuesto con C, H, N, O, S y halógenos:

Para el compuesto CaHbOcNdXe (X= F, Cl, Br, I)

$$UN = \frac{[(2a + 2) - (b - d + e)]}{2} \quad \text{Ec. 59}$$

Par el asfalteno castilla tenemos $UN = 48,5$ (con datos tomados de la Tabla 52).

Tabla 52. Relación atómica del asfalteno Castilla, precipitados con apiasol.

| Elemento | Número/molécula promedio |
|----------|--------------------------|
| C | 105.14 |
| H | 116.59 |
| N | 1.54 |
| S | 1.94 |
| O | 0.06 |

b. Generación del cluster o estructuras aromáticas posibles.

Se propone en la presente investigación un modelo de predicción que simultáneamente genera estructuras aromáticas y alifáticas posibles. Éste requiere como datos de entrada el número total de carbonos (C), número de carbonos aromáticos (C_{ar}), número de carbónos nafténicos (C_{naft}) y número de carbónos parafínicos (C_{par}) y genera el número de anillos nafténicos (RN), el número de anillos aromáticos (RA), el número de sistemas aromáticos (SA) y el número de carbonos aromáticos periféricos (Car-p). En todos los casos los valores de RA, RN, SA Y Car-p deben ser cero o números enteros positivos.

Para el cálculo de RN, RA, SA y Car-p se propusieron fórmulas nuevas y diferentes a las encontradas en la literatura debido a que las propuestas existentes pueden dar valores negativos, como sucede para el caso de RN. Las que se proponen son:

$$RA = \frac{C - C_{naft} - C_{par} + C_{ar-cc} + (2 * C_{ar-ccc})}{6} \quad \text{Ec. 60}$$

$$SA = RA - \frac{(C_{ar-cc} + C_{ar-ccc})}{2} \quad \text{Ec. 61}$$

$$RN = C + 1 - \frac{(H + C_{ar})}{2} - RA - IP \quad \text{Ec. 62}$$

$$Car - p = C - C_{naft} - C_{par} - C_{ar-cc} - C_{ar-ccc} \quad \text{Ec. 63}$$

Donde:

C = Número de carbonos total

C_{naft} = número de carbonos nafténicos.

C_{par} = número de carbonos parafínicos.

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

C_{ar-ccc} = número de carbonos pericondensados. H = números de hidrógenos total.

IP = número de insaturaciones (no aromáticas), ej. $C=C$

Los C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} son los que generan el índice de condensación $CI = (C_{ar-cc} + C_{ar-ccc})/Car$ que, según la Figura 67, la variación entre ellos genera la forma del esqueleto carbonado [87].

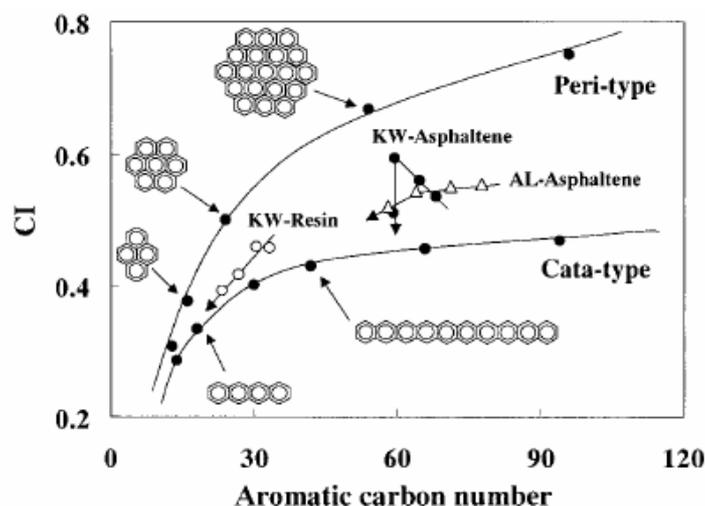
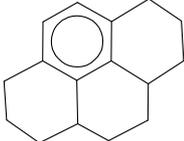


Figura 67. Variación de la forma del esqueleto carbonado según el índice de condensación [87]

Entonces, para obtener números positivos y enteros en RA, RN, SA y Car-p es necesario encontrar los números de C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} que los generan. En la Tabla 53 se reportan algunas moléculas en las cuales se probaron las Ec. 60 a 63 y en el ANEXO 7 se reportan las 82 moléculas modelo que en total se utilizaron de prueba. En todos los casos los valores de RA, RN, SA y Car-p fueron predichos exactamente.

Tabla 53. Algunas moléculas de prueba para el cálculo de RA, SA, RN y Car-p

| Moléculas | C_T | H_T | PREDICHOS | | | | flexibles | | | C_{ar} | C_{naft} | C_{parf} | IP |
|---|-------|-------|-----------|----|----|------------|-------------|--------------|---|----------|------------|------------|----|
| | | | RA | SA | RN | C_{ar-p} | C_{ar-cc} | C_{ar-ccc} | | | | | |
|  | 6 | 6 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | |
|  | 14 | 18 | 1 | 1 | 2 | 6 | 0 | 0 | 6 | 8 | 0 | 0 | |
|  | 16 | 20 | 1 | 1 | 3 | 6 | 0 | 0 | 6 | 10 | 0 | 0 | |

Para los asfaltenos del crudo Castilla los resultados de RMN y análisis elemental se reportan en la Tabla 54 sus AMP's básicos y con valores muy confiables porque tanto en los espectros cuantitativos de RMN de ^1H como de ^{13}C son claramente diferenciables las zonas de los espectros entre los carbonos y protones aromáticos de los protones y carbonos alifáticos.

Tabla 54. AMP's básicos para los asfaltenos del crudo Castilla

| AMP's | símbolo | valor |
|---------------------------------|-------------------|-------|
| Deficiencia de hidrógeno | Z | -93.2 |
| Número de insaturaciones | UN | 48.5 |
| Número de carbonos total | C | 104.7 |
| Número de hidrógenos total | H | 116.2 |
| Número de carbonos aromáticos | C _{ar} | 67.8 |
| Número de hidrógenos aromáticos | H _{ar} | 14.3 |
| Número de carbonos alifáticos | C _{al} | 34.0 |
| Número de hidrógenos alifáticos | H _{al} | 100.4 |
| Número de carbonos parafínicos | C _{par} | 17.8 |
| Número de carbonos nafténicos | C _{naft} | 16.2 |

Los valores de C_{ar} de 68 y H_{ar} de 14 hacen suponer una estructura aromática altamente policondensada y sustituida, pero los resultados del RICO muestran que ellas no existen como mayoritarias o no existen, entonces, se recalculó así:

- **Carbonos alifáticos:**

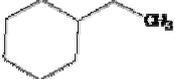
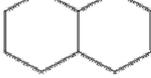
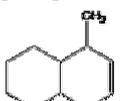
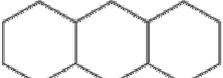
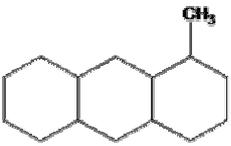
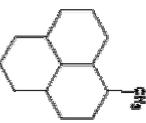
Los carbonos alifáticos (C_{al}), y por cálculo de los AMP's, están distribuidos entre los carbonos parafínicos (C_{par}) y carbonos nafténicos (C_{naft}). La fórmula general para cuando los naftenos están libres es C_nH_{2n-5} y cuando se supone que las anteriores estructuras nafténicas están unidas a un anillo aromático es la Ec. 64. Para generar estos valores se tomó el promedio del número de carbonos e hidrógenos de las moléculas modelo mostradas en la Tabla 55.

$$\text{Fórmula} - \text{naftenos} = C_n H_{2n-5.4} \quad \text{Ec. 64}$$

Para los carbonos parafínicos se supuso que podrían tener ramificaciones como metilos (#CH₃), también insaturaciones (#C=C) y anillos nafténicos (RN) y se plantearon diferentes combinaciones de posibles parafinas, ver Tabla 56. De esta tabla se concluye que la fórmula general para estas parafinas es la Ec. 65

$$\text{Fórmula} - \text{parafinas} = C_n H_{2n+2.6} \quad \text{Ec. 65}$$

Tabla 55. Estructuras nafténicas modelo.

| Estructura nafténica | #C | #H | Unido a un aromático | |
|---|----|----|----------------------|----|
| | | | #C | #H |
|  | 6 | 12 | 4 | 8 |
|  | 6 | 10 | 4 | 6 |
|  | 7 | 12 | 5 | 8 |
|  | 7 | 14 | 5 | 10 |
|  | 8 | 16 | 6 | 12 |
|  | 10 | 18 | 8 | 14 |
|  | 10 | 16 | 8 | 12 |
|  | 11 | 20 | 9 | 16 |
|  | 11 | 18 | 9 | 14 |
|  | 14 | 24 | 12 | 20 |
|  | 15 | 26 | 13 | 22 |
|  | 13 | 24 | 11 | 20 |
|  | 14 | 24 | 12 | 20 |

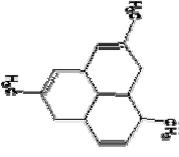
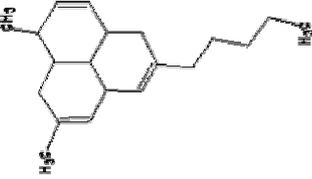
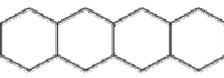
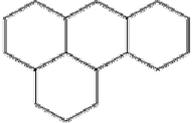
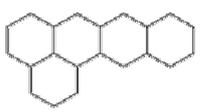
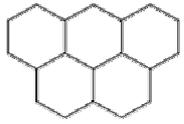
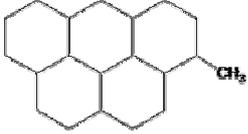
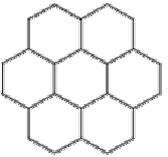
| | | | | |
|---|-----------|-----------|-------------|-------------|
|  | 16 | 22 | 14 | 18 |
|  | 20 | 30 | 18 | 26 |
|  | 14 | 18 | 12 | 14 |
|  | 18 | 24 | 16 | 20 |
|  | 17 | 28 | 15 | 24 |
|  | 16 | 26 | 14 | 22 |
|  | 22 | 36 | 20 | 32 |
|  | 21 | 34 | 19 | 30 |
|  | 19 | 30 | 17 | 26 |
|  | 20 | 30 | 18 | 26 |
|  | 2 | 36 | 22 | 32 |
| Promedio | 14 | 23 | 12.1 | 18.8 |

Tabla 56. Parafinas modelo unidas a un anillo aromático. Número de carbonos e hidrógenos.

| Parafina modelo | | | | | Parafina unida a un aromático | |
|-----------------|----|------|------|----|-------------------------------|----|
| #C | #H | #CH3 | #C=C | RN | #C | #H |
| 3 | 8 | 0 | 0 | | 3 | 7 |
| 3 | 6 | 0 | 0 | 1 | 3 | 5 |
| 3 | 6 | 0 | 1 | | 3 | 5 |
| 3 | 10 | 1 | 0 | | 3 | 9 |
| 3 | 8 | 1 | 1 | | 3 | 7 |
| 4 | 10 | 0 | 0 | | 4 | 9 |
| 4 | 8 | 0 | 0 | 1 | 4 | 7 |
| 4 | 8 | 0 | 1 | | 4 | 7 |
| 4 | 6 | 0 | 2 | | 4 | 5 |
| 4 | 12 | 1 | 0 | | 4 | 11 |
| 4 | 10 | 1 | 1 | | 4 | 9 |
| 4 | 8 | 1 | 2 | | 4 | 7 |
| 4 | 14 | 2 | 0 | | 4 | 13 |
| 4 | 12 | 2 | 1 | | 4 | 11 |
| 4 | 10 | 2 | 2 | | 4 | 9 |
| 5 | 12 | 0 | 0 | | 5 | 11 |
| 5 | 10 | 0 | 0 | 1 | 5 | 9 |
| 5 | 10 | 0 | 1 | | 5 | 9 |
| 5 | 8 | 0 | 1 | 1 | 5 | 7 |
| 5 | 8 | 0 | 2 | | 5 | 7 |
| 5 | 6 | 0 | 2 | 1 | 5 | 5 |
| 5 | 14 | 1 | 0 | | 5 | 13 |
| 5 | 12 | 1 | 0 | 1 | 5 | 11 |
| 5 | 12 | 1 | 1 | | 5 | 11 |
| 5 | 10 | 1 | 1 | 1 | 5 | 9 |
| 5 | 10 | 1 | 2 | | 5 | 9 |
| 5 | 16 | 2 | 0 | | 5 | 15 |
| 5 | 14 | 2 | 1 | | 5 | 13 |
| 5 | 12 | 2 | 2 | | 5 | 11 |
| 5 | 18 | 3 | 0 | | 5 | 17 |
| 5 | 16 | 3 | 1 | | 5 | 15 |
| 5 | 14 | 3 | 2 | | 5 | 13 |
| 6 | 14 | 0 | 0 | | 6 | 13 |
| 6 | 12 | 0 | 0 | 1 | 6 | 11 |
| 6 | 12 | 0 | 1 | | 6 | 11 |

| | | | | | | |
|---|----|---|---|---|---|----|
| 6 | 10 | 0 | 1 | 1 | 6 | 9 |
| 6 | 10 | 0 | 2 | | 6 | 9 |
| 6 | 8 | 0 | 3 | | 6 | 7 |
| 6 | 16 | 1 | 0 | | 6 | 15 |
| 6 | 14 | 1 | 0 | 1 | 6 | 13 |
| 6 | 14 | 1 | 1 | | 6 | 13 |
| 6 | 12 | 1 | 1 | 1 | 6 | 11 |
| 6 | 12 | 1 | 2 | | 6 | 11 |
| 6 | 10 | 1 | 2 | 1 | 6 | 9 |
| 6 | 10 | 1 | 3 | | 6 | 9 |
| 6 | 8 | 1 | 3 | 1 | 6 | 7 |
| 6 | 18 | 2 | 0 | | 6 | 17 |
| 6 | 16 | 2 | 1 | | 6 | 15 |
| 6 | 14 | 2 | 2 | | 6 | 13 |
| 6 | 12 | 2 | 3 | | 6 | 11 |
| 6 | 20 | 3 | 0 | | 6 | 19 |
| 6 | 18 | 3 | 1 | | 6 | 17 |
| 6 | 16 | 3 | 2 | | 6 | 15 |
| 6 | 14 | 3 | 3 | | 6 | 13 |
| 6 | 22 | 4 | 0 | | 6 | 21 |
| 6 | 20 | 4 | 1 | | 6 | 19 |
| 6 | 18 | 4 | 2 | | 6 | 17 |
| 6 | 16 | 4 | 3 | | 6 | 15 |
| 7 | 16 | 0 | | | 7 | 15 |
| 7 | 18 | 1 | | | 7 | 17 |
| 7 | 20 | 2 | | | 7 | 19 |
| 7 | 22 | 3 | | | 7 | 21 |
| 7 | 24 | 4 | | | 7 | 23 |
| 7 | 26 | 5 | | | 7 | 25 |
| 8 | 18 | 0 | | | 8 | 17 |
| 8 | 20 | 1 | | | 8 | 19 |
| 8 | 22 | 2 | | | 8 | 21 |
| 8 | 24 | 3 | | | 8 | 23 |
| 8 | 26 | 4 | | | 8 | 25 |
| 8 | 28 | 5 | | | 8 | 27 |
| 8 | 30 | 6 | | | 8 | 29 |
| 9 | 20 | 0 | | | 9 | 19 |
| 9 | 22 | 1 | | | 9 | 21 |
| 9 | 24 | 2 | | | 9 | 23 |

| | | | | |
|------------|-----------|----------|------------|-------------|
| 9 | 26 | 3 | 9 | 25 |
| 9 | 28 | 4 | 9 | 27 |
| 9 | 30 | 5 | 9 | 29 |
| 9 | 32 | 6 | 9 | 31 |
| 9 | 34 | 7 | 9 | 33 |
| 5.9 | 15 | Promedio | 5.9 | 14.4 |

#CH3: número de metilos. RN: número de anillos nafténicos.

#C=C: número de insaturaciones #C: número de carbonos

Para el caso del asfaltenos Castilla precipitados con apiasol, y a partir del número de protones alifáticos ($H_{al}=100$) se recalcula el número de $C_{par} + C_{naft}$ combinando la Ec. 64 con la Ec. 65, es decir, a partir del número de hidrógenos, así:

$$(2 * C_{par} + 2.6) + (2 * C_{naft} - 5.4) = 100$$

Despejando ,

$$(C_{par} + C_{naft}) = \frac{100 + 2.8}{2} = 51.4$$

Actualizando la Tabla 54 con los AMP's corregidos, tenemos el número de insaturaciones (IP) en carbonos alifáticos y que faltan por localizar en el espectro de RMN-¹³C es: $(51.4 - 34)/2$, es decir 8,7 los cuales deben estar en la estructura formando dobles enlaces pero sin hidrógenos geminales. Estos carbonos resuenan en el espectro de RMN-¹³C en la misma zona de los carbonos aromáticos, entonces se resta de los carbonos aromáticos dicho número de ellos; $C_{ar} = 67.8 - 17.4 = 50.4$. Estos carbonos por localizar también se supone se distribuyen entre los carbonos parafínicos y los nafténicos en la misma proporción en que están por los cálculos de los AMP's, es decir, $C_{par} = 17.8$ y $C_{naft} = 16.2$ o 52.4% y 47.6%, respectivamente. Los nuevos valores de los AMP's básicos son (Tabla 57):

Tabla 57. AMP's básicas corregidas para los asfaltenos del crudos Castilla.

| AMP's | símbolo | valor |
|---------------------------------|------------|-------|
| Deficiencia de hidrógeno | Z | -93.2 |
| Número de insaturaciones | UN | 48.5 |
| Número de carbonos aromáticos | C_{ar} | 50.4 |
| Número de hidrógenos aromáticos | H_{ar} | 14.3 |
| Número de carbonos alifáticos | C_{al} | 40.0 |
| Número de hidrógenos alifáticos | H_{al} | 100.4 |
| Número de carbonos parafínicos | C_{par} | 27.0 |
| Número de carbonos nafténicos | C_{naft} | 24.5 |
| Número de C=C | IP | 8.8 |

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

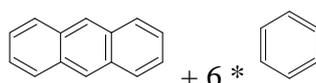
valores enteros y positivos. Estas posibilidades de combinaciones sólo son posibles estructuras con C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} de números pares, y con los datos de la Tabla 57 sólo fue posible encontrar las combinaciones que se muestran en la Tabla 58.

Tabla 58. $C_T=105$, $H_T=116$, $C_{ar} = 50$, $H_{ar} = 14$, $C_{naft}=24-25$, $C_{par}=27$, $IP=9$

| Opción No. | C | H | PREDICHOS | | | flexibles | | | C_{ar} | C_{naft} | C_{parf} | IP |
|------------|-----|-----|-----------|----|----|------------|-------------|--------------|----------|------------|------------|----|
| | | | RA | SA | RN | C_{ar-p} | C_{ar-cc} | C_{ar-ccc} | | | | |
| 1 | 102 | 116 | 9 | 7 | 2 | 46 | 4 | 0 | 50 | 25 | 27 | 9 |
| 2 | 101 | 116 | 9 | 7 | 1 | 46 | 4 | 0 | 50 | 24 | 27 | 9 |
| 3 | 101 | 116 | 10 | 6 | 0 | 42 | 6 | 2 | 50 | 24 | 27 | 9 |
| 4 | 101 | 116 | 10 | 5 | 0 | 40 | 10 | 0 | 50 | 24 | 27 | 9 |

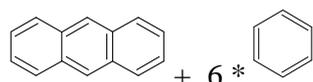
Las probables estructuras aromáticas que cumplen con los valores de C_{ar-cc} y C_{ar-ccc} y RA, SA, RN y C_{ar-p} de la Tabla 58 son:

- **OPCIÓN 1:**



$$UN = 10 + (6*4) + RN + IP = 45$$

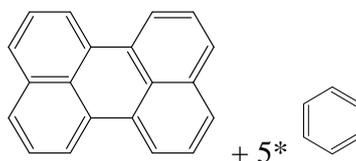
- **OPCIÓN 2:**



$$UN = 10 + (6*4) + RN + IP = 44$$

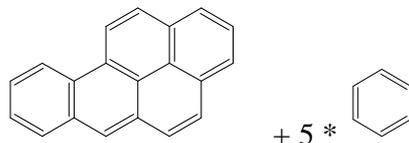
- **OPCIÓN 3:**

3.1



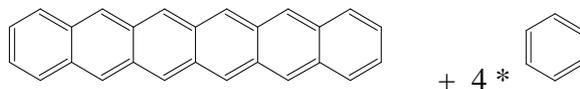
$$UN = 15 + (5*4) + RN + IP = 44$$

3.2



$$UN = 15 + (5*4) + RN + IP = 44$$

- **OPCIÓN 4:**



$$UN = 19 + (4*4) + RN + IP = 44$$

En el caso de las opciones 1 y 2, el RN fue de 2 y 1, respectivamente. Esto quiere decir que de plantearse una estructura promedio, parte de los carbonos nafténicos deberán formar anillos nafténicos unidos a anillos aromáticos

PREDICCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS NAFTÉNICAS POSIBLES

Esta parte corresponde a la predicción de la condensación de anillos nafténicos que no están unidos directamente a carbonos aromáticos (RN_{al}) porque ya se han considerado en la propuesta anterior (Tabla 58). Se propone un modelo para generarlas (Ec. 66) así:

$$RN_{al} = \frac{C_{al} - C_{par} + CC + (2 * CCC)}{6} \quad \text{Ec. 66}$$

CC = carbonos nafténicos cabeza de puente de dos anillos.

CCC = carbonos nafténicos cabeza de puente de tres anillos.

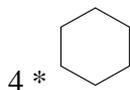
Las combinaciones posibles de CC y CCC que generan RN_{al} enteros y positivos y a su vez que existan, son las mostradas en la Tabla 59:

Tabla 59. Estructuras nafténicas posibles con $C_{al} = 51$, $C_{par} = 27$, $C_{naft} = 24$

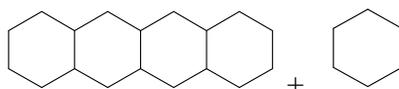
| Opción No. | CC | CCC | RN_{al} |
|------------|----|-----|-----------|
| 1 | 0 | 0 | 4 |
| 2 | 6 | 0 | 5 |
| 3 | 6 | 6 | 7 |
| 4 | 8 | 2 | 6 |

Las estructuras nafténicas probables que cumplen con los valores de CC y CCC de la Tabla 59 son:

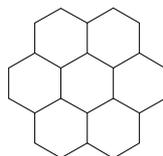
- **OPCIÓN 1:**



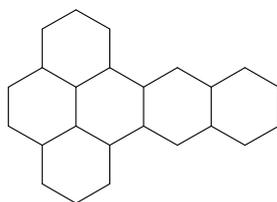
- **OPCIÓN 2:**



- **OPCIÓN 3:**



- **OPCIÓN 4:**



c. Generación de las subestructuras alifáticas. Determinación cuantitativa de grupos funcionales.

El objetivo de este punto es que la parte alifática de los asfaltenos sea presentada en forma más detallada que los promedios que se obtienen por los *AMP*'s, por ejemplo, la longitud promedio de las cadenas alifáticas (*n*) sólo es un valor que no indica el grado de variación o tamaños de las cadenas alifáticas ni tampoco su distribución. Esta nueva propuesta consiste en fusionar los resultados de la oxidación RICO con la metodología de determinación de grupos funcionales [106]. Es importante aclarar que la presencia de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, y sus respectivos grupos funcionales, no ha sido tomada en cuenta en esta metodología y que es el siguiente paso en la mejora del método.

Como se indicó en punto 4.2.5 y sus resultados, las reacciones de oxidación ni las de derivatización son cuantitativas, pero los resultados de GC-MS sí revelan qué fragmentos alifáticos existen en los asfaltenos. Para ajustarlos a valores cuantitativos se propone esta nueva metodología cuyos pasos son:

1. Proponer un conjunto de grupos funcionales.
2. Encontrar las concentraciones de estos grupos funcionales de modo que satisfagan los datos de análisis elemental y RMN-¹H. (Tabla 60).

Tabla 60. Valores de B_i de los datos experimentales para el asfalteno Castilla

| B_i | Descripción | mol/100gmuestra (b_i) |
|----------------------|--------------------|---|
| B1 | C | 7.074 |
| B2 | Car | 4.603 |
| B3 | Cal | 2.249 |
| B4 | Har | 0.966 |
| B5 | Hal | 6.787 |
| B6 | Halfa(5-1.9 ppm) | 1.399 |
| B7 | Hbeta(1.9-1ppm) | 4.017 |
| B8 | Hgamma(1-0.5ppm) | 1.370 |
| B9 | Oxigeno | 0.059 |
| B10 | Azufre | 0.141 |

CONJUNTO DE GRUPOS FUNCIONALES.

Se propone un conjunto de 32 grupos funcionales que se reportan en la Tabla 63, cuyas estructuras aromáticas son las generadas y reportadas en la Tabla 58 y las estructuras alifáticas son las obtenidas por la oxidación RICO e identificadas por GC-MS y que se resumen en la Figura 57.

CONCENTRACIONES DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Para encontrar las concentraciones de estos grupos funcionales de modo que satisfagan los datos del análisis elemental y la RMN-¹H (Tabla 60), éstas se relacionan a través de un conjunto de ecuaciones balanceadas que pueden ser expresadas en la matriz de la forma de la Ec. 67.

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} y_j = b_i \quad (i = 1, \dots, m) \quad \text{Ec. 67}$$

Donde y_j ($j=1, \dots, n$) es la concentración desconocida de un grupo funcional, b_i ($i=1, \dots, m$) son las cantidades determinadas por RMN y análisis elemental; A_{ij} son los coeficientes estequiométricos (Tabla 62). Las concentraciones de y_j no deben ser negativas

$$y_j \geq 0 \quad \text{Ec. 68}$$

Si existe un espacio de soluciones, entonces la mezcla puede ser caracterizada escogiendo una única solución de esas. Para seleccionar una única solución de muchas posibles, es mejor optar por un método computacional. El sistema de ecuaciones obtenidos con la Ec. 67 tiene la dificul-

tad que $n < m$ originando que tenga infinitas o ninguna solución y los métodos para resolver este tipo de ecuaciones tradicionalmente son métodos aproximados que minimizan alguna función relacionada al sistema de ecuaciones. Para el sistema de ecuaciones puede ser planteada la siguiente función de minimización asociada (Ec. 69):

$$E_i = b_i - \sum_{j=1}^n A_{ij} y_j \quad \text{Ec. 69}$$

Cada uno de los términos E_i debe en lo posible tender hacia 0, sin embargo en la práctica resulta conveniente tratar de minimizar el error cuadrático medio de todas las ecuaciones, como es mostrado a continuación (Ec. 70):

$$E = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E_i^2 \quad \text{Ec. 70}$$

La solución de la Ec. 67 mediante algoritmos genéticos (AG) entonces está sujeta a la función de optimización dada por la Ec. 70. Cada individuo del algoritmo genético consiste de una combinación de las n variables necesarias para solucionar el sistema dado:

$$\text{Individuo}_j = y_1, y_2, y_3, \dots, y_n \quad \text{Ec. 71}$$

SIMULACIONES DEL ALGORITMO GENÉTICO.

Una vez determinadas las características principales del algoritmo genético éste se colocó a prueba para solucionar el sistema de ecuaciones. En la Tabla 61 se resumen de las principales características del AG utilizado en las simulaciones.

Las características del AG para solucionar este sistema se resumen así:

| | |
|---------------------------------------|-------------------|
| - Tiempo promedio de cálculo* | 20 horas |
| - Error cuadrático promedio alcanzado | 0.1 |
| - Máxima desviación promedio E_i | 0.01 |
| - Número de generaciones | 100 000 – 250 000 |

* Los resultados de tiempo están sujetos a una arquitectura con un procesador Pentium IV con 4 núcleos de 3.2GHz, 4GB de memoria RAM (667MHz).

Es importante señalar que a menos que exista información adicional para resolver el sistema propuesto en la Ec. 67, cada vez que se corra el AG puede obtenerse resultados distintos. Esto es una consecuencia del hecho de que existen menos ecuaciones que incógnitas. Las concentraciones promedio de los grupos funcionales (después de 20 corridas del AG) se reportan en la Tabla 63 y en la Figura 68 se grafican estos resultados.

Tabla 61. Características de los algoritmos genéticos utilizados en las simulaciones.

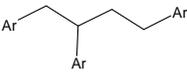
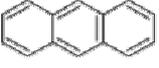
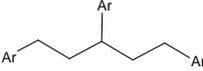
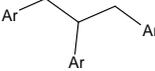
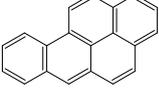
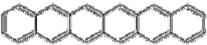
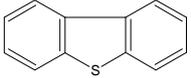
| CARACTERÍSTICA | INTERVALOS |
|-----------------------------------|---|
| Número de individuos | [30-100] individuos |
| Mínimo y máximo de cada cromosoma | [0 1] |
| Resolución | [30-50] bits |
| Tamaño de los cromosomas | $n \times \text{Resolución}$ |
| Porcentaje de cruce de individuos | [10%-30%] |
| Porcentaje de mutación | [0.05%-1%] |
| Criterio de selección | Ruleta |
| Función de maximización | $E = -\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m E_i^2$ |
| Número de generaciones | 100.000 – 250.000 |
| Criterio de parada | Máximo número de generaciones. |
| Característica especial | Se mantiene el mejor individuo de la generación pasada en la generación actual. |
| Característica especial | Se corren simultáneamente k algoritmos genéticos distintos* y cada p generaciones se intercambian los mejores individuos. Al final de la simulación se selecciona el mejor individuo de todos los algoritmos genéticos. |
| Característica especial | En cada generación del AG se realiza el escalado de los valores de desempeño de cada individuo en el intervalo [0 1], esto con el objetivo de homogeneizar el proceso de convergencia entre una generación y la siguiente [113, 114]. |

*Cuando se habla de algoritmos genéticos distintos se refiere a que usan un valor distinto de porcentaje de mutación y porcentaje de cruce pero que se encuentren dentro de los intervalos dados [113, 114].

Tabla 62. Coeficientes estequiométricos A_{ij} , relacionados a los grupos funcionales.

| | A_{ij} | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Bi | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| B1 | 6 | 14 | 20 | 20 | 26 | 12 | 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 4 | 5 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| B2 | 6 | 14 | 20 | 20 | 26 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 4 | 5 | 3 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| B4 | 6 | 10 | 12 | 12 | 16 | 8 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -2 | -3 | -3 | -3 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| B5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 7 | 9 | 5 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | 21 | 23 |
| B6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| B7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| B8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 |
| B9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 63. Concentración de grupos funcionales de los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol. (Método: algoritmo genético)

| y_i | Grupo funcional | mol/100g | y_i | Grupo funcional | mol/10g |
|-------|--|-------------|-------|--|-------------|
| 1 |  | 0.062875552 | 19 |  | 0.083333335 |
| 2 |  | 0.004862467 | 20 |  | 0.020833353 |
| 3 |  | 0.045898437 | 21 |  | 0.009114583 |
| 4 |  | 0.025716143 | 22 | Ar-Me | 0 |
| 5 |  | 0.046549479 | 23 | Ar-CH ₂ -CH ₃ | 0.333333333 |
| 6 |  | 0.072916587 | 24 | Ar-(CH ₂) ₂ -CH ₃ | 0.083322962 |
| 7 | Ar-O-Ar | 0.125000715 | 25 | Ar-(CH ₂) ₃ -CH ₃ | 0.041666667 |
| 8 | Ar-Ar | 0.179681142 | 26 | Ar-(CH ₂) ₄ -CH ₃ | 0.015624998 |
| 9 | Ar-CH ₂ -Ar | 8.13809E-05 | 27 | Ar-(CH ₂) ₅ -CH ₃ | 0.010416587 |
| 10 | Ar-(CH ₂) ₂ -Ar | 0 | 28 | Ar-(CH ₂) ₆ -CH ₃ | 0.00390625 |
| 11 | Ar-(CH ₂) ₃ -Ar | 1.21267E-12 | 29 | Ar-(CH ₂) ₇ -CH ₃ | 0.00034228 |
| 12 | Ar-(CH ₂) ₄ -Ar | 0.075520843 | 30 | Ar-(CH ₂) ₈ -CH ₃ | 0.00149673 |
| 13 | Ar-(CH ₂) ₅ -Ar | 0.072916667 | 31 | Ar-(CH ₂) ₉ -CH ₃ | 1.01358E-06 |
| 14 | Ar-(CH ₂) ₆ -Ar | 6.06333E-13 | 32 | Ar-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃ | 0.000001907 |
| 15 | Ar-(CH ₂) ₇ -Ar | 4.03634E-09 | | | |
| 16 | Ar-(CH ₂) ₈ -Ar | 1.21267E-11 | | | |
| 17 | Ar-(CH ₂) ₉ -Ar | 1.99458E-08 | | | |
| 18 | Ar-(CH ₂) ₁₀ -Ar | 0.166666667 | | | |

De la Figura 68 se puede apreciar que la concentración de las cadenas n-alquílicas unidas a los anillos aromáticos ($Y_j=23$ a 32 , Ar-(CH₂)_n-CH₃) decae rápidamente. Esta misma tendencia es reportada en las cadenas de asfaltenos precipitados de un crudo inmaduro chino [105] que fueron determinadas por GC-MS después de haber hecho RICO y esterificación.

De las cadenas n-alquílicas unidas a dos anillos aromáticos (Ar-(CH₂)_n-Ar), la $Y_j =13$ y 14 , es decir, la de 4C y 5C serían las más abundantes en el asfalteno Castilla, estarían cumpliendo el papel de puente entre anillos aromáticos y reforzando que es más probable la existencia de asfaltenos tipo archipiélago.

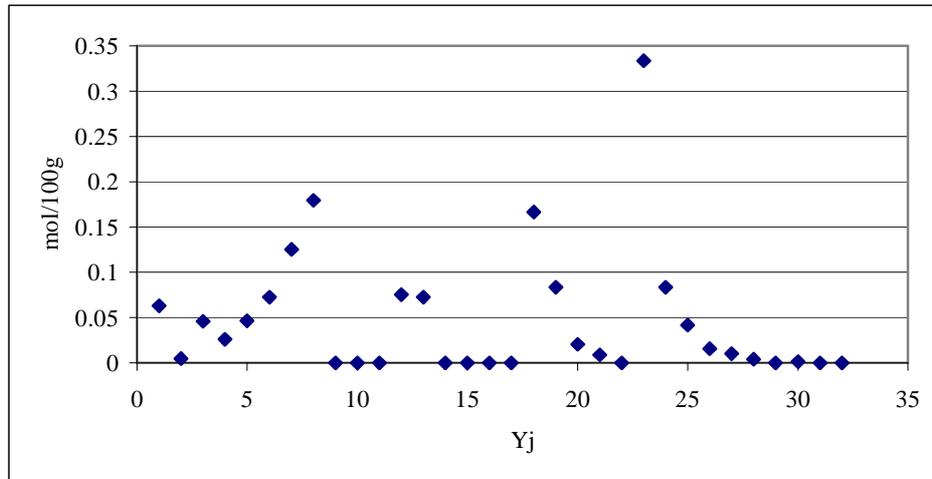


Figura 68. Concentración de los Y_j del ASFACAST obtenidas con el algoritmo genético.

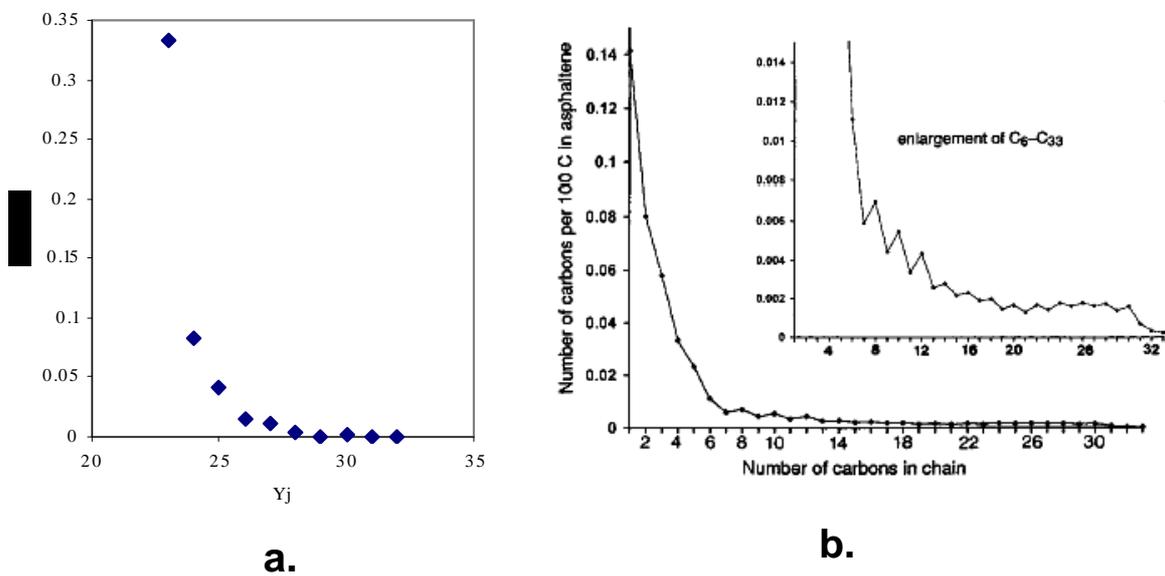


Figura 69. Comparación longitudes de las cadenas n-alquílicas unidas a anillos aromáticos
 a. Asfaltos Castilla b. Asfaltos crudo chino [105].

La presencia de Ar-Ar ($Y_j = 8$) es la segunda más alta y esto concuerda con los datos encontrados en los octilésteres (Tabla 45) en donde los derivados del ácido oxálico fueron los predominantes. Es importante señalar que las concentraciones de los $Y_j = 10$ y 22 dieron cero con el algoritmo genético, sin embargo, los análisis de GC-MS reportan su presencia. Lo anterior podría indicar que la aplicación del AG para determinar la concentración de grupos funcionales es aceptable y que le faltaría mejorar, pero, es también importante aclarar que en la literatura sólo usaron 15 Y_j [106] y en esta investigación se utilizaron 32.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- A partir de los espectros de RMN-¹H de crudos de petróleos colombianos se pueden predecir sus propiedades físico – químicas como contenidos de azufre, nitrógeno, ceras, Residuo de carbón Conradson, insolubles en n-heptano, vanadio y níquel; también los rendimientos de los cortes o fracciones (naftas, Jet-A, diesel, gasóleo de vacío y fondos de vacío) de una manera confiable, rápida (60 min) y muy económica.
- Se recomienda aplicar la correlación PLS entre los espectros de RMN-¹H con las propiedades físico-químicas de un número mayor de crudos colombianos para obtener modelos más universales y se implementen éstos en equipos de RMN *on-line* / *at line* para el control y optimización tanto de cargas como productos de la refinería.
- A partir de los espectros de RMN-¹H de Fondos de Vacío de crudos colombianos se pueden predecir sus propiedades físico – químicas como los °API, los contenidos de azufre, nitrógeno total, ceras, insolubles en n-pentano y n-heptano, y níquel y solamente el punto inicial de la curva de destilación SimDis a alta temperatura; también su composición SARA de una manera confiable, rápida y económica.
- Del análisis de las resinas por RMN-¹H y ¹³C se puede concluir que las presentes en los crudos más parafínicos (crudos 1, 2 y 3) son más aromáticas que las presentes en el crudo más aromático (crudo 6). Los carbonos nafténicos y parafínicos del tipo C_{H2} y CH no revelan ninguna tendencia, mostrando que estas cadenas en resinas de crudos parafínicos es tan importante como en las resinas de crudos aromáticos. Los metilos alfa a carbonos aromáticos y metilos de las cadenas alquílicas tienden a incrementarse del más parafínico al más aromático.
- La longitud n de las resinas I de los crudos parafínicos y los aromáticos son menores que la de las resinas II, y el caso contrario sucede con los nafténicos (crudos 3 y 4). La diferencia en las resinas entre el crudo más parafínico y el más aromático (crudos 1 y 6, respectivamente) no muestran que este factor sea relevante en la estabilidad de los asfaltenos.
- El factor de aromaticidad (fa) en todos los casos fue mayor para las resinas I que para las II. Los mayores fa lo poseen las resinas provenientes de los crudos más alifáticos (crudos 1 y 2), lo cual puede contribuir a que dichas resinas tengan un papel más activo en la estabilización de los asfaltenos del respectivo crudo.
- Los modelos de predicción de los componentes SARA y las propiedades físico-químicas de los fondos de vacío de crudos colombianos que se generaron a partir del espectro de RMN-¹H utilizando PLS siempre fueron mejores que los obtenidos por MLR.
- El objetivo principal de la generación de un modelo predicción del rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo condiciones diferentes de DEMEX y otro

modelo para la predicción rendimiento DMO y Fondo Demex a partir de diferentes cargas bajo las mismas condiciones DEMEX se cumplió.

- Del Diseño Experimental aplicado para predicción del *onset* de la precipitación de asfaltenos del crudo Castilla se concluye que el solvente, con que inicialmente se disolvieron los asfaltenos, es la variable que más lo afecta. El diclorometano, además de disolver los asfaltenos del crudo Castilla, los estabiliza en solución más que el tolueno.
- Del modelo de predicción del %asfaltenos precipitados, se puede concluir que las variables que más afectan este valor son la presión, el solvente y la interacción $pres*solv$. La presión de modo negativo, es decir, que a menor presión se obtendría mayor cantidad de asfaltenos precipitados. En los experimentos realizados a presión ambiente se observó mayor cantidad de asfaltenos precipitados (63,1% m) fue para el caso a presión ambiente y tolueno como solvente; y para el experimento No.11 sólo fue del 39,3 % m los asfaltenos precipitados, uno de los de menor valor, para el caso a presión ambiente y diclorometano como disolvente, indicando con esto que tanto la aromaticidad como la polaridad de los disolventes o de las moléculas de asfaltenos juegan un papel fundamental en las propiedades de los asfaltenos.
- En el presente trabajo se abordó la predicción del *onset* de precipitación de asfaltenos y su floculación con un modelo de predicción a partir de las condiciones de operación del proceso de desmetalizado (DEMEX) utilizado en la refinería de Barrancabermeja. Los modelos desarrollados son una manera diferente de abordar un problema tan complejo como lo es la precipitación de asfaltenos y requieren que para ser más universales se amplíe el estudio a otros asfaltenos de crudos colombianos. Se demostró que se puede predecir su comportamiento, pero sólo se estudió con los asfaltenos del crudo Castilla. Como se demostró en este trabajo es posible a partir de la composición (por RMN- 1H) y las condiciones de operación generar modelos que permitan comprender y manejar, a nivel de producción, el precipitado de asfaltenos para obtener productos con determinadas características y aplicaciones.
- De la oxidación con iones rutenio (RICO) de los asfaltenos del crudo Castilla se concluye que las esterificaciones de las sales de ácidos carboxílicos, bajo las condiciones de trabajo, no son cuantitativas y que son muy variables sus rendimientos. Esto hace que esta metodología sea únicamente informativa a nivel cualitativo.
- Las principales cadenas alifáticas presentes en los asfaltenos del crudo Castilla precipitados con apiasol van desde C1 hasta C24, y las cadenas alifáticas puente entre dos anillos desde puentes bifenilo (las más abundantes), y desde C5 hasta C14.
- Es probable que la concentración de aromáticos policondensados sea muy baja y que los *cluster* aromáticos presentes en los asfaltenos del crudo Castilla sean de baja poliaromaticidad.
- Con la metodología desarrollada para generar las estructuras aromáticas posibles también se concluye que es poco probable la existencia de *cluster* aromáticos policondensados.

- Se propuso una nueva metodología basada en datos espectroscópicos y en la descomposición controlada (RICO) para generar los principales grupos funcionales presentes en una mezcla compleja y, por medio de un algoritmo genético, se ajustaron sus cantidades relativas. Es importante aclarar que la presencia de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, y sus respectivos grupos funcionales, no ha sido tomada en cuenta en esta metodología y se propone como mejora al método la inclusión de ellos.
- Se propone aplicar la metodología propuesta para la obtención de los grupos funcionales y los *AMP*'s de un conjunto de cargas al proceso DEMEX, plenamente caracterizadas, y junto con los datos del proceso tratar de correlacionarlos por métodos quimiométricos con los rendimientos del proceso para confirmar la relación "MOLÉCULA AL PROCESO".

ANEXOS

ANEXO 1. Obtención de los modelos PLS.

El procedimiento para la obtención de la correlación entre las áreas de RMN-¹H y las propiedades físico – químicas y curva SimDis fue el siguiente. Se muestra el ejemplo de la obtención de los modelos para la predicción del rendimiento de naftas (%Nafta). La notación empleada es: el área 1 de RMN-¹H del crudo 1 es 1H1, el área 2 del mismo crudo es 1H2, etc. El área 1 del crudo 2 es 2H1, etc. Estos valores forman la matriz **x** mientras que los diferentes propiedades generan la matriz **q**, como se muestra en la Ec. 1A

$$x = \begin{bmatrix} 1H1 & 1H2 & 1H3 & 1H4 & 1H5 & 1H6 & 1H7 & 1H8 & 1H9 & 1H10 & 1H11 & 1H12 \\ 2H1 & 2H2 & \dots & & & & & & & & & 2H12 \\ 3H1 & & & & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & & & & \\ 6H1.. & \dots & & & & & & & & & & 6H12 \end{bmatrix}; \quad q = \begin{bmatrix} 33,6 \\ 30,0 \\ 9,8 \\ 7,5 \\ 8,0 \\ 4,5 \end{bmatrix} \quad (\text{Ec.1A})$$

La aplicación del procedimiento PLS genera los pesos W_i para las diferentes áreas. En el caso de las Naftas el resultado se muestra en la Tabla 1A.

Tabla 1A. Peso de las variables x

| | H1 | H2 | H3 | H4 | H5 | H6 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| W1 | -0,323153 | -0,327058 | -0,231773 | -0,081934 | -0,282105 | -0,249314 |
| W2 | -0,004961 | -0,001773 | -0,312771 | -0,550686 | -0,233628 | -0,053086 |
| W3 | 0,039645 | -0,075135 | -0,395929 | 0,216320 | -0,148720 | -0,405809 |
| W4 | 0,107277 | 0,098138 | 0,391564 | -0,067503 | -0,152031 | 0,187807 |
| W5 | -0,374811 | -0,283593 | -0,162309 | -0,012336 | -0,090791 | 0,717032 |
| | H7 | H8 | H9 | H10 | H11 | H12 |
| W1 | -0,350734 | -0,335602 | 0,154011 | -0,348289 | 0,340543 | 0,299659 |
| W2 | 0,133401 | -0,011630 | -0,603306 | 0,385472 | -0,089759 | -0,054178 |
| W3 | 0,052660 | 0,096729 | 0,226367 | 0,494334 | -0,482267 | 0,249223 |
| W4 | -0,021144 | 0,061814 | -0,270972 | -0,129403 | -0,190296 | 0,794950 |
| W5 | 0,039552 | 0,030362 | 0,218477 | 0,244953 | -0,271511 | 0,215126 |

Con la Tabla 1A y la matriz x, los factores C_i fueron calculados así:

$$\mathbf{C1\ del\ crudo\ 1} = (-0,323153 \times 1H1) + (-0,327058 \times 1H2) + (-0,231773 \times 1H3) + \dots + (0,299659 \times 1H12^*) = 24,18163714$$

$$\mathbf{C3\ of\ crude\ 4} = (0,039645 \times 4H1) + (-0,075135 \times 4H2) + (-0,395929 \times 4H3) + \dots + (0,249223 \times 4H12) = -6,216845619\dots$$

Los valores de los C_i ($i=1-5$) de cada uno de los crudos se muestran en la Tabla 1B.

Tabla 1B. Factores C_i s para los diferentes crudos

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | % Naphtas |
|---------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|----------------------|
| Crude 1 | 24,18163714 | -5,32401379 | -13,30342345 | 13,95512176 | -5,268423249 | 33,6 |
| Crude 2 | 23,82338033 | -7,88211439 | -11,47505596 | 15,66247895 | -5,192700979 | 30,0 |
| Crude 3 | 20,29122892 | -3,90249267 | -11,25067253 | 14,35471837 | -4,554571469 | 9,8 |
| Crude 4 | 17,23429656 | -3,72552832 | -6,216845619 | 15,02592267 | 0,289819827 | 7,5 |
| Mixture | 16,76896167 | -3,43558848 | -6,772319875 | 14,01088933 | -2,030028194 | 8,0 |
| Crude 6 | 13,71871674 | -4,11084778 | -5,546934884 | 13,58930692 | -1,646006628 | 4,5 |

C_1, C_2, \dots, C_5 fueron tomados como las variables independientes y el %Naftas como la dependiente para la regresión lineal múltiple (MLR). Varios modelos con diferentes C_i s fueron considerados para el %Naftas. A cada uno de ellos fue aplicado el LOO, CV- q^2 y el factor de análisis F. El modelo escogido cumplió con el criterio del factor de análisis F ($\alpha=0.05$), el mayor R^2 y su valor de CV- q^2 lo más cercano posible a 1. El modelo de predicción se muestra en la Ec.7. Todos los otros modelos (ecs. 8- 27) fueron obtenidos de la misma forma.

ANEXO 2. Factores Cis de las cargas a DEMEX. Desasfaltado bajo diferentes condiciones S/C, Trect.

| Carga | DEMEX | Comp1 | comp2 | comp3 | comp4 | comp5 | Comp6 | Comp7 | Comp8 | Comp9 | Comp10 | Comp11 | Comp12 | Comp13 |
|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 8.52 | -13.07 | -46.73 | -38.60 | 3.42 | 17.63 | -23.24 | 9.82 | 5.33 | 2.71 | -1.53 | 0.57 | 13.36 | |
| 2 | 8.75 | -12.61 | -46.10 | -38.35 | 3.24 | 18.03 | -23.62 | 9.85 | 5.34 | 2.71 | -1.53 | 0.57 | 13.36 | |
| 3 | 9.05 | -11.98 | -45.25 | -38.01 | 3.01 | 18.56 | -24.12 | 9.89 | 5.34 | 2.71 | -1.53 | 0.57 | 13.36 | |
| 4 | 7.87 | -14.33 | -53.47 | -43.48 | 4.92 | 19.20 | -27.75 | 10.09 | 5.22 | 2.70 | -1.57 | 0.54 | 13.35 | |
| 5 | 8.10 | -13.86 | -52.83 | -43.23 | 4.75 | 19.59 | -28.13 | 10.12 | 5.23 | 2.70 | -1.56 | 0.54 | 13.35 | |
| 6 | 8.40 | -13.24 | -51.99 | -42.89 | 4.51 | 20.13 | -28.63 | 10.16 | 5.23 | 2.70 | -1.56 | 0.54 | 13.35 | |
| 7 | 7.65 | -14.75 | -55.72 | -45.10 | 5.42 | 19.72 | -29.25 | 10.18 | 5.18 | 2.69 | -1.58 | 0.53 | 13.35 | |
| 8 | 7.88 | -14.28 | -55.08 | -44.85 | 5.25 | 20.12 | -29.63 | 10.21 | 5.19 | 2.69 | -1.57 | 0.53 | 13.35 | |
| 9 | 8.18 | -13.66 | -54.23 | -44.52 | 5.01 | 20.65 | -30.14 | 10.25 | 5.20 | 2.69 | -1.57 | 0.53 | 13.35 | |
| 10 | 8.76 | -13.76 | -53.71 | -43.83 | 4.65 | 19.55 | -27.27 | 10.29 | 5.53 | 2.84 | -1.59 | 0.56 | 13.60 | |
| 11 | 8.99 | -13.29 | -53.07 | -43.58 | 4.47 | 19.95 | -27.65 | 10.32 | 5.53 | 2.84 | -1.59 | 0.56 | 13.60 | |
| 12 | 9.30 | -12.67 | -52.22 | -43.24 | 4.24 | 20.48 | -28.15 | 10.36 | 5.54 | 2.84 | -1.58 | 0.56 | 13.60 | |
| 13 | 9.73 | -13.91 | -54.54 | -43.91 | 3.50 | 19.51 | -27.72 | 10.98 | 6.13 | 2.55 | -1.58 | 0.45 | 14.33 | |
| 14 | 7.80 | -13.74 | -52.54 | -42.98 | 5.09 | 19.75 | -28.09 | 10.02 | 5.34 | 2.75 | -1.58 | 0.54 | 13.23 | |
| 15 | 6.96 | -12.97 | -52.57 | -42.89 | 5.04 | 19.14 | -28.60 | 9.72 | 5.13 | 2.62 | -1.56 | 0.53 | 12.54 | |
| 16 | 8.69 | -13.72 | -53.16 | -43.38 | 4.52 | 19.69 | -27.95 | 10.27 | 5.41 | 2.74 | -1.55 | 0.54 | 13.55 | |
| 17 | 7.86 | -13.25 | -51.58 | -42.84 | 5.71 | 20.24 | -27.83 | 9.65 | 4.75 | 2.94 | -1.52 | 0.65 | 12.82 | |
| 18 | 6.36 | -12.20 | -51.98 | -42.68 | 5.49 | 19.22 | -28.72 | 9.16 | 5.17 | 2.77 | -1.62 | 0.46 | 11.95 | |
| 19 | 7.48 | -12.10 | -52.84 | -43.29 | 4.66 | 19.16 | -28.46 | 9.59 | 5.66 | 2.80 | -1.67 | 0.37 | 12.45 | |
| 20 | 7.59 | -12.24 | -52.91 | -43.20 | 4.69 | 19.08 | -28.55 | 9.58 | 5.56 | 2.75 | -1.63 | 0.37 | 12.47 | |
| 21 | 8.25 | -11.89 | -53.11 | -43.75 | 4.24 | 19.39 | -28.04 | 9.92 | 5.93 | 2.91 | -1.67 | 0.42 | 12.83 | |
| 22 | 7.35 | -12.22 | -52.93 | -43.43 | 4.47 | 19.03 | -28.48 | 9.74 | 5.62 | 2.73 | -1.61 | 0.42 | 12.54 | |
| 23 | 6.83 | -12.40 | -52.96 | -43.10 | 4.70 | 18.97 | -28.68 | 9.58 | 5.67 | 2.65 | -1.62 | 0.43 | 12.47 | |

ANEXO 3. Datos estadísticos de la regresión lineal múltiple: %rend DMO

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: rendDMO

| Parameter | Estimate | Standard Error | T Statistic | P-Value |
|-----------|----------|----------------|-------------|---------|
| CONSTANT | -213.28 | 53.6388 | -3.97622 | 0.0073 |
| H3 | -26.7014 | 5.07984 | -5.25634 | 0.0019 |
| H4 | 35.9406 | 5.50895 | 6.52404 | 0.0006 |
| H8 | 104.715 | 23.7167 | 4.41525 | 0.0045 |
| H9 | -164.622 | 29.6836 | -5.5459 | 0.0015 |
| H10 | 16.9286 | 2.6882 | 6.29738 | 0.0007 |
| H12 | 8.90975 | 2.17059 | 4.10476 | 0.0063 |

Analysis of Variance

| Source | Sum of Squares | Df | Mean Square | F-Ratio | P-Value |
|---------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Model | 555.366 | 6 | 92.561 | 25.40 | 0.0005 |
| Residual | 21.8646 | 6 | 3.64409 | | |
| Total (Corr.) | 577.231 | 12 | | | |

R-squared = 96.2122 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 92.4243 percent
Standard Error of Est. = 1.90895
Mean absolute error = 1.08
Durbin-Watson statistic = 2.55434

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between rendDMO and 6 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{rendDMO} = -213.28 - 26.7014 \cdot H3 + 35.9406 \cdot H4 + 104.715 \cdot H8 - 164.622 \cdot H9 + 16.9286 \cdot H10 + 8.90975 \cdot H12$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 96.2122% of the variability in rendDMO. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 92.4243%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1.90895. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 1.08 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0063, belonging to H12. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

ANEXO 4. %H y %C por RMN-¹H y ¹³C de las fracciones de asfaltenos del crudo Castilla

| | | ASFCAST | TOLNIR1 | TOLNIR2 | TOLNIR3 | DCLNIR1 | DCLNIR2 | DCLNIR3 |
|---------------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 12.0 – 9.0 | H ₁ | 0.00947 | 0.00114 | 0.00557 | 0.00473 | 0.00190 | 0.00303 | 0.00437 |
| 9.0 – 7.2 | H ₂ | 0.08969 | 0.06578 | 0.07533 | 0.07004 | 0.07151 | 0.06354 | 0.07120 |
| 7.2 – 6.0 | H ₃ | 0.03338 | 0.02540 | 0.01966 | 0.02344 | 0.02511 | 0.02550 | 0.02298 |
| 6.0 – 4.5 | H ₄ | 0.00272 | 0.00105 | 0.00110 | 0.00038 | 0.00059 | 0.00055 | 0.00102 |
| 4.5 – 2.0 | H ₅ | 0.17826 | 0.19909 | 0.19383 | 0.16459 | 0.18504 | 0.18166 | 0.18127 |
| 2.0 – 1.5 | H ₆ | 0.16505 | 0.16432 | 0.16887 | 0.14316 | 0.16458 | 0.16300 | 0.13913 |
| 1.5 – 1.0 | H ₇ | 0.34686 | 0.32217 | 0.33716 | 0.38258 | 0.34063 | 0.34843 | 0.37727 |
| 1.0 – 0.1 | H ₈ | 0.17457 | 0.22104 | 0.19847 | 0.21107 | 0.21064 | 0.21429 | 0.20277 |
| 220.0 -190.0 | C ₁ | 0.01308 | 0.00400 | 0.02955 | 0.01946 | 0.04357 | 0.03491 | 0.02448 |
| 190.0 - 178.0 | C ₂ | 0.00361 | 0.00636 | 0.01148 | 0.00666 | 0.01165 | 0.00763 | 0.00506 |
| 178.0- 160.0 | C ₃ | 0.00776 | 0.03501 | 0.02197 | 0.00759 | 0.02290 | 0.01597 | 0.00648 |
| 160.0 – 137.0 | C ₄ | 0.11522 | 0.16730 | 0.14834 | 0.08931 | 0.10084 | 0.14715 | 0.07590 |
| 157.0 – 154.0 | C ₄ -O | 0.00421 | 0.01552 | 0.01044 | 0.00255 | 0.00321 | 0.00865 | 0.00245 |
| 140.5 - 137.0 | C ₄ -N,S | 0.03898 | 0.03510 | 0.03440 | 0.03151 | 0.03464 | 0.03817 | 0.03050 |
| 137.0 – 129.8 | C ₅ | 0.11717 | 0.11102 | 0.10861 | 0.09338 | 0.09926 | 0.11651 | 0.09593 |
| 132-129.2 | | 0.05425 | 0.04419 | 0.04755 | 0.03971 | 0.04629 | 0.05122 | 0.04203 |
| 129.2 – 85.0 | C ₆ | 0.41839 | 0.36136 | 0.36230 | 0.33817 | 0.45138 | 0.44250 | 0.40264 |
| 78.0 – 60.0 | C ₇ | 0.00690 | 0.02081 | 0.01976 | 0.00801 | 0.03325 | 0.01500 | 0.00943 |
| 60.0 – 50.0 | C ₈ | 0.01132 | 0.01648 | 0.01666 | 0.01163 | 0.03115 | 0.01479 | 0.01366 |
| 50.0 – 21.5 | C ₉ | 0.23113 | 0.16810 | 0.19800 | 0.31779 | 0.14163 | 0.13667 | 0.29499 |
| 37.00000 | C ₉₄ | 0.00872 | 0.00587 | 0.00416 | 0.00884 | 0.00617 | 0.00287 | 0.01037 |
| 32.90000 | C ₉₀ | 0.00921 | 0.00405 | 0.00736 | 0.01052 | 0.00468 | 0.00509 | 0.01183 |
| 32.00000 | C ₉₃ | 0.00692 | 0.00540 | 0.00516 | 0.00923 | 0.00526 | 0.00724 | 0.01085 |
| 30.00000 | C ₉₂ | 0.04736 | 0.03597 | 0.03500 | 0.04793 | 0.03160 | 0.03436 | 0.05360 |
| 23.00000 | C ₉₁ | 0.01127 | 0.01026 | 0.00946 | 0.01356 | 0.01224 | 0.00887 | 0.01399 |
| 39.0 – 43.0 | C ₉₅ | 0.01947 | 0.00955 | 0.01497 | 0.02404 | 0.01491 | 0.00502 | 0.02366 |
| 21.5 – 18.5 | C ₁₀ | 0.02980 | 0.02873 | 0.02644 | 0.03486 | 0.02012 | 0.01870 | 0.03381 |
| 18.5 – 3.0 | C ₁₁ | 0.04562 | 0.08084 | 0.05690 | 0.07315 | 0.04425 | 0.05017 | 0.03761 |
| Peso Molecu- lar | MW | 1480 | | | | | | |
| | %C | 84.96 | 83.23 | 82.01 | 83.31 | 84.51 | 83.60 | 83.24 |
| | %H | 7.91 | 7.70 | 7.60 | 8.59 | 7.55 | 7.62 | 8.64 |
| | %N | 1.69 | 1.42 | 1.38 | 1.18 | 1.46 | 1.41 | 1.13 |
| | %S | 7.20 | | | | | | |
| | %O | 2.00 | | | | | | |

ANEXO 5. Ecuaciones respectivas se presentan en la tesis de Maestría de Juan Carlos Poveda [34].

| (ppm) | Término | Tipo de hidrógeno |
|---------|---------|---|
| 0.5-1.0 | H12 | γ -CH ₃ , algunos CH nafténicos and CH ₂ |
| 1.0-1.7 | H11 | β CH ₂ , y algunos β -CH. |
| 1.7-1.9 | H10 | CH, CH ₂ en posiciones β . |
| 1-9-2.1 | H9 | α -CH ₃ en olefinas |
| 2.1-2.4 | H8 | α -CH ₃ en carbonos aromáticos. |
| 2.4-3.5 | H7 | α -CH, CH ₂ en carbonos aromáticos |
| 3.5-4.5 | H6 | CH ₂ puentes |
| 4.5-6.0 | H5 | Olefinas |
| 6.0-7.2 | H4 | Mono-aromaticos |
| 7.2-8.3 | H3 | Di-aromaticos y algunos tri- y tetra-aromaticos |
| 8.3-8.9 | H2 | Algunos tri y tetra-aromaticos |
| 8.9-9.3 | H1 | Algunos tetra-aromaticos |

| Grupo | Asignación estructural | Área | Termino | |
|---|---|--|-----------------------------|------------------------------|
| C _{Ald, Cet} | Carbono aldehídico o cetónico | 220.0 – 190.0 | C ₁ | |
| C _{Qui} | Carbono quinolínico | 190.0 – 178.0 | C ₂ | |
| C _{Car} | Carbono carbonílico | 178.0 – 160.0 | C ₃ | |
| C _{Aromáticos} | C _{Ar} ^s | Carbonos aromáticos no protonados, saturados | 160.0 – 137.0 | C ₄ |
| | C _α ^O | Carbono alfa a un átomo de oxígeno, tipo benzo y dibenzofurano | 157.0 – 154.0 | C ₄ ^O |
| | C _α ^{SN} | Carbono alfa un átomo de azufre o nitrógeno, tipo benzo y dibenzotiofeno y benzopiridina | 140.5 - 137.0 | C ₄ ^{SN} |
| | C _{Ar} ^{CH₃} , C _{AA} | Carbonos aromáticos unidos a un grupo metilo y cabeza de puente entre dos anillos aromáticos | 137.0 – 129.8 | C ₅ |
| | C _{AA} | Carbonos aromáticos cabeza de puente entre dos anillos aromáticos C _{AA} (zona integrada entre 129.2 y 132.0) | 129.8 | C ₅ ¹ |
| | | | 130.5 | C ₅ ² |
| 131.5 | | | C ₅ ³ | |
| C _{Ar} ^H , C _{C=C} C _{AAA} | Carbonos aromáticos protonados, carbonos alquénicos tipo C=C en anillo benzonafténicos y cadenas alquílicas, carbonos puente de tres anillos aromáticos | 129.2 – 85.0 | C ₆ | |
| C _{OH} ^α | Carbono alfa a un grupo hidroxilo | 60.0 – 78.0 | C ₇ | |
| C _{Alifáticos o parafínicos} | C _{CH} , C _C | Carbonos parafínicos terciarios (CH) y cuaternarios (C) | 60.0 – 50.0 | C ₈ |
| | C _{NP} | Carbonos nafténicos y parafínicos del tipo CH ₂ y CH | 50.0 – 21.5 | C ₉ |

| | | | | |
|--|-----------------|---|-------------|----------|
| | C_{CH} | Carbono metínico (CH-CH ₃) | 32.9 | C_9^0 |
| | C_{CH_2} | Metileno (CH ₂) unido a un metilo terminal en cadenas alquílicas | 23.0 | C_9^1 |
| | | Metileno (CH ₂) en cadenas largas, más de tres carbonos al final de cadena | 30.0 | C_9^2 |
| | | Metileno, tercer átomo de carbono desde el final de cadena o beta a un anillo aromático | 32.0 | C_9^3 |
| | | Metileno alfa a un sistema aromático (CH ₂ bencílico) | 37.0 | C_9^4 |
| | | Metileno alfa a dos anillos aromáticos, puente biaromático | 39.0 – 43.0 | C_9^5 |
| | $C_{CH_3}^{Ar}$ | Carbonos metílicos alfa a un anillo aromático | 21.5 - 18.5 | C_{10} |
| | C_{CH_3} | Carbono tipo CH ₃ | 18.5 – 3.0 | C_{11} |

Parámetros Moleculares Promedio (AMP's)

| AMP's | Definición | Ecuación [34] |
|------------------------|---|---------------|
| C | Número de átomos de carbono por molécula promedio | 3.1 |
| H | Número de átomos de hidrógeno por molécula promedio | 3.1 |
| N | Número de átomos de nitrógeno por molécula promedio | 3.1 |
| S | Número de átomos de azufre por molécula promedio | 3.1 |
| O | Número de átomos de oxígeno por molécula promedio | 3.1 |
| H_{Ar}^{ma} | Hidrógenos sobre sistemas monoaromáticos | 3.5 |
| H_{Ar}^{pa} | Hidrógenos sobre sistemas bi o poliaromáticos | 3.6 |
| H_{Ar}^{total} | Hidrógenos aromáticos totales | 3.5+3.6 |
| H_{Olef} | Hidrógenos olefínicos | 3.12 |
| $H_{Naf}^{\beta-Ar}$ | Hidrógenos nafténicos beta a un sistema aromático | 3.9 |
| $H_{CH_3}^{\gamma-Ar}$ | Hidrógenos parafínicos en posición gamma o más a un sistema aromático | 3.11 |
| C_O | Carbonos olefínicos | 3.12 |
| G.O. | Número de grupos olefínicos (en sistemas nafténicos) | 3.13 |
| C_{CO} | Carbonos tipo carbonílico (aldehídico o cetónico) | 3.14 |
| C_{Quin} | Carbonos en grupos quinilínicos | 3.15 |

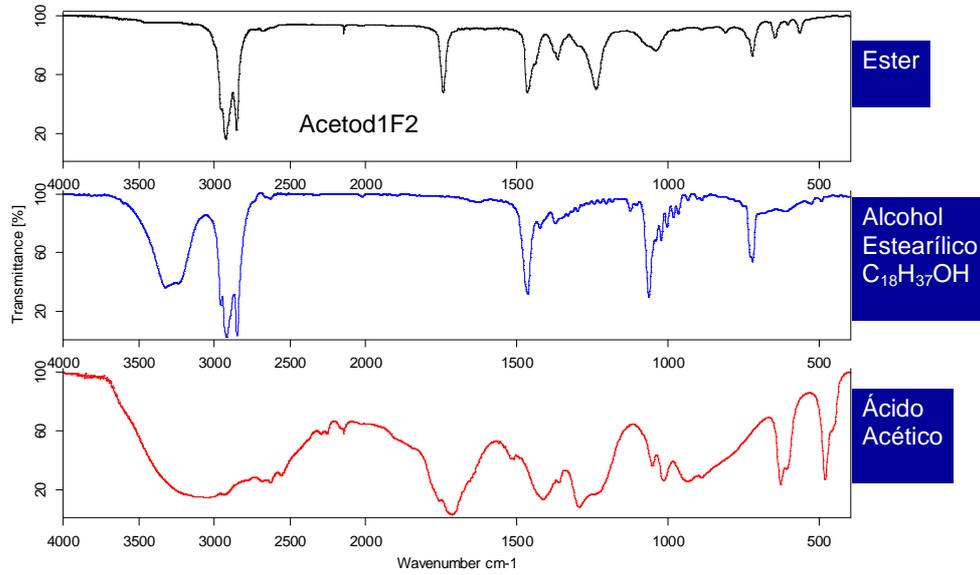
| | | |
|------------------------|--|-----------|
| C_{carb} | Carbonos en grupos carboxílicos | 3.16 |
| $C_{Ar}^{\alpha-O}$ | Carbonos aromáticos en posición alfa a un átomo de oxígeno | 3.18 |
| $C_{Ar}^{\alpha-SN}$ | Carbonos aromáticos en posición alfa a un átomo de azufre o nitrógeno | 3.19 |
| $C_{Ar}^{\alpha-CH_3}$ | Carbonos aromáticos unidos a un grupo metilo | 3.22 |
| $C_{Par}^{\alpha-OH}$ | Carbonos parafínicos unidos a un grupo hidroxilo | 3.24 |
| $C_{par}^{CH_2}$ | Carbonos parafínicos tipo CH_2 | 3.29 |
| $C_{CH_3}^{\alpha-Ar}$ | Carbonos metílicos en posición alfa a un sistema aromático | 3.31 |
| $C_{CH_3}^{Tot}$ | Grupos metilo totales ($C_{par-CH_3}^{\beta^+-Ar} + C_{CH_3}^{\alpha-Ar}$) | 3.33 |
| H_{Ald} | Hidrógenos en grupos aldehídicos | 3.34 |
| C_{Carb}^{CO} | Carbonos carbonílicos en funciones cetónicas | 3.35 |
| C_{Ar}^S | Carbonos aromáticos saturados | 3.37 |
| C_{Ar}^H | Carbonos aromáticos protonados | 3.44 |
| C_{Ar}^{AAA} | Carbonos aromáticos `puente de tres anillos aromáticos o pericondensados | 3.45 |
| S_{SH} | Azufre tipo mercaptano | 3.53 |
| $C_{Ar}^{\alpha-S}$ | Carbonos alfa a un átomo de azufre en sistemas tiofénicos | 3.56+3.57 |
| $C_{par}^{CH,C}$ | Carbonos parafínicos tipo CH y C | 3. |
| $C_{naf}^{CH_2,CH}$ | Carbonos nafténicos tipo CH_2 y CH | 3. |
| \bar{n}_{Alq} | Longitud de cadena promedio por grupo alquílico | 3.60 |
| \bar{n}_{CH_3} | Longitud de cadenas promedio por grupo metilo terminal | 3.61 |
| f_a | Factor de aromaticidad | 3.65 |
| C_{Ar}/H_{Ar} | Relación atómica C/H aromática (>1) | 3.66 |
| C_{par}/H_{par} | Relación atómica C/H parafínica (<1) | 3.69 |
| \bar{n} | Longitud de cadena parafínica promedio | 3.70 |
| R_n | Número de anillos nafténicos | 3.75 |
| R_A | Número de anillos aromáticos | 3.76 |
| R_T | Número de anillos totales | 3.77 |
| η | Número de núcleos de condensación | 3.79 |
| ϕ | Índice de condensación aromática | 3.80 |

| | | |
|---------|---------------------------------|------|
| ξ | Grado de condensación aromática | 3.88 |
| ζ | Grado de ramificación alquílica | 3.90 |

ANEXO 6. Espectros IR de los patrones de ácidos esterificados

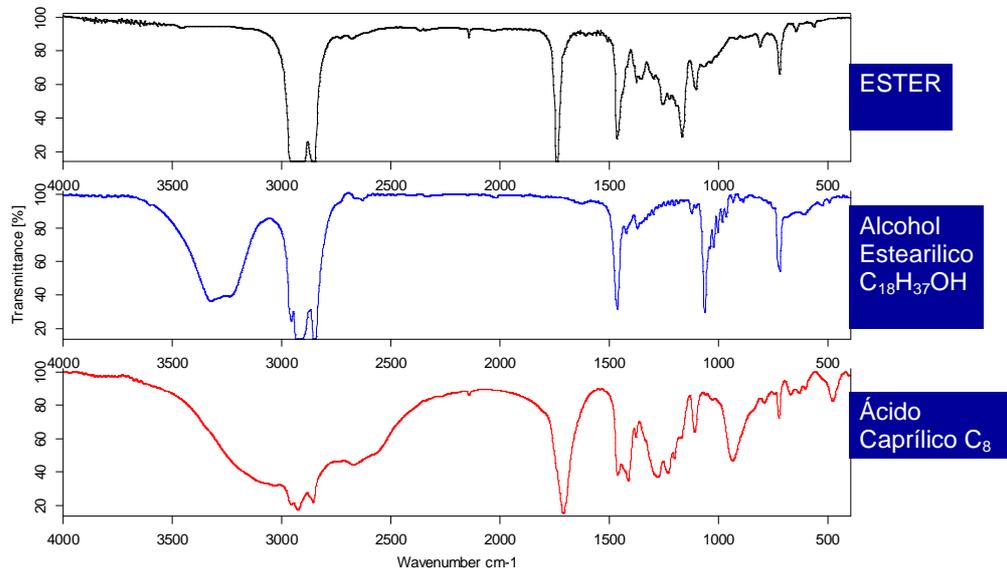
a. Patrón ácido acético.

ESPECTROS IR: PATRÓN ÁCIDO ACÉTICO



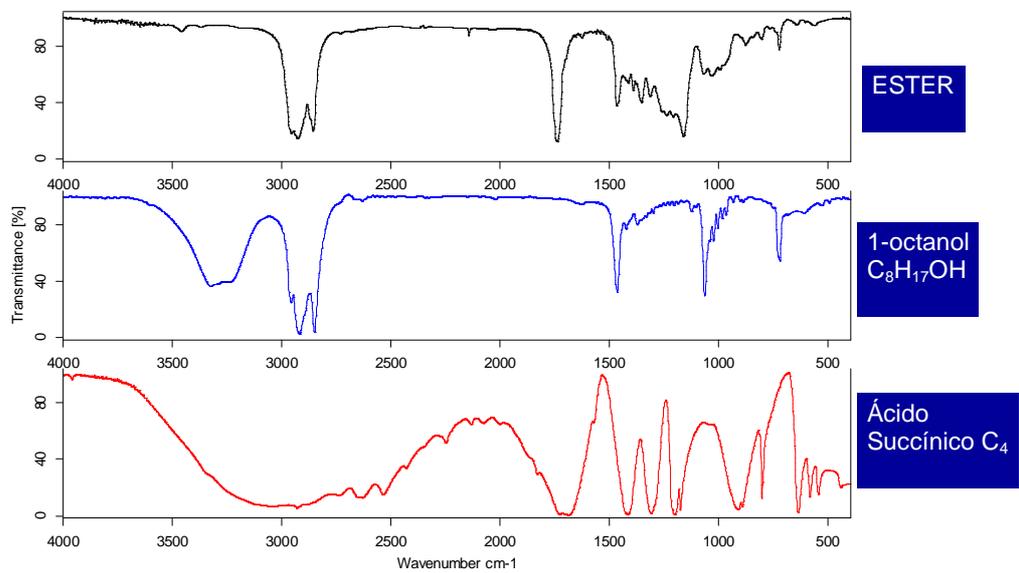
b. Patrón ácido caprílico.

ESPECTROS IR: PATRÓN ÁCIDO CAPRÍLICO

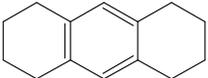
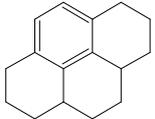
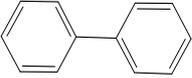
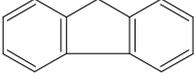
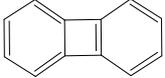
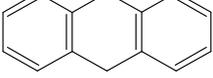
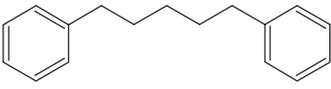
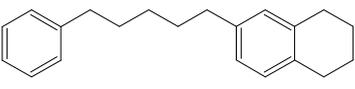
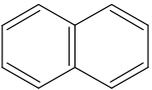
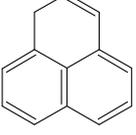
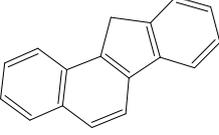


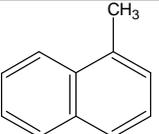
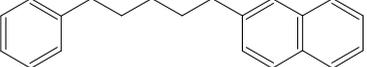
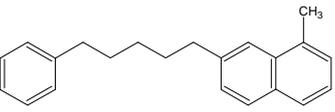
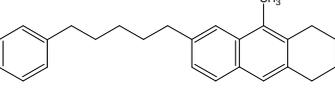
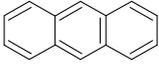
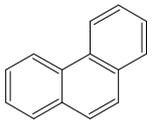
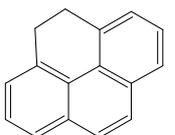
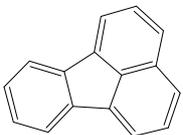
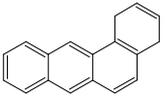
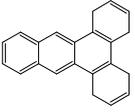
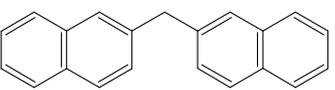
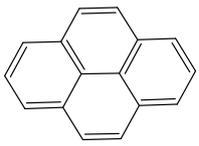
c. Patrón ácido succínico.

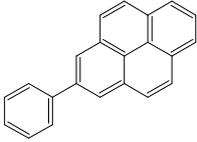
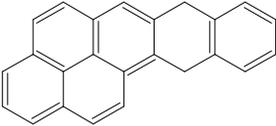
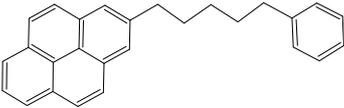
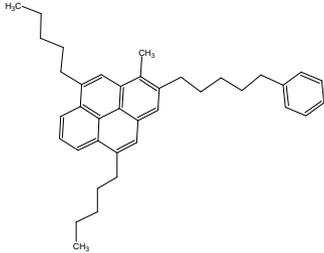
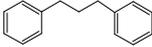
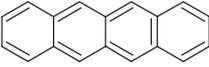
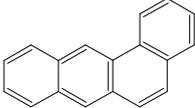
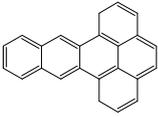
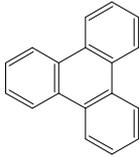
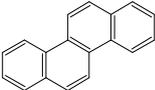
ESPECTRO IR: PATRON ÁCIDO SUCCÍNICO

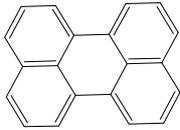
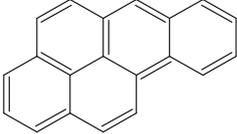
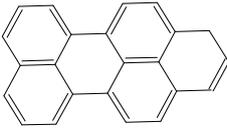
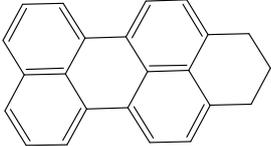
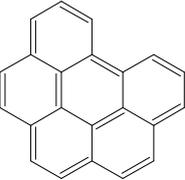
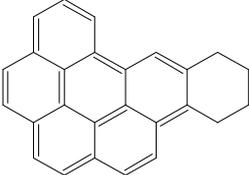
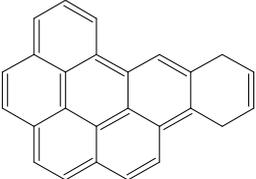
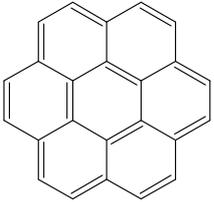
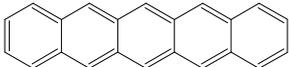


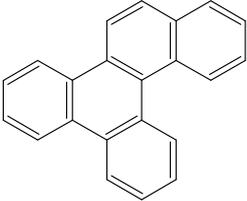
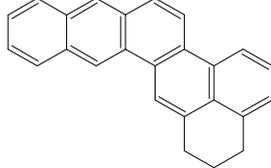
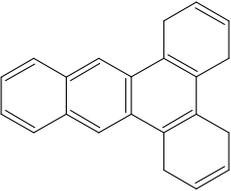
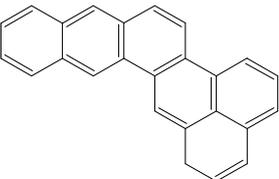
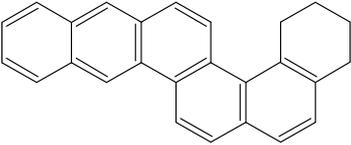
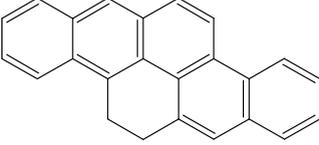
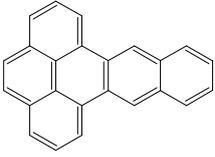
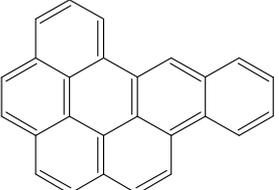
ANEXO 7. Moléculas de prueba para el cálculo de RA, SA, RN y Car-p

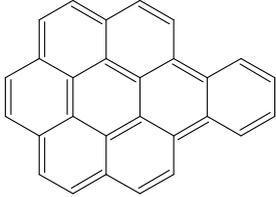
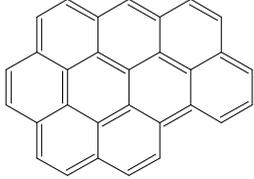
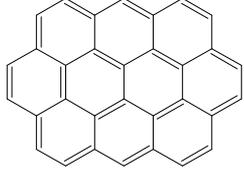
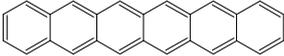
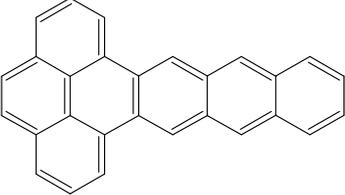
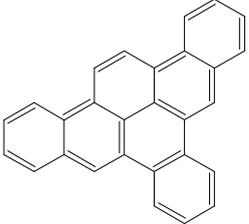
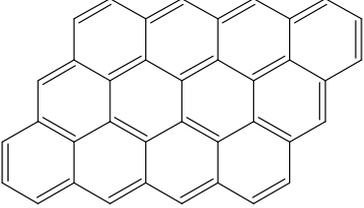
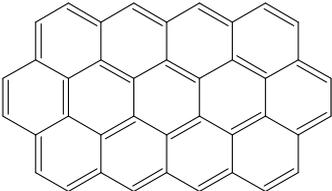
| No. | Moléculas | C _T | H _T | PREDICHOS | | | flexibles | | | C _{ar} | C _{naft} | C _{parf} | IP |
|-----|---|----------------|----------------|-----------|----|----|-------------------|--------------------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------|----|
| | | | | RA | SA | RN | C _{ar-p} | C _{ar-cc} | C _{ar-ccc} | | | | |
| 1 |  | 6 | 6 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 2 |  | 14 | 18 | 1 | 1 | 2 | 6 | 0 | 0 | 6 | 8 | 0 | 0 |
| 3 |  | 16 | 20 | 1 | 1 | 3 | 6 | 0 | 0 | 6 | 10 | 0 | 0 |
| 4 |  | 12 | 10 | 2 | 2 | 0 | 12 | 0 | 0 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 5 |  | 13 | 10 | 2 | 2 | 2 | 12 | 0 | 0 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| 6 |  | 12 | 8 | 2 | 2 | 1 | 12 | 0 | 0 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| 7 |  | 14 | 12 | 2 | 2 | 1 | 12 | 0 | 0 | 12 | 2 | 0 | 0 |
| 9 |  | 17 | 20 | 2 | 2 | 0 | 12 | 0 | 0 | 12 | 0 | 5 | 0 |
| 10 |  | 21 | 26 | 2 | 2 | 1 | 12 | 0 | 0 | 12 | 4 | 5 | 0 |
| 11 |  | 10 | 8 | 2 | 1 | 0 | 8 | 2 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 |  | 13 | 10 | 2 | 1 | 1 | 8 | 2 | 0 | 10 | 3 | 0 | 1 |
| 13 |  | 17 | 12 | 3 | 2 | 1 | 14 | 2 | 0 | 16 | 1 | 0 | 0 |

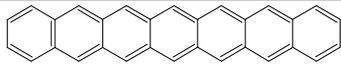
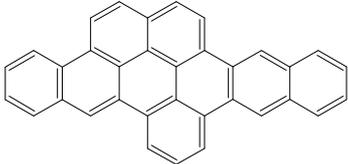
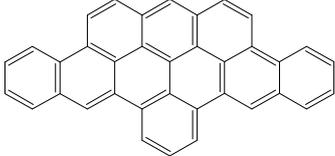
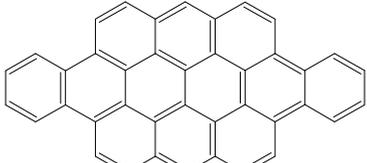
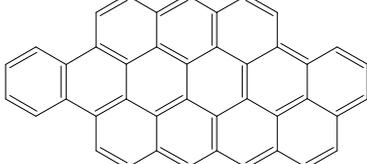
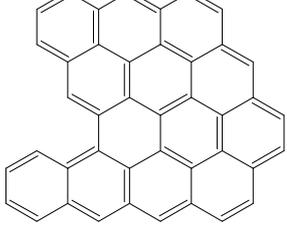
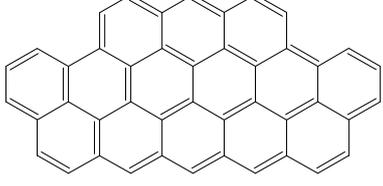
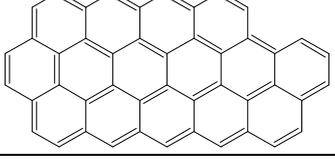
| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|---|---|---|----|---|---|----|---|---|---|
| 14 |  | 11 | 10 | 2 | 1 | 0 | 8 | 2 | 0 | 10 | 0 | 1 | 0 |
| 15 |  | 21 | 22 | 3 | 2 | 0 | 14 | 2 | 0 | 16 | 0 | 5 | 0 |
| 16 |  | 22 | 24 | 3 | 2 | 0 | 14 | 2 | 0 | 16 | 0 | 6 | 0 |
| 17 |  | 26 | 30 | 3 | 2 | 1 | 14 | 2 | 0 | 16 | 4 | 6 | 0 |
| 18 |  | 14 | 10 | 3 | 1 | 0 | 10 | 4 | 0 | 14 | | | 0 |
| 19 |  | 14 | 10 | 3 | 1 | 0 | 10 | 4 | 0 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| 20 |  | 16 | 12 | 3 | 1 | 1 | 10 | 4 | 0 | 14 | 2 | 0 | 0 |
| 21 |  | 16 | 10 | 3 | 2 | 1 | 14 | 2 | 0 | 16 | 0 | 0 | 0 |
| 22 |  | 18 | 14 | 3 | 1 | 1 | 10 | 4 | 0 | 14 | 4 | 0 | 1 |
| 23 |  | 22 | 18 | 3 | 1 | 2 | 10 | 4 | 0 | 14 | 8 | 0 | 2 |
| 24 |  | 21 | 16 | 4 | 2 | 0 | 16 | 4 | 0 | 20 | 0 | 1 | 0 |
| 25 |  | 16 | 10 | 4 | 1 | 0 | 10 | 4 | 2 | 16 | 0 | 0 | 0 |

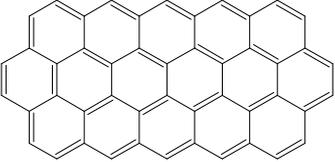
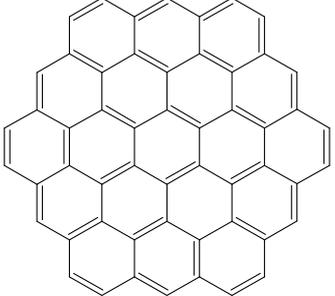
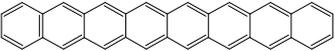
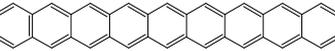
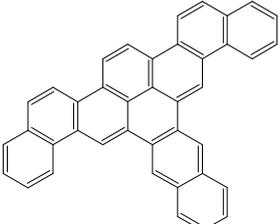
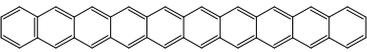
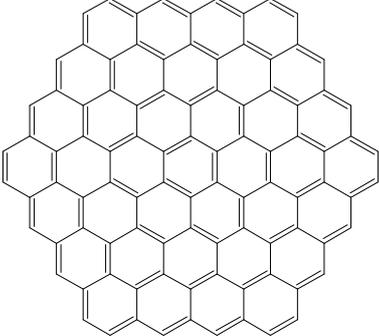
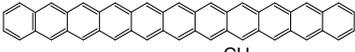
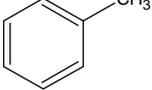
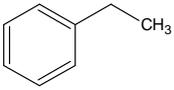
| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|---|---|---|----|---|---|----|---|----|---|
| 26 |  | 22 | 14 | 5 | 2 | 0 | 16 | 4 | 2 | 22 | 0 | 0 | 0 |
| 27 |  | 24 | 16 | 5 | 2 | 1 | 16 | 4 | 2 | 22 | 2 | 0 | 0 |
| 28 |  | 27 | 24 | 5 | 2 | 0 | 16 | 4 | 2 | 22 | 0 | 5 | 0 |
| 29 |  | 39 | 48 | 5 | 2 | 0 | 16 | 4 | 2 | 22 | 0 | 17 | 0 |
| 30 |  | 42 | 54 | 5 | 2 | 0 | 16 | 4 | 2 | 22 | 0 | 20 | 0 |
| 31 |  | 18 | 12 | 4 | 1 | 0 | 12 | 6 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| 32 |  | 18 | 12 | 4 | 1 | 0 | 12 | 6 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| 33 |  | 24 | 16 | 4 | 1 | 2 | 12 | 6 | 0 | 18 | 6 | 0 | 2 |
| 34 |  | 18 | 12 | 4 | 1 | 0 | 12 | 6 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| 35 |  | 18 | 12 | 4 | 1 | 0 | 12 | 6 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |

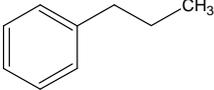
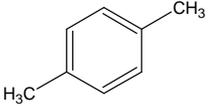
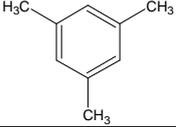
| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|---|---|---|----|---|---|----|---|---|---|
| 36 |  | 20 | 12 | 5 | 1 | 0 | 12 | 6 | 2 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| 37 |  | 20 | 12 | 5 | 1 | 0 | 12 | 6 | 2 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| 38 |  | 23 | 14 | 5 | 1 | 1 | 12 | 6 | 2 | 20 | 3 | 0 | 1 |
| 39 |  | 23 | 16 | 5 | 1 | 1 | 12 | 6 | 2 | 20 | 3 | 0 | 0 |
| 41 |  | 22 | 12 | 6 | 1 | 0 | 12 | 6 | 4 | 22 | 0 | 0 | 0 |
| 42 |  | 26 | 18 | 6 | 1 | 1 | 12 | 6 | 4 | 22 | 4 | 0 | 0 |
| 43 |  | 26 | 16 | 6 | 1 | 1 | 12 | 6 | 4 | 22 | 4 | 0 | 1 |
| 44 |  | 24 | 12 | 7 | 1 | 0 | 12 | 6 | 6 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| 45 |  | 22 | 14 | 5 | 1 | 0 | 14 | 8 | 0 | 22 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|---|---|---|----|---|---|----|---|---|---|
| 46 |  | 22 | 14 | 5 | 1 | 0 | 14 | 8 | 0 | 22 | 0 | 0 | 0 |
| 47 |  | 25 | 18 | 5 | 1 | 1 | 14 | 8 | 0 | 22 | 3 | 0 | 0 |
| 48 |  | 22 | 14 | 5 | 1 | 0 | 14 | 8 | 0 | 22 | 0 | 0 | 0 |
| 49 |  | 25 | 16 | 5 | 1 | 1 | 14 | 8 | 0 | 22 | 3 | 0 | 1 |
| 50 |  | 26 | 20 | 5 | 1 | 1 | 14 | 8 | 0 | 22 | 4 | 0 | 0 |
| 51 |  | 24 | 16 | 5 | 1 | 1 | 14 | 8 | 0 | 22 | 2 | 0 | 0 |
| 52 |  | 24 | 14 | 6 | 1 | 0 | 14 | 8 | 2 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| 53 |  | 26 | 14 | 7 | 1 | 0 | 14 | 8 | 4 | 26 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|----|---|---|----|----|----|----|---|---|---|
| 54 |  | 28 | 14 | 8 | 1 | 0 | 14 | 8 | 6 | 28 | 0 | 0 | 0 |
| 55 |  | 30 | 14 | 9 | 1 | 0 | 14 | 8 | 8 | 30 | 0 | 0 | 0 |
| 56 |  | 32 | 14 | 10 | 1 | 0 | 14 | 8 | 10 | 32 | 0 | 0 | 0 |
| 57 |  | 26 | 16 | 6 | 1 | 0 | 16 | 10 | 0 | 26 | 0 | 0 | 0 |
| 58 |  | 28 | 16 | 7 | 1 | 0 | 16 | 10 | 2 | 28 | 0 | 0 | 0 |
| 59 |  | 28 | 16 | 7 | 1 | 0 | 16 | 10 | 2 | 28 | 0 | 0 | 0 |
| 60 |  | 38 | 16 | 12 | 1 | 0 | 16 | 10 | 12 | 38 | 0 | 0 | 0 |
| 61 |  | 40 | 16 | 13 | 1 | 0 | 16 | 10 | 14 | 40 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|----|---|---|---|
| 62 |  | 30 | 18 | 7 | 1 | 0 | 18 | 12 | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 |
| 63 |  | 34 | 18 | 9 | 1 | 0 | 18 | 12 | 4 | 34 | 0 | 0 | 0 |
| 64 |  | 36 | 18 | 10 | 1 | 0 | 18 | 12 | 6 | 36 | 0 | 0 | 0 |
| 65 |  | 40 | 18 | 12 | 1 | 20 | 18 | 12 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 66 |  | 42 | 18 | 13 | 1 | 0 | 18 | 12 | 12 | 42 | 0 | 0 | 0 |
| 67 |  | 42 | 18 | 13 | 1 | 0 | 18 | 12 | 12 | 42 | 0 | 0 | 0 |
| 68 |  | 44 | 18 | | | | | 12 | 14 | | | | |
| 69 |  | 46 | 18 | | | | | 12 | 16 | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|----|----|---|---|----|----|----|----|---|---|---|
| 70 |  | 48 | 18 | 16 | 1 | 0 | 18 | 12 | 18 | 48 | 0 | 0 | 0 |
| 71 |  | 54 | 18 | 19 | 1 | 0 | 18 | 12 | 24 | 54 | | | 0 |
| 72 |  | 34 | 20 | 8 | 1 | 0 | 20 | 14 | 0 | 34 | | | 0 |
| 73 |  | 38 | 22 | 9 | 1 | 0 | 22 | 16 | 0 | 38 | | | 0 |
| 74 |  | 40 | 22 | 10 | 1 | 0 | 22 | 16 | 2 | 40 | 0 | 0 | 0 |
| 75 |  | 42 | 24 | 10 | 1 | 0 | 24 | 18 | 0 | 42 | 0 | 0 | 0 |
| 76 |  | 96 | 24 | 37 | 1 | 0 | 24 | 18 | 54 | 96 | | | 0 |
| 77 |  | 46 | 26 | 11 | 1 | 0 | 26 | 20 | 0 | 46 | | | 0 |
| 78 |  | 7 | 8 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 1 | 0 |
| 79 |  | 8 | 10 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 2 | 0 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 80 |  | 9 | 12 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 3 | 0 |
| 81 |  | 8 | 10 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 2 | 0 |
| 82 |  | 9 | 12 | 1 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 6 | 0 | 3 | 0 |

BIBLIOGRAFÍA.

- 1 . Carnahan N., Salager J-L, Dávila A. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 309-314
2. Vicepresidencia de Exploración y Producción. Manejo Integral para el Desarrollo Tecnológico de los Crudos Pesados en Colombia. ECOPETROL-ICP. Pags. 1-3
3. Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1991.
4. Ancheyta J., et al., Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oil and Solvents. *Energy & Fuel* **2002**, *16*, 1121-1127
5. Thomas J. Kaminski, et al. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels*. **2000**, *14*, 25-30
6. Day C.. Ultrafast X-ray Diffraction Tracks Molecular Shape-Shifting. *Physics Today*, , **2001**, *March*, 19-20.
7. nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelles & vesicles. http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html
8. Asprino O., Elliott J, McCaffrey W., and Gray M. Fluid Properties of Asphaltenes at 310-530 °C. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 2026-2033
9. Ignasiak, T. M.; et al. Preparative gel permeation chromatography of Athabasca asphaltene and the relative polymer-forming propensity of the fractions. *Fuel* **1983**, *62*, 363-370.
10. Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1847-1852.
11. Clutter D. R., Petrakis L., Stenger R.L. and Jensen R. Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters. *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 1395-1405.
12. Akbarzadeh K., et al. Association Behavior of Pyrene Compounds as Models for Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **2005**, *19*, 1268-1271
13. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W. Y., and Yarranton H. W . Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. *Energy & Fuel*,. **2002**, *16*, 462-469.
14. Strausz O., Peng Ping'an, Murgich J.. About the Colloidal Nature of Asphaltenes and the MW of Covalent Monomeric Units. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 809-822.

-
- 15 Buckley J.. Predicting the Onset of Asphaltene Precipitation from Refractive Index Measurements. *Energy & Fuels*, **1999**, *13*, 328-332
- 16 Guiliano M. et al. Supercritical Fluid Extraction of Bal 150 Crude Oil Asphaltenes. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 89-94
- 17 Groenzin, H.; Mullins, O. C. Asphaltenes Molecular Size and Structure. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11237-11245.
- 18 Groenzin, H.; Mullins, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy & Fuels*, **2000**, *14*, 677-684.
- 19 Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Faraji, F.; Lown, E. M. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications. *Energy & Fuels*, **1999**, *13* (2), 207-227.
- 20 Strausz, O. P.; Mojelsky, T. W.; Lown, E. M. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story. *Fuel* **1992**, *71*, 1355-1363.
21. Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1991. Cap . 3
- 22 Kaminski T., et al. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics . *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 25-30.
23. *ASTM Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: Philadelphia, PA, 1983; Vol. 05.0; p 158.
- 24 Zhang Y., et al. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 101-106
- 25 Miller, J. T.; et al. Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene *Energy Fuels* **1998**, *12*, 1290-1298.
- 26 Mohamed R., Ramos A., Loh Watson. Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents *Energy & Fuels*, **1999**, *13*, 323-327.
- 27 Groenzin H., Mullins O. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy & Fuels*, **2000**, *14*, 677-684
28. Strausz O., Safarik I, Lown E, and A. Morales-Izquierdo. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 1156–1166.
- 29 Andersen S. and Christensen S. The Critical Micelle Concentration of Asphaltenes As Measured by Calorimetry. *Energy & Fuels*, **2000**, *14*, 38-42

-
- 30 Sheu E.. Petroleum Asphaltenes Properties, Characterization and Issues. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 74-82
31. Murgich J. et al. Molecular Mechanics and Microcalorimetric Investigations of the Effects of Molecular Water on the Aggregation of Asphaltenes in Solutions. *Langmuir* **2002**, *18*, 9080-9086.
32. Merino D, Murgich J., Andersen S. Asphaltene self-association: modeling and effect of fractionation with a polar solvent. *Pet. Sci. Technol* **2004**, *22*, 735-758.
- 33 Altgelt K., Boduszynski M.. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994
- 34 Poveda J.. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Tesis M.Sc. en Química, UIS, 2003.
35. Ladner, W. R., Snape C. Application of quantitative ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy to coal-derived materials. *Fuel*, **1978**, *57*, 658-662.
36. Williams, R. B., "Symposium on composition of petroleum Oil, Determination and evaluation", ASTM Spec. Tech. Publ., 224, 168-94 (**1958**)
37. Hirsch, E., and Altgelt, K. H. Integrated structural analysis. Method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends. *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 1330-1339.
38. Yoshida, T., Maekawa, Y., Uchino, H., and Yokoyama, S., Derivation of Structural Parameters for Coal-Derived Oil by Carbon- ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 817-820.
39. Rongbao, L., Zengmin, S., and Bailing, L., Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ^{13}C and ^1H -n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, **1988**, *67*, 565-569
40. Qian, S.-A., Li, C.-F., and Zhang, P. Z., Study of structural parameters on some petroleum aromatic fractions by ^1H n.m.r./i.r. and ^{13}C , ^1H n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, **1984**, *63*, 268-
41. Gillet, S., Delpuech, J.-J., Valentin, P., and Escalier, J.-C. Optimum Conditions for Crude Oil and Petroleum Product Analysis by Carbon- ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 813-817
42. Gillet, S., Rubini, P., Delpuech, J.J., Escalier, J-C., and Valentin, P. Quantitative carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of crude oil and petroleum products. I. Some rules for obtaining a set of reliable structural parameters. *Fuel*, **1981**, *60*, 221-225.
43. Delpuech, J-J., Nicole, D., Daubenfeld, J-M., and Boudel, J-C., Method to evaluate benzenaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels. *Fuel*, **1985**, *64*, 325-334.

-
44. Kiet, h. H., Malthotra, S. L., and Blanchard, L-P. Structure parameter analyses of asphalt fractions by a modified mathematical approach. *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 1212-1218.
45. Gray, M. R. Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior *Energy & Fuels*, **2003**, *17* (6), 1566-1569.
- 46 Strausz, O. ; Mojelsky, T. ; Lown, E. ; Kowalewski, I.; Behar, F. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **1999**, *13* (2), 228-247.
- 47 Artok Levent, et al. Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 287-296
48. Neurock, M.; Nigam, A.; Trauth, D.; Klein, M. Molecular representation of complex hydrocarbon feedstocks through efficient characterization and stochastic algorithms. *Chem. Eng.Sci.* **1994**, *49*, 4153-4177.
49. Rogel, E. Theoretical Estimation of the Solubility Parameter Distributions of Asphaltenes, Resins, and Oils from Crude Oils and Related Materials. *Energy Fuels* **1997**, *11*, 920-925.
50. Ortega, R. ; Lira C. ; Ruiz, M. ; Cruz, S. Interaction energy in Maya-oil asphaltenes: a Molecular Mechanics study. *Pet. Sci.Technol.* **2001**, *19*, 245-256.
- 51 Sheremata J. , et al. Quantitative Molecular representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuel*, **2004**, *18*, 1377-1384.
- 52 Kyeongseok O., et al. Examination of Asphaltenes Precipitation and Self-Aggregation. *Energy & Fuels*, **2003**, *17*, 508 – 509.
- 53 Murgich J.. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. *Petroleum Science And Technology*, **2002**, *20*, Nos. 9 & 10, 983–997,
- 54 Prausnitz J., Lichtenthaler R. y Gomes de Azevedo E.. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*. Prentice Hall, Madrid, 2000, pag. 91
- 55 Carbognani L., Rogel E. Solvent Swelling of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuel*, **2002**, *16*, 1348 – 1358.
56. Acevedo S. et al. Observations about the structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization. *Energy & Fuels*, **1997**, *11*, 774 – 778.
57. Wong G. K.; Yen T. F. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure. *J. Pet. Sci. Eng.* **2000**, *28*, 55-64.

-
- 58 Hirschberg A., de Jong I., Schipper B., Meijer J. Influence of temperature and pressure on Asphaltenes Flocculation. *Soc. Petrol. Eng.*, **1984**, *24*, 283.
59. Thomas F., Bennion B., Hunter B. *J. Can. Pet. Technol.*, **1992**, *31*(1), 22
60. Nellensteyn F. J. The Colloidal Structure of Bitumens. In *The Science Petroleum*, vol. 4, Oxford University Press, Oxford A.E. Dunston Ed., pp 2760-2764, 1938.
61. Leontaritis, K.J., and G.A., 1987. SPE Int. Symp. Oilfield Chem., SPE,16258.San Antonio, TX.
- 62 Fahim M. A., Al-Sahhaf T.A. y Elkilani A. S. Prediction of asphaltene Precipitation for Kuwaiti Crude Using Thermodynamic Micellization Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 2748-2756
63. Victorov A., Firrozabadi A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids *AIChE J.*, **1996**, *42*, (6), 1753-1764.
64. Murgich J.. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. *Pet. Sci.Technol* **2002**, Vol. 20, Nos. 9 & 10, pp. 983.997.
- 65 Rogel E. Asphaltene Aggregation: A molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir*. **2002**, *18*, 1928-1937.
- 66 Rogel E. Thermodynamic Modeling of Asphaltene Aggregation. *Langmuir* **2004**, *20*, 1003-1012.
- 67 Espinat D., Fenistein D., Barré L., Frot D., Briolant Y. Effects of temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene. A light, X-ray, and Neutron Scattering Investigation. *Energy & Fuel*, **2004**, *18*, 1243-1249.
68. Sirota E.. Physical Structure as Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **2005**, *19*, 1290-1296.
- 69 Takanohashi, T.; Zhang, Y.; Sato, S.; Saito, I.; Tanaka, R. Molecular Dynamics Simulation of the Heat-Induced Relaxation of Asphaltene Aggregates. *Energy Fuels*, **2003**, *17*, 135-139.
- 70 Tanaka, R.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Thiyagarajan, P.; Sato, S.; Takanohashi, T. Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 127-134.
- 71 Zhang, Y.; Takanohashi, T.; Sato, S.; Kondo, T.; Saito, I.; Tanaka, R. Dissolution and Dilution of Asphaltenes in Organic Solvents. *Energy Fuels*, **2003**, *17*, 101-106.
- 72 Murgich J. Molecular Simulation and the Aggregation of the Heavy Fractions in Crude Oils. *Molecular Simulation*, **2003**, , 1-11.

-
73. Strausz O. and Lown E. *The Chemistry of Alberta Oil Sands Bitumens and Heavy Oils*. Alberta Energy Research Institute, Calgary, Canada, 2003.
74. Wauquier J. P., *Petroleum Refining - Crude Oil Petroleum Products*, Editions Technip, Paris, 1995.
75. Otto, M. *Chemometrics*; Wiley-VCH: New York, 1999.
76. Harmer, J. R.; Callcott, T. G.; Maeder, M.; Smith, B. E. A rapid coal characterisation analysis by low-resolution NMR spectroscopy and partial least-squares regression *Fuel*, **2001**, *80*, 1341-1349.
77. Haaland, D.; Thomas, E. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1193-1202.
78. Grosso J.L, et al. Informe Final Proyecto "Mejoramiento de Crudos y Fracciones Pesadas por Desasfaltado a condiciones moderadas de presión y Temperatura". Bucaramanga, ECOPE-TROL-ICP, Septiembre de 1991.
79. Navarro L. Obtención y Caracterización de las Resinas Presentes en el Crudo Castilla. Tesis Maestría, UIS, 2004
80. *Statgraphics 4.0* StatPoint, Inc
81. Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1847-1852.
82. Wattana Piyarat and Fogler Scott. Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 101-110
- .
83. Buenrostro E. Espinosa-Peña M., Andersen S. y Lira-Galeana C. Characterization of asphaltenes and resins from problematic mexican crude oils. *Petroleum Science and Technology*, **2001**, *19(3 & 4)*, 299-316.
84. León E., Contreras, Rogel E, Dambakli G., Espidel, Acevedo S. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1028-1032
85. León, O., Rogel, E.; Urbina, A.; Andújar, A.; Lucas, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 7653-7657.
86. Chang, C. L.; Fogler, H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir* **1994**, *10*, 1749-1757.

-
87. Seki H. y Kumata F. Structural Change of Petroleum Asphaltenes and Resins by Hydrode-metallization. *Energy & Fuels*, **2000**, *14*, 980-985
88. Porter D. J., Mayer P. M. , Fingas M. Analysis of Petroleum Resins Using Electrospray Ioni-zation Tandem Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, **2004**, *18*, 987-994
89. Aske N. Kallevik H., Johnsen E. and Sjöblom. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. *Energy & Fuels*, **2002**, *16*, 1287-1295.
90. Mullins O.. Asphaltenes in crude oil: absorbers and/or scatterers in the near-infrared region? *Anal. Chem.* **1990**; *62*(5); 508-514.
91. Wang, J. X.; Buckley, J. S. A Two-Component Solubility Model of the Onset of Asphaltene Flocculation in Crude Oils. *Energy & Fuels*, **2001**; *15*(5); 1004-1012.
92. Chang L., Fogler H. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques *Chia-Langmuir*; **1994**; *10*(6); 1758-1766.
93. Wattana, P.; Fogler, H. S.; Yen, A.; Carmen Garcia, M. D.; Carbognani L. Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions. *Energy & Fuels*; **2005**; *19*(1); 101-110.
94. Joshi, N. B.; Mullins, O. C.; Jamaluddin, A.; Creek, J.; McFadden. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. *Energy & Fuels*; **2001**; *15*(4); 979-986.
95. Verdier, S.; Duong, D.; Andersen, S. I. Experimental Determination of Solubility Parameters of Oils as a Function of Pressure. *Energy & Fuels*; **2005**; *19*(4); 1225-1229.
96. Kaminski T., Fogler S., Wolf N., Wattana P., Maizal A. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 25-30
97. Mohammad N. Infrared Study of Hydrogen Bond Types in Asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, **2003**, Vol. 21, Nos. 9 & 10, pp. 1601–1615.
98. Nalwaya V., Tangtayakom V., Piumsomboon P. and Fogler S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 964-972
99. Chang C., Fogler S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 2. Study of the Asphaltene-Amphiphile Interactions and Structures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering Techniques. *Lang-muir*, **1994**, *10*, 1758-1766.
100. Papirer, E., Bourgeois, C., Siert, B., Balard, H. Chemical nature and water/oil emulsifying properties of asphaltenes. *Fuel*, **1982**, *61*, 732-734.

-
101. Siddiqui M. N.. Infrared Study of Hydrogen Bond Types in Asphaltenes Petroleum Science and Technology, **2003**, *21*, Nos. 9 & 10, pp. 1601–1615,
102. Chong C. Jinsheng G. and Yongjie Y.. Observation of the Type of Hydrogen Bonds in Coal by FTIR. *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 446-449.
103. Wattana P., Fogler H. S, Yen A., García M.C., Carbognani L. Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 101-110
104. Nalwaya V., Tangtayakom V., Piumsomboon P., Fogler S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 964-972
105. Ping'an Peng, et al. Ruthenium-Ions-Catalyzed Oxidation of an Immature Asphaltene: Structural Features and Biomarker Distribution. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 266-277
106. Petrakis L., et al. Analysis of Synthetic Fuels for Functional Group Determination. *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1557-1564.
107. Snape C. E. and Ladner W. R.. Survey of Carbon- 13 Chemical Shifts in Aromatic Hydrocarbons and Its Application to Coal-Derived Materials. *Anal. Chem.* **1979**, *13*, 2189-2198.
108. Yamamoto K.. Extended systems of closed helicene. Synthesis and characterization of [7] and [7.7]-circulene. *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, *65*, No. 1,157-163,.
109. Otero-Lobato M., et al. ¹H and ¹³C NMR assignments of the three dicyclopenta-fused pyrene congeners. *Tetrahedron*, *65*, 5510-5518
110. Ajie H. et al. Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules C60 and C70. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633
111. Masaru Mouri, Shigeyasu Kuroda, Mitsunori Oda, Ryuta Miyatake and Mayumi Kyogoku. Synthesis, molecular structure, and chemical reactivity of azuleno[1,2-a]acenaphthylene. *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 801–811.
112. Crews, Rodríguez, Jaspars Organic Structure Análisis. Oxford University Press, Oxford 1998, Pag 10-11
113. Zbigniew M.. Genetic Algorithms + Data structures = Evolution Programs. Third Edition. 1996.
114. Goldberg David E. Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning. *Addison-Wesley Professional*. 1989.