

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN QUÍMICA



“Estudio de la distribución y separación de compuestos con V y Ni en crudos”

“Etude de la distribution et de la séparation des composés avec V et Ni dans le brut »

TESIS DOCTORAL, presentada ante la ilustre Universidad Central de Venezuela y Universidad de Pau y Países del Adour, por el Lic. Germán Gascón, para optar al título de DOCTOR en Ciencias, Mención Química.

Tutores: Dr. Sócrates Acevedo (VEN)
Dr. Brice Bouyssiere (FR)

Caracas – Venezuela
Diciembre, 2018



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
 FACULTAD DE CIENCIAS
 COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **GERMAN GASCÓN**, Cédula de identidad N°17.153.510, bajo el título "ESTUDIO DE LA DISTRIBUCCION Y SEPARACION DE COMPUESTOS CON V Y NI EN CRUDOS", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 12 de Abril de 2019 a las 10:00 AM., para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la sala de comunicaciones del Centro de Computación de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado

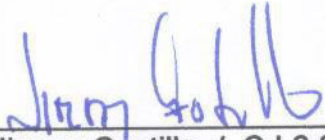
Para dar este veredicto, el jurado estimó que el trabajo examinado es un aporte original al estudio sistemático y separación de fracciones de crudo y asfaltenos por medio de la técnica de GPC-ICP-MS, con el fin de determinar la distribución de los compuestos de Vanadio y Níquel presentes en los mismos..

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 12 días del mes de Abril del año 2019, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Sócrates Acevedo.

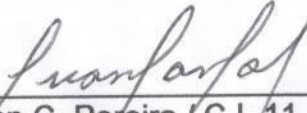
El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de los Dr(es) Sócrates Acevedo (Ciencias-UCV) y Brice Bouyssiere (Université de Pau, Francia).

El trabajo examinado se realizó en el marco del Proyecto de Cooperación entre la Universidad Central de Venezuela y l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, Francia, otorgando cada universidad el título de Doctor.

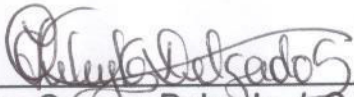
(Handwritten signatures and marks on the right margin)



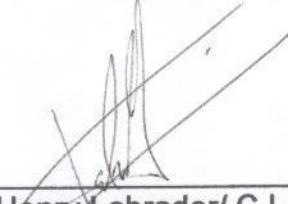
Dr. Jimmy Castillo / C.I.6.879.018
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Juan C. Pereira / C.I. 11.183.899
Universidad de Carabobo
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dra. Omayra Delgado / C.I.12.484.540
PDVSA/INTEVEP
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Henry Labrador/ C.I. 6.728.079
Universidad de Carabobo
Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Sócrates Acevedo / C.I.2.943.787
Facultad de Ciencias, UCV
Tutor

JC/OD/JCP/HL/SA/cpg.-

RESUMEN

Se determinó que los compuestos de V y Ni presentes en los crudos y residuos evaluados se concentran principalmente en su fracciones más polares, es decir, resinas y asfaltenos. Con respecto a los compuestos de azufre, se encontró que los mismos se concentran en las resinas y aromáticos. Todos estos resultados fueron similares a lo reportado en la literatura.

Igualmente se encontró que el contenido de compuestos de V y Ni que precipitan junto con los asfaltenos depende linealmente del parámetro de solubilidad del solvente usado para la precipitación de los asfaltenos, así para solventes con parámetros de solubilidad cercanos a $16 \text{ MPa}^{0.5}$, el porcentaje de se asfalto soluble incrementa, por lo que se puede concluir que el porcentaje verdadero de asfaltenos presente en el crudo es igual al porcentaje de asfaltenos insoluble más el porcentaje de asfaltenos solubles. Sobre este tipo de asfaltenos, se encontró que los mismos poseen una distribución de pesos moleculares muy similar a la de los asfaltenos insolubles, y no un peso molecular mucho menor, como se pensaba en un principio (Speight y Mitchell, 1973).

Con respecto a la distribución de pesos moleculares para los compuestos de V presentes en las muestras evaluadas, se identificaron al menos tres grandes distribuciones de pesos moleculares. Las mismas se identificaron como compuestos con alto peso molecular o high molecular weight (HMW por sus siglas en inglés), medio peso molecular o medium molecular weight (MMW por sus siglas en inglés) y bajo peso molecular o low molecular weight (LMW por sus siglas en inglés) siguiendo la nomenclatura reportada previamente en la literatura. Sobre estas distribuciones, encontramos que en los asfaltenos predominan compuestos de V, Ni y S con HMW, el cual es característicos de compuestos agregados. Con respecto a los compuestos con MMW, estos fueron observados en mayor proporción en los maltenos. Es de hacer notar la presencia de compuestos con HMW en todos los maltenos evaluados, la cual por las

razones antes expuestas, puede ser considerada una evidencia ineludible de la presencia de asfaltenos solubles.

Con respecto a los métodos de separación desarrollados, fue posible la separación de las diferentes distribuciones de pesos moleculares inicialmente identificadas en los maltenos y asfaltenos. En el caso de los maltenos, por primera vez en la literatura fue posible separar los diversos compuestos de V y Ni en función de su peso molecular en HMW, MMW y LMW. La separación se hizo empleando extracciones líquido-líquido a maltenos disueltos en heptano con acetonitrilo (ACN) para la extracción de compuestos con LMW, seguido de extracciones con dimetilformamida (DMF) para la extracción de compuestos con MMW, quedando en el malteno remanente de la extracción, mayoritariamente compuestos con HMW.

Para los asfaltenos, se evaluaron hasta 11 solventes en la extracción de compuestos de V y Ni. El perfil de los compuestos extraídos, permitió separar hasta 4 distribuciones de pesos moleculares diferentes con ACN, acetona y DMF usados secuencialmente. Con respecto a los compuestos con HMW, se encontró que la fracción insoluble con DMF presenta un mayor peso molecular que los asfaltenos con HMW solubles en estos. Con respecto a la influencia de la concentración en la determinación de compuestos con HMW la caracterización de los compuestos de V y Ni, los mismos fueron determinados aun en una solución de asfaltenos diluida 40.000 veces (25 mg/L).

En lo referente a la caracterización de las fracciones separadas, solo fue estudiada inicialmente la fracción correspondiente a bajos pesos moleculares. En la misma, la determinación de la distribución de pesos moleculares por espectrometría de masa y la comparación en el cromatograma por GPC-ICP MS de estándares porfirínicos, sugiere que estos compuestos de V y Ni con LMW son metaloporfirinas simples presentes en el crudo con estructuras bastantes sencillas. Una caracterización más profunda será presentada en trabajos posteriores para esta y las demás fracciones.

PALABRAS CLAVES: VANADIO, NIQUEL, CRUDO, ASFALTENOS, SEPARACION

ABSTRACT

It was determined that compounds of V and Ni present in the crude oils and residues evaluated are concentrated mainly in their more polar fractions, that is to say, resins and asphaltenes. With respect to the sulfur compounds, it was found that they concentrate in the resins and aromatics. All these results were similar to reported in the literature.

It was also found the content of V and Ni compounds that precipitate together with the asphaltenes depends linearly of solubility parameter of solvent used for the precipitation of asphaltenes, so, for solvents with solubility parameters close to 16 MPa^{0.5}, the percentage of asphaltene soluble increases, so it can be concluded the true percentage of asphaltenes present in the crude oil is equal to the percentage of insoluble asphaltenes plus the percentage of soluble asphaltenes. For this type of asphaltenes, it was found that they have a molecular weight distribution very similar to insoluble asphaltenes, and not a lower molecular weight, as originally thought (Speight and Mitchell, 1973).

With respect to the distribution of molecular weights for the V compounds present in the samples evaluated, at least three molecular weight distributions were identified. Those were identified as compounds with HMW, MMW and LMW following the nomenclature previously reported in the literature. On these distributions, we find that compounds of V, Ni and S with HMW predominate in the asphaltenes, which are characteristic of aggregate compounds. With respect to the compounds with MMW, these were observed in a greater proportion in maltenes. It should be noted the presence of compounds with HMW in all maltenes evaluated, which for the reasons discussed above, can be considered an unavoidable evidence of the presence of soluble asphaltenes.

With respect to the separation methods developed, it was possible to separate the different distributions of molecular weights initially identified in maltenes and asphaltenes. In the case of maltenes, for the first time in the literature it was possible to separate the

various compounds of V and Ni present in these according to their molecular weight. For the separation in maltenes, liquid-liquid extractions were used to maltene dissolved in heptane. So, with ACN was possible extracting compounds with LMW, while extractions with DMF allowed extracting compounds with MMW, staying in the maltene remaining from the extraction, mostly compounds with HMW.

For extraction in asphaltenes, up to 11 solvents were evaluated in the extraction of V and Ni compounds using liquid-solid extraction. The study of profile obtained to each extract and remanent, allowed to pose a separation scheme that enabled to get up to 4 different molecular weight distributions. These were obtained with ACN, Acetone and DMF used sequentially. It is important to mention it was found that the insoluble fraction gotten with DMF had the highest molecular weight, even in comparison with the HMW asphaltenes soluble in DMF. With respect to the influence of the concentration in the determination of compounds with HMW, it was found that this does not influence in the determination of compounds with HMW even in a solution of asphaltenes diluted 40,000 times (25 mg / L).

Regarding the characterization of the separated fractions, only the fraction corresponding to low molecular weights was studied initially. In the same, the determination of the molecular weight distribution by mass spectrometry and the comparison in the chromatogram with a porphyrin standards by GPC ICP MS, suggests to these compounds of V and Ni with LMW a structures quite simple. A deeper characterization will be presented in later work for this and the other fractions.

RÉSUMÉ

Il a été déterminé que les composés de V et Ni présent dans les résidus bruts et évalués sont principalement concentrés dans les fractions les plus polaires, à savoir, les résines et les asphaltènes. En ce qui concerne les composés soufrés, on a constaté qu'ils se concentrent dans les résines et les aromatiques. Tous ces résultats étaient similaires à ceux rapportés dans la littérature.

Il a également été constaté que la teneur en composés V et Ni qui précipitent avec les asphaltènes paramètre de solubilité dépendant linéairement du solvant utilisé pour la précipitation d'asphaltènes et de solvants ayant des paramètres de solubilité proche de 16 MPa^{0.5}, le pourcentage soluble en asphaltènes est augmentée, on peut donc conclure que le pourcentage réel des asphaltènes présents dans brut est égal au pourcentage d'asphaltènes insolubles, plus le pourcentage de solubles asphaltènes. Ce type de asphaltènes constaté qu'ils ont une distribution de poids moléculaire similaire à celle des asphaltènes insolubles, et non un poids moléculaire beaucoup plus faible, comme on le pensait à l'origine (Speight et Mitchell, 1973).

En ce qui concerne la distribution des poids moléculaires des composés V présents dans les échantillons évalués, au moins trois grandes distributions de poids moléculaires ont été identifiées. Ils ont été identifiés comme composés avec HMW, MMW et LMW suivant la nomenclature précédemment rapportée dans la littérature. Sur ces distributions, nous trouvons que les composés de V, Ni et S avec HMW prédominent dans les asphaltènes, qui sont caractéristiques des composés agrégés. En ce qui concerne les composés avec MMW, ceux-ci ont été observés dans une plus grande proportion dans les maltènes. Il est à noter la présence de composés avec maltènes HMW évalué dans l'ensemble, ce qui pour les raisons exposées ci-dessus, peut être considérée comme une preuve incontournable de la présence de solubles asphaltènes.

En ce qui concerne les méthodes de séparation développées, il a été possible de séparer les différentes distributions de poids moléculaires initialement identifiées chez les

maltènes et les asphaltènes. Pour maltènes, d'abord dans la littérature, il a été possible de séparer les différents composés de V et Ni en fonction de leur poids moléculaire HMW, LMW et MMW. La séparation se fait en utilisant des extractions liquide-liquide maltènes dissous dans de l'heptane avec ACN pour extraire des composés à bas poids moléculaire, suivie par une extraction avec du DMF pour extraire des composés MMW, étant dans la maltène extraction restante, composés principalement avec HMW.

Pour les asphaltènes, jusqu'à 11 solvants ont été évalués dans l'extraction des composés V et Ni. Le profil des composés extraits a permis de séparer jusqu'à 4 distributions différentes de poids moléculaire avec ACN, acétone et DMF utilisés séquentiellement. En ce qui concerne les composés avec HMW, il a été constaté que la fraction insoluble avec du DMF a un asphaltènes de poids moléculaire plus élevé avec HMW solubles dans ceux-ci. En ce qui concerne l'influence de la concentration sur la détermination des composés avec la caractérisation de HMW des composés de V et Ni, ils ont été déterminées dans un même dilué 40.000 fois asphaltènes (25 mg / L).

En ce qui concerne la caractérisation des fractions séparées, seule la fraction correspondant aux poids moléculaires faibles a été étudiée initialement. Dans ce document, la détermination de la distribution du poids moléculaire par spectrométrie de masse et la comparaison du chromatogramme par GPC-MS ICP normes de porphyrine, suggère que ces composés de V et Ni avec LMW sont métalloporphyrines simples dans les structures brutes assez simple. Une caractérisation plus profonde sera présentée dans un travail ultérieur pour cette fraction et les autres fractions.

DEDICATORIA.....

Trabajo dedicado a mis dos grandes tesoros...mis hijos

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por haberme bendecido con este trabajo, solo él sabe las cosas positivas que me dejó y todas las adversidades que me tocó vencer.

En segundo lugar, a mi madre bella, mi esposa e hijos, por haberme dado el tiempo y la comprensión necesaria para poder realizar este gran trabajo y estar tanto tiempo lejos de ellos.

En tercer lugar, a las personas que directamente hicieron posible la realización de este trabajo, en especial a la Dra. Olga Castellano quien Diosito decidió apartarla de nosotros ante de que este trabajo estuviese culminado. Igualmente a los señores Fernando Liendo, Miguel González, y a la Sra. Omayra Delgado, por todo su apoyo en Intevp y el profesor Socrates por su dirección desde la partida de la Sra. Olga.

Por la parte francesa, quiero agradecerles con todo mi corazón a los profesores Brice Bouyssiére y Charles-Philippe. Mi experiencia en Francia ha sido una de mis más bonita experiencias la cual siempre recordaré, así como todo el apoyo recibido.

Para finalizar, a todos aquellas personas que día a día supieron entenderme y colaboraron para mi crecimiento profesional, entre ellos, compañeros de trabajo y estudio tanto en Venezuela como en Francia.

A todos, mil gracias.

INDICE GENERAL

| | |
|--|------------|
| RESUMEN | i |
| ABSTRACT | iii |
| RÉSUMÉ | v |
| ÍNDICE GENERAL | vii |
| ÍNDICE GENERAL DE FIGURAS | x |
| ÍNDICE GENERAL DE TABLAS | xv |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| • Escenario actual..... | 4 |
| • Planteamiento de la investigación..... | 6 |
| OBEJTIVOS | 7 |
| CAPÍTULO I. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S presentes en crudos, residuos y sus fracciones SARA por SEC-ICP MS..... | 8 |
| • Resumen..... | 9 |
| • Introducción..... | 12 |
| • Metodología experimental..... | 23 |
| • Resultados y discusión..... | 27 |
| • Conclusiones y comentarios..... | 47 |
| CAPÍTULO II. Método para la separación de compuestos de V y Ni de acuerdo a su peso molecular en maltenos por extracciones líquido-líquido..... | 49 |
| • Resumen..... | 50 |
| • Introducción..... | 53 |
| • Metodología experimental..... | 58 |
| • Resultados y discusión..... | 60 |
| • Conclusiones y comentarios..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| CAPÍTULO III. Método para la separación de compuestos de V y Ni de acuerdo a su peso molecular en asfaltenos por extracciones líquido-sólido..... | 76 |
| • Resumen..... | 77 |
| • Introducción..... | 80 |
| • Metodología experimental..... | 86 |
| • Resultados y discusión..... | 87 |
| • Conclusiones y comentarios..... | 104 |
| | |
| CAPÍTULO IV. Estudio por SEC ICP MS de maltenos obtenidos con diferentes alcanos. Evidencia de asfaltenos solubles tipo agregados..... | 105 |
| • Resumen..... | 106 |
| • Introducción..... | 109 |
| • Metodología experimental..... | 113 |
| • Resultados y discusión..... | 114 |
| • Conclusiones y comentarios..... | 122 |
| | |
| CAPÍTULO V. Caracterización parcial de compuestos con V y Ni presentes en el crudo..... | 124 |
| • Resumen..... | 125 |
| • Introducción..... | 128 |
| • Metodología experimental..... | 136 |
| • Resultados y discusión..... | 137 |
| • Conclusiones y comentarios..... | 142 |
| | |
| PUBLICACIONES DE ESTE TRABAJO..... | 143 |
| | |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 144 |

INDICE GENERAL DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Consumo mundial de energía por fuente..... | 1 |
| Figura 2. Esquema de refinación típico con sus procesos fundamentales..... | 2 |
| Figura 3. Porcentaje de conversión de residuos con varios sub-procesos..... | 3 |
| Figura 4. Correlación entre la viscosidad, densidad y gravedad API de crudos y bitumen..... | 13 |
| Figura 5. Estructura de las principales familias de las vanadilo porfirinas encontradas en el petróleo..... | 14 |
| Figura 6. Esquema hipotético para la transformación de la clorofila en diversas vanadiloporfirinas..... | 15 |
| Figura 7. Precursores biológicos de las vanadilo y niquelporfirinas presentes en el crudo | 16 |
| Figura 8. Hipotéticos complejos metálicos de Ni y V presentes en el petróleo diferentes a las metaloporfirinas | 16 |
| Figura 9. Instrumentación básica usada para la determinación de metales por ICP. | 18 |
| Figura 10. Fundamento de la cromatografía de permeación en gel..... | 18 |
| Figura 11. Distribución de compuestos que contienen V en cortes de crudos en función de su punto de ebullición..... | 20 |
| Figura 12. Distribución de pesos moleculares para compuestos que contienen V y Ni en asfaltenos y resinas..... | 22 |
| Figura 13. Distribución de pesos moleculares para compuestos que contienen V en diferentes crudos SARA | 22 |
| Figura 14. ICP-MS HR y HPLC usados en este trabajo..... | 23 |
| Figura 15. Esquema metodológico propuesto para el estudio de la distribución y separación de compuestos de V, Ni y S presentes en los crudos y residuos usados en este trabajo..... | 26 |
| Figura 16. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Ayacucho..... | 27 |
| Figura 17. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Carabobo..... | 28 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 18. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Tía Juana..... | 28 |
| Figura 19. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Urdaneta..... | 29 |
| Figura 20. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el residuo atmosférico Zuata..... | 29 |
| Figura 21. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el residuo de vacío Safaniya..... | 30 |
| Figura 22. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Ayacucho..... | 30 |
| Figura 23. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Carabobo..... | 31 |
| Figura 24. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Tía Juana..... | 31 |
| Figura 25. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Urdaneta..... | 32 |
| Figura 26. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el residuo atmosférico Zuata..... | 32 |
| Figura 27. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el residuo e vacío Safaniya..... | 33 |
| Figura 28. Distribución porcentual de compuestos con V, Ni y S en crudos y residuos en función de su peso molecular (HMW, MMW y LMW)..... | 35 |
| Figura 29. Distribucion porcentual de V en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados..... | 37 |
| Figura 30. Distribucion porcentual de Ni en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados..... | 37 |
| Figura 31. Distribucion porcentual de S en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados..... | 38 |
| Figura 32. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Saturados obtenidos de los crudos y residuos evaluados..... | 39 |
| Figura 33. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Aromáticos obtenidos de los crudos y residuos evaluados..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 34. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Resinas obtenidos de los crudos y residuos evaluados..... | 41 |
| Figura 35. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Asfaltenos obtenidos de los crudos y residuos y evaluados..... | 42 |
| Figura 36. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo V, Ni y S en asfaltenos para los crudos y residuos evaluados..... | 43 |
| Figura 37. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo V, Ni y S en resinas para los crudos y residuos evaluados..... | 44 |
| Figura 38. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo S en aromaticos y saturados para los crudos y residuos evaluados..... | 44 |
| Figura 39. Comparación entre la distribución por tamaño obtenida para compuestos con V obtenidas del crudo Ayacucho y sus respectivos asfaltenos y resinas..... | 45 |
| Figura 40. Distribucion por tamaño de compuestos con V en maltenos y sus respectivas resinas..... | 46 |
| Figura 41. Estructura base de las metaloporfirinas..... | 56 |
| Figura 42. Solubilidad de la etioporfirina de Ni y VO en función del parámetro de solubilidad..... | 57 |
| Figura 43. Esquema inicial usado para las extracciones líquido-líquido..... | 59 |
| Figura 44. Esquema definitivo usado para las extracciones líquido-líquido..... | 59 |
| Figura 45. Extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF..... | 60 |
| Figura 46. Absorción en el UV-Vis en A) extractos y B) maltenos remanentes obtenidos de las extracciones con MeOH, ACN y DMF | 61 |
| Figura 47. Porcentaje de extraccion de compuestos con V, Ni y S en maltenos Carabobo con DMF, ACN y MeOH..... | 62 |
| Figura 48. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo..... | 63 |
| Figura 49. Distribución de pesos moleculares de compuestos con Ni en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo..... | 64 |
| Figura 50. Distribución de pesos moleculares de compuestos con S en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo..... | 64 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 51. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH | 65 |
| Figura 52. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con Ni en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH..... | 65 |
| Figura 53. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con S en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH..... | 66 |
| Figura 54. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V extraídos con ACN en maltenos Carabobo..... | 68 |
| Figura 55. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V extraídos con DMF despues de las extracciones con ACN en maltenos Carabobo..... | 69 |
| Figura 56. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V en el malteno remanente de la extraccion después de las extracciones con ACN y DMF..... | 70 |
| Figura 57. Resultado total de la extracción líquido-líquido para compuestos conteniendo V en maltenos crudo Carabobo..... | 71 |
| Figura 58. Resultado total de la extracción líquido-líquido para compuestos conteniendo Ni en maltenos Carabobo..... | 71 |
| Figura 59. Resultado total de la extraccion líquido-líquido para compuestos coneniendo S en maltenos Carabobo..... | 72 |
| Figura 60. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con V..... | 73 |
| Figura 61. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con Ni..... | 73 |
| Figura 62. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con S..... | 74 |
| Figura 63. Modelo de estado coloidal para los asfaltenos en el crudo de acuerdo a Pfeifer y Saal..... | 81 |
| Figura 64. Modelo inicial de asfaltenos propuesto por Yen et al..... | 82 |
| Figura 65. Macroestructura de los asfaltenos de acuerdo a Dickie y Yen..... | 82 |
| Figura 66. Estructura supramolecular de asfaltenos de acuerdo a Gray et al..... | 83 |
| Figura 67. Metodología usada para la extraccion líquido-sólido en asfaltenos..... | 86 |
| Figura 68. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con ACN..... | 88 |

| | |
|--|------------|
| Figura 69. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con ácido acético..... | 88 |
| Figura 70. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con 1-propanol..... | 89 |
| Figura 71. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetona..... | 89 |
| Figura 72. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con MTBE..... | 90 |
| Figura 73. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetato de etilo..... | 90 |
| Figura 74. Cromatograma para asfalto Carabobo y su remanente después de la extracción con etilendiamina..... | 91 |
| Figura 75. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetilacetona | 91 |
| Figura 76. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con DMF..... | 92 |
| Figura 77. Cromatograma para asfalto Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con dietilamina..... | 92 |
| Figura 78. Esquema de separación A, usado para la separación de asfaltos..... | 94 |
| Figura 79. Esquema de separación B, usado para la separación de asfaltos..... | 94 |
| Figura 80. Separación de asfaltos con el esquema A. Parte 1..... | 95 |
| Figura 81. Separación en asfaltos con el esquema A. Parte 2..... | 96 |
| Figura 82. Separación en asfaltos con el esquema A. Parte 3..... | 97 |
| Figura 83. Separación en asfaltos con el esquema B. Parte 1..... | 98 |
| Figura 84. Separación en asfaltos con el esquema B. Parte 2..... | 99 |
| Figura 85. Comparación entre asfaltos con HMW identificados como HMW1 y HMW2..... | 100 |
| Figura 86. Separación en asfaltos con el esquema B. Parte 3..... | 101 |
| Figura 87. Fracciones separadas de asfaltos conteniendo V empleando el esquema B..... | 102 |

| | |
|--|------------|
| Figura 88. Fracciones separadas de asfaltenos conteniendo Ni empleando el esquema B..... | 103 |
| Figura 89. Fracciones separadas de asfaltenos conteniendo S empleando el esquema B..... | 103 |
| Figura 90. Relación entre la cantidad de AP y el SP de Hildebrand δ_1 y δ_2 | 110 |
| Figura 91. Diferencias en el porcentaje de asfalteno obtenido con n-C ₇ y n-C ₅ | 112 |
| Figura 92. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con n-heptano..... | 114 |
| Figura 93. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con n-pentano..... | 115 |
| Figura 94. Comparación de perfiles por GPC ICP MS para compuestos con V, Ni y S presentes en ASM y AIM del crudo Carabobo..... | 116 |
| Figura 95. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo..... | 117 |
| Figura 96. Perfil de Ni por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo..... | 118 |
| Figura 97. Perfil de S por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo..... | 118 |
| Figura 98. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con diferentes alcanos..... | 119 |
| Figura 99. Relación entre el SP y el % de AIM y de ASM conteniendo V..... | 120 |
| Figura 100. Espectro total de masa de a) asfaltenos; b,c y d) niquelporfirinas identificadas..... | 130 |
| Figura 101. Espectro de masa por DIP-TOF-MS de extractos porfirínicos..... | 131 |
| Figura 102. Floculación de agregados de asfaltenos..... | 134 |
| Figura 103. Perfil de V por GPC ICP MS para el crudo Carabobo, sus asfaltenos, resinas y par de estándares porfirínicos de V..... | 137 |
| Figura 104. Espectro de masa de a) asfaltenos solubles en ACN y b) maltenos soluble en ACN..... | 138 |
| Figura 105. Comparación de DBE y número de átomos de carbonos para compuestos conteniendo N4V1O1 obtenidos de asfaltenos y maltenos con ACN.... | 139 |
| Figura 106. Perfil de compuestos de V y S por GPC en asfaltenos Carabobo a diferentes concentraciones..... | 141 |

INDICE GENERAL DE TABLAS

| | |
|--|------------|
| Tabla 1. Composición elemental promedio de crudos | 12 |
| Tabla 2. Principales tipos de compuestos presentes en el petróleo..... | 13 |
| Tabla 3. Distribución porcentual de V y Ni en diferentes cortes de crudos..... | 19 |
| Tabla 4. Distribución relativa (% en peso) de V y Ni en fracciones SARA..... | 21 |
| Tabla 5. Condiciones de operación en el ICP MS y HPLC usados en este trabajo... | 24 |
| Tabla 6. Gravedad API y concentración total de V y Ni de los crudos y residuos usados en este trabajo..... | 25 |
| Tabla 7. Porcentaje de SARA obtenidos para los crudos y residuos usados en este trabajo..... | 36 |
| Tabla 8. Principales trabajos reportados con extracción y separación de compuestos con V y Ni presentes en crudos y residuos..... | 54 |
| Tabla 9. Efecto del grupo alquilo en la solubilidad de metaloporfirinas (mo/L)..... | 56 |
| Tabla 10. Porcentaje de malteno extraído con MeOH, ACN y DMF | 62 |
| Tabla 11. Porcentaje de AS y de AI con los solventes evaluados..... | 87 |
| Tabla 12. Clasificación de los solventes evaluados en la extracción de asfaltenos... | 93 |
| Tabla 13. Efecto de mezclas benceno-heptano en el SP (δ_1 y δ_2) y el % AP..... | 111 |
| Tabla 14. Efecto del parámetro de solubilidad (SP) en el % AP y el área total de compuestos con V en el malteno resultante..... | 120 |
| Tabla 15. Resolución de espectrómetros de masas según su filtro de masa..... | 129 |
| Tabla 16. Distribución de masa de los principales tipo de porfirinas identificadas en el petróleo | 131 |

Introducción

El petróleo es un recurso energético no renovable, que hoy en día (2018) continúa siendo la fuente de energía más importante en el mundo, con una participación de casi el 40 % en la demanda mundial de energía, esto a pesar de que existen otras fuentes de energías alternativas en continuo crecimiento como el gas y los bio-combustible (figura 1). [1,2]

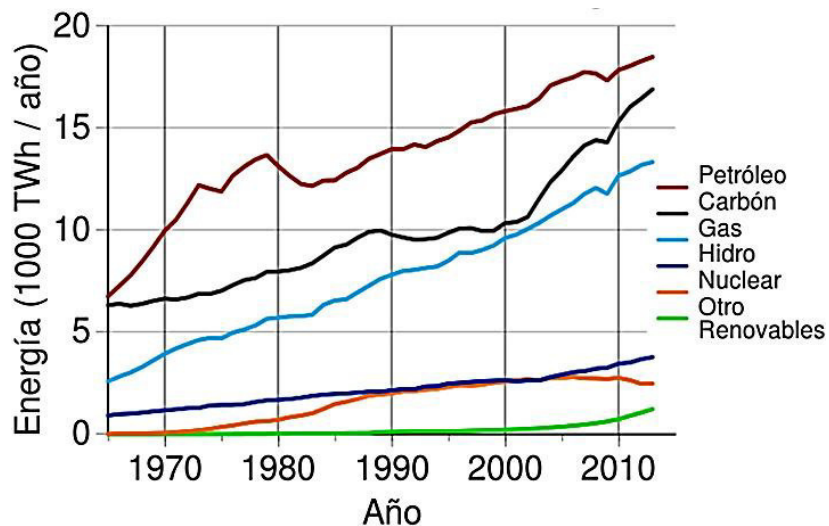


Figura 1. Consumo mundial de energía por fuente.[1]

Por otra parte, el petróleo constituye la materia prima de un gran número de productos de uso diario, principalmente de la industria petroquímica. Sin embargo, es de hacer notar que por sí solo, el petróleo es una materia prima de poco valor comercial, y es solo a través de las separaciones y transformaciones que sufre en las refinerías, cuando adquiere la importancia actual que hoy le conocemos.

En la figura 2 se muestra un esquema de refinación típico llevado a cabo en casi todas las refinerías del mundo con sus procesos fundamentales. [3] Como podrá observarse, el primer proceso en importancia a la que es sometido el petróleo en las refinerías es el de destilación, ya que, permite separar el crudo en fracciones más simples (destilados primarios) que luego son “transformadas” en productos de mayor valor agregado. Otros procesos importantes, son el de Tratamiento y de Transformación, ya que, permiten eliminar las impurezas presentes en los destilados (S y N) y producir iso-parafinas a partir de n-parafinas para la producción de gasolinas.

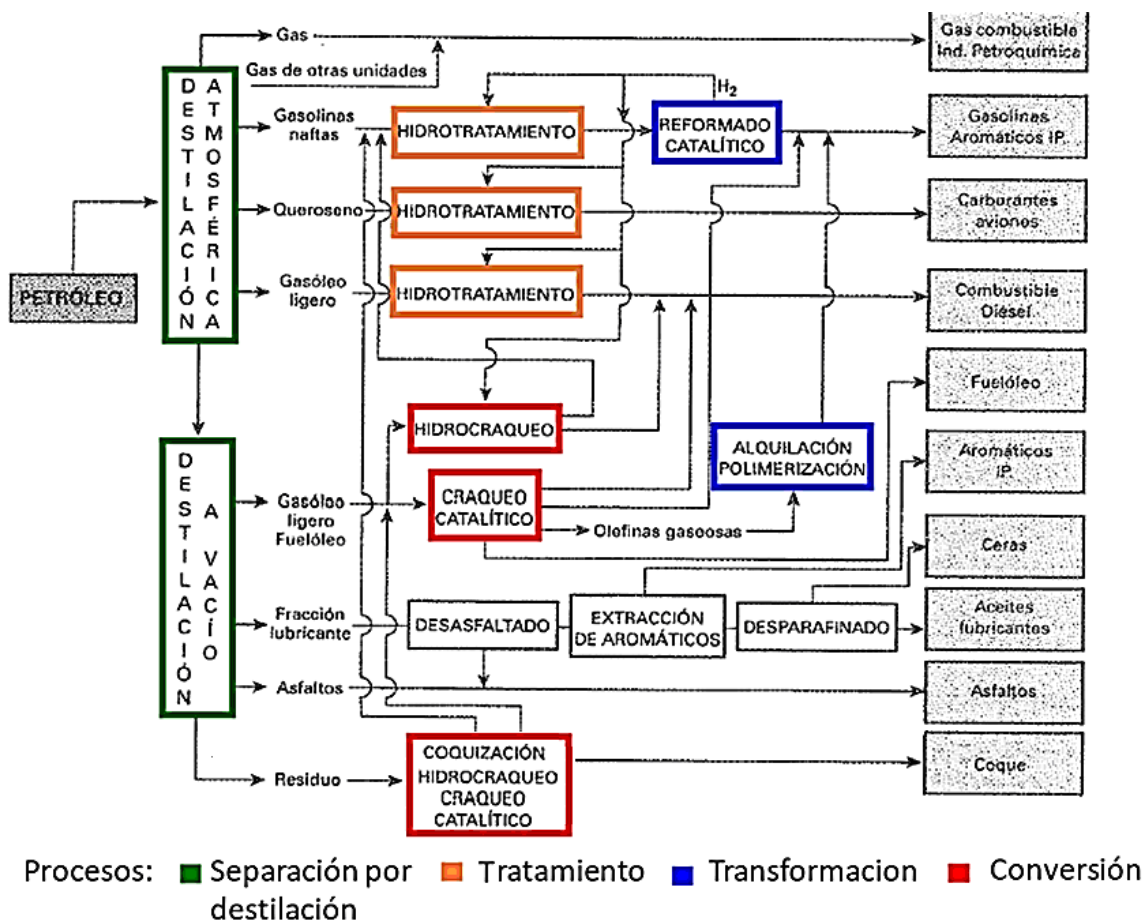


Figura 2. Esquema de refinación típico con sus procesos fundamentales. [3]

Con respecto al proceso de conversión de residuos, este es de todos los procesos, el que más debe adaptarse a las aportaciones crecientes de crudos pesados y extrapesados en las refinerías debido a los altos volúmenes de residuos que estos generan y a las altas concentraciones de V, Ni, S y N que estos poseen a diferencia de los crudos convencionales. [4]

En sí, permiten convertir compuestos con altos pesos moleculares presentes en los residuos, en compuestos de menor peso molecular. Lamentablemente es el proceso que más debe ajustarse en las refinerías, ya que, existen notables diferencias entre las tecnologías existentes tanto en costos como en rendimiento (figura 3). [5-7] Por ejemplo, es conocido que los procesos catalíticos producen menos coque y más productos livianos y de mejor calidad que los procesos térmicos. No obstante, son más costosos debido a la rápida desactivación de los catalizadores cuando el Ni y el V están presentes.

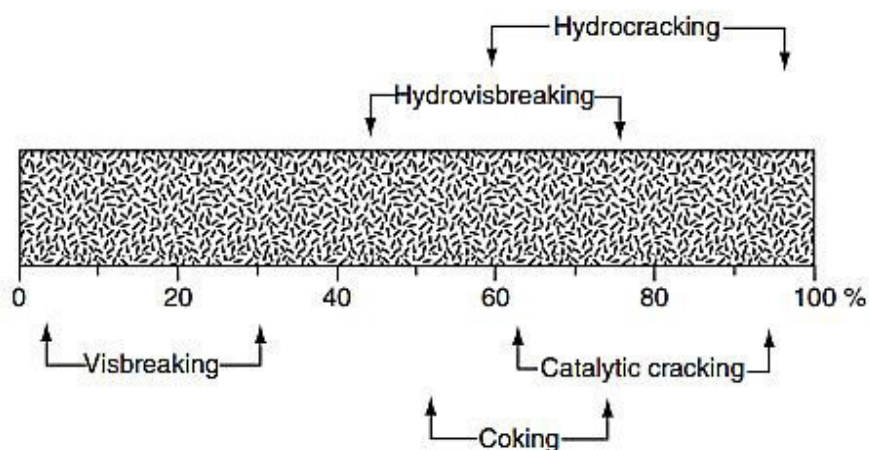


Figura 3. Porcentaje de conversión de residuos con varios sub-procesos.

Escenario actual

Debido a la amplia variación en la calidad de crudos, la configuración y complejidad de las refinerías deben adaptarse en función de los crudos que pueden adquirir, ya que una mala decisión, podría ocasionar en el peor de los casos, pérdidas considerables. En ese caso, es fundamental conocer la composición física y química del crudo a utilizar lo más real posible, para poder hacer las predicciones correspondientes.

En este contexto, es conocido que las propiedades de residuos determinadas por métodos convencionales (simples concentraciones) no proporcionan toda la información requerida para su mejor procesamiento. Por ejemplo, el porcentaje de asfaltenos y concentración de metales no es suficiente para la optimización de los procesos de conversión catalíticos, ya que, existen compuestos con diferentes pesos moleculares, los cuales afectan de manera distinta a los catalizadores. [5]

Por esta razón, es que no existe un catalizador universal que permita el mismo rendimiento para destilados y residuos. Así, es conocido que la porosidad, tamaño y forma del catalizador, viene condicionada por el tamaño de los compuestos presentes. De hecho, como regla general se acepta que volúmenes de poros pequeños son mejores para la conversión de moléculas pequeñas, mientras que altos volúmenes de poros lo son para la conversión moléculas grandes. [5]

En función de lo antes expuesto, puede observarse lo fundamental que es para la optimización los procesos de conversión catalítica, la caracterización en términos de pesos moleculares, de los compuestos de V y Ni presentes en crudos pesados y extrapesados en primer lugar, y su caracterización química en segundo lugar, ya que en sí, ambas están correlacionadas.

Por ejemplo, es conocido que los pesos moleculares de las moléculas presentes en el petróleo poseen un peso molecular menor a 1150 Da, siendo las moléculas de asfaltenos (se incluyen algunas metaloporfirinas) las de mayor peso molecular. [8-12] Sin embargo, la propiedad más importante (adversa) de los asfaltenos desde un punto de operacional es su tendencia a agregarse. [13-15] Esta suele ser detectada por los altos pesos moleculares medidos para sus soluciones (o del crudo) por diversas técnicas. [16-17]. Similar enfoque ocurre con los compuestos de V y Ni presentes en el crudo o sus residuos. Por ejemplo, se sabe que dichos metales están presentes, al parecer únicamente como metaloporfirinas de acuerdo a algunas determinaciones por espectrometría de masa con resonancia de ion ciclotrón (ICR MS) y rayos X. [11,12,18,19] Sin embargo, los altos pesos moleculares detectados por GPC-ICP [20-21] para compuestos con V y Ni, hacen pensar que estos altos pesos moleculares se deben a compuestos de V y Ni atrapados en agregados de asfaltenos, y que en cierta forma, condicionan la efectividad del catalizador usado en los procesos de conversión catalítica [5].

Planteamiento de la Investigación

Debido a que las propiedades físicas y químicas del catalizador son importantes para el desarrollo de nuevos catalizadores[5], y dado que no existe un catalizador genérico que basado en la simple concentración de metales permita obtener altos rendimientos [5] debido a la presencia de compuestos de V y Ni con diferentes tamaños, el presente trabajo pretende desarrollar una metodología que permita separar los diferentes compuestos de V y Ni presentes en el crudo en función de su peso molecular, con aras de mejorar los procesos de conversión de residuos.

Para ello, en el capítulo I del presente trabajo, se mostraran las distribuciones de pesos moleculares de diversos crudos venezolanos debido a la alta concentración de V y Ni presentes en estos, así como, en sus fracciones SARA. Igualmente, se analizaran dos residuos.

Ya para los capítulos 2 y 3, se presentan los resultados obtenidos de las metodologías desarrolladas para lograr por vez primera en la literatura, la separación tanto en maltenos como en asfaltenos, de las fracciones con compuestos de alto-, medio y bajo peso molecular conteniendo V y Ni.

En el capítulo 4, se muestran los resultados del estudio de algunos parámetros que condicionan la distribución de los compuestos de V y Ni tanto en asfaltenos como en maltenos. Para el capítulo final (capítulo 5) se muestran algunos resultados obtenidos de la caracterización de algunas fracciones, y estimaciones del peso molecular de para los compuestos de V y Ni presentes en el crudo.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar la distribución y separación de los compuestos que contienen V y Ni presentes en crudos y residuos.

Objetivo específicos

- Estudiar la distribución por tamaño de los compuestos que contienen V, Ni y S presentes en crudos pesados, extrapesados y residuos, y sus fracciones SARA.
- Desarrollar un método de separación para los compuestos de V y Ni presentes en las resinas.
- Desarrollar un método de separación para los compuestos de V y Ni presentes en los asfaltenos.
- Determinar la variables que condicionan la presencia de compuestos con V y Ni de diferentes tamaños en los maltenos

Capítulo I

Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S presentes en crudos, residuos y sus fracciones SARA por GPC-ICP MS

Capítulo I. Resumen

La distribución por tamaño de compuestos con vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) fue determinada por cromatografía de permeación el gel acoplada a espectrometría e masa de alta resolución con plasma inductivamente acoplado (GPC-ICP HR MS). Los resultados muestran una distribución trimodal para los compuestos de V, Ni y S en los crudos y residuos evaluados.

Con respecto a sus fracciones SARA, se observa que casi todo el V y Ni se distribuye entre las resinas y los asfaltenos con una distribución trimodal en las resinas, más no así en los asfaltenos (aparentemente).

En las resinas, la presencia de compuestos con mediano peso molecular (MMW) fueron esperados, sin embargo, compuestos con HMW fueron observados, indicando la presencia de nanoagregados o grandes moléculas tanto en asfaltenos como en las resinas.

Con respecto a los compuestos con bajo peso molecular (LMW) que contienen V y Ni, se observa que estos predominan en las resinas y en general, no representa más del 22% del total del V y Ni presente en los crudos y residuos evaluados. Estos compuestos, parecen tener un peso molecular similar al de las metaloporfirinas simples.

Chapter I. Abstract

The size distribution of compounds with vanadium (V), nickel (Ni) and sulfur (S) was determined by gel permeation chromatography coupled to mass spectrometry of high resolution with inductively coupled plasma (GPC-ICP HR MS). The results show a trimodal distribution for the compounds of V, Ni and S in the crude and residues evaluated.

With respect to its SARA fractions, it is observed that almost all the V and Ni are distributed among the resins and asphaltenes with a trimodal distribution in the resins, but not in the asphaltenes (apparently).

In the resins, the presence of compounds with medium molecular weight (MMW) was expected, however, compounds with HMW were observed, indicating the presence of nanoaggregates or large molecules in both asphaltenes and resins.

With respect to the compounds with low molecular weight (LMW) containing V and Ni, it is observed that these predominate in the resins and in general, does not represent more than 22% of the total of V and Ni present in the crude and residues evaluated. These compounds seem to have a molecular weight similar to that of simple metalloporphyrins.

Capitule I. Résumé

La distribution de taille de composés de vanadium (V), le nickel (Ni) et de soufre (S) a été déterminée par chromatographie par perméation de gel la spectrométrie de gel couplée et masse à haute résolution plasma à couplage inductif (MS GPC-ICP RS). Les résultats montrent une distribution trimodale pour les composés de V, Ni et S dans le brut et les résidus évalués.

En ce qui concerne ses fractions LEP, on constate que la plupart du V et Ni sont répartis entre les résines et les asphaltènes avec des résines de distribution trimodale ainsi que des asphaltènes pas (apparemment).

Dans les résines, la présence de composés ayant une masse moléculaire moyenne (MMW) devraient, cependant, avec des composés de HMW ont été observés, ce qui indique la présence de grandes molécules ou les deux nanoclusters asphaltènes et des résines.

En ce qui concerne les composés de faible poids moléculaire (LMW) contenant V et NI, on observe qu'ils prédominent dans les résines et ne représentent en général pas plus de 22% du total de V et Ni présents dans le brut et les résidus évalués. Ces composés semblent avoir un poids moléculaire similaire à celui des métalloporphyrines simples.

Introducción

El petróleo es un combustible fósil compuesto elementalmente en más de un 90% por C e H (tabla 1). [6] No obstante, molecularmente existen diferentes familias de compuestos (tabla 2) que determinan muchas de las propiedades físicas del crudo (color, viscosidad, olor, etc). Así, es posible encontrar crudos amarillentos y volátiles como la gasolina, hasta crudos que apenas fluyen. Por lo general, se acepta que a medida que incrementa la viscosidad del crudo, disminuye su gravedad API e incrementa la concentración de compuestos con altos pesos moleculares y con heteroátomos en su composición (figura 4). [6]

Sobre la presencia de compuestos con V y Ni, estudios sobre la composición elemental del crudo, muestran que el V y el Ni son por mucho los metales más abundantes presentes de manera natural en estos (tabla 1). Adicionalmente, se sabe que la concentración de estos metales incrementa con la viscosidad del este [5,6]. La razón de este comportamiento está relacionada directamente con el origen del crudo. [22,23] Por ejemplo, de acuerdo a Lewan y Maynard [22], concentraciones de V y Ni por encima de los 100 ppm son característicos de crudos asociados a kerógenos tipo I y II (de naturaleza marina), mientras que, crudos con concentraciones por debajo de los 100 ppm, están asociados a kerógenos tipo III (de naturaleza terrestre).

Tabla 1. Composición elemental promedio de crudos. [6]

| Elemento | Porcentaje % p/p |
|------------------|------------------|
| C | 83.0 – 87.0 |
| H | 10.0 – 14.0 |
| N | 0.1 – 2.0 |
| O | 0.05 – 1.5 |
| S | 0.05 – 6.0 |
| Metales (Ni y V) | < 1000 ppm |

Tabla 2. Principales tipos de compuestos presentes en el petróleo. [6]

| Clase | Tipo de compuestos |
|-------------------------------------|---|
| Hidrocarburos saturados | n-Parafinas, Iso-parafinas y otras ramificadas Cicloparafinas (naftenos) condensadas y no condensadas (incluye esteranos y hopanos) |
| Hidrocarburos insaturados | Sistemas aromáticos simples Sistemas aromáticos condensados |
| Sistemas heteroatómicos saturados | Sulfuros alquílicos y cicloalquílicos |
| Sistemas heteroatómicos insaturados | Furanos (simples y multiples anillos) Tiofenos (simples y multiples anillos) Pirroles , piridinas, sistemas anfotéricos Metaloporfirinas |

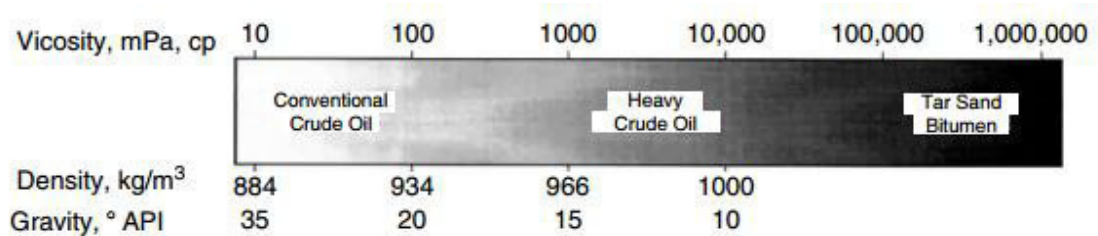


Figura 4. Correlación entre la viscosidad, densidad y gravedad API de crudos y bitumen. [6]

Sobre la forma en la que está presente el V y el Ni en el crudo, a diferencia de otros metales, que se encuentran como sales en el agua asociada al crudo, solo se han podido identificar algunas familias de compuestos tipo porfirinas [6,11,12]. (Figura 5). Al parecer, estos compuestos derivan de la transmetalización y transformación de la clorofila (y grupo hemo) durante la formación del crudo. [24-26] Ver figuras 6 y 7.

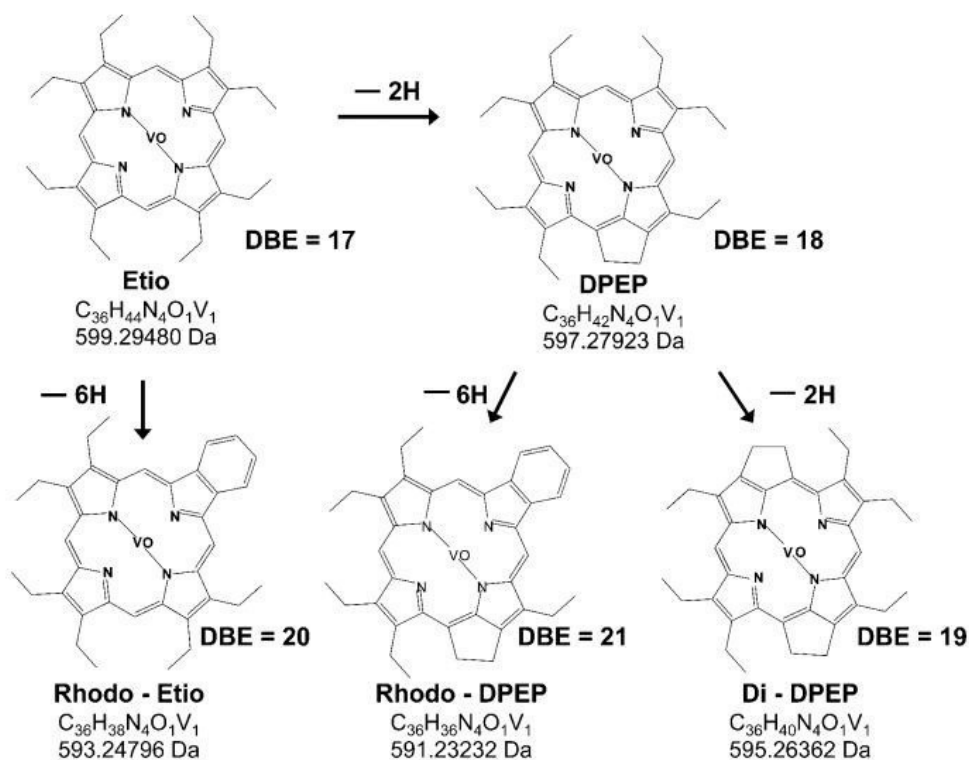


Figura 5. Estructura de las principales familias de las vanadilo porfirinas encontradas en el petróleo. [12]

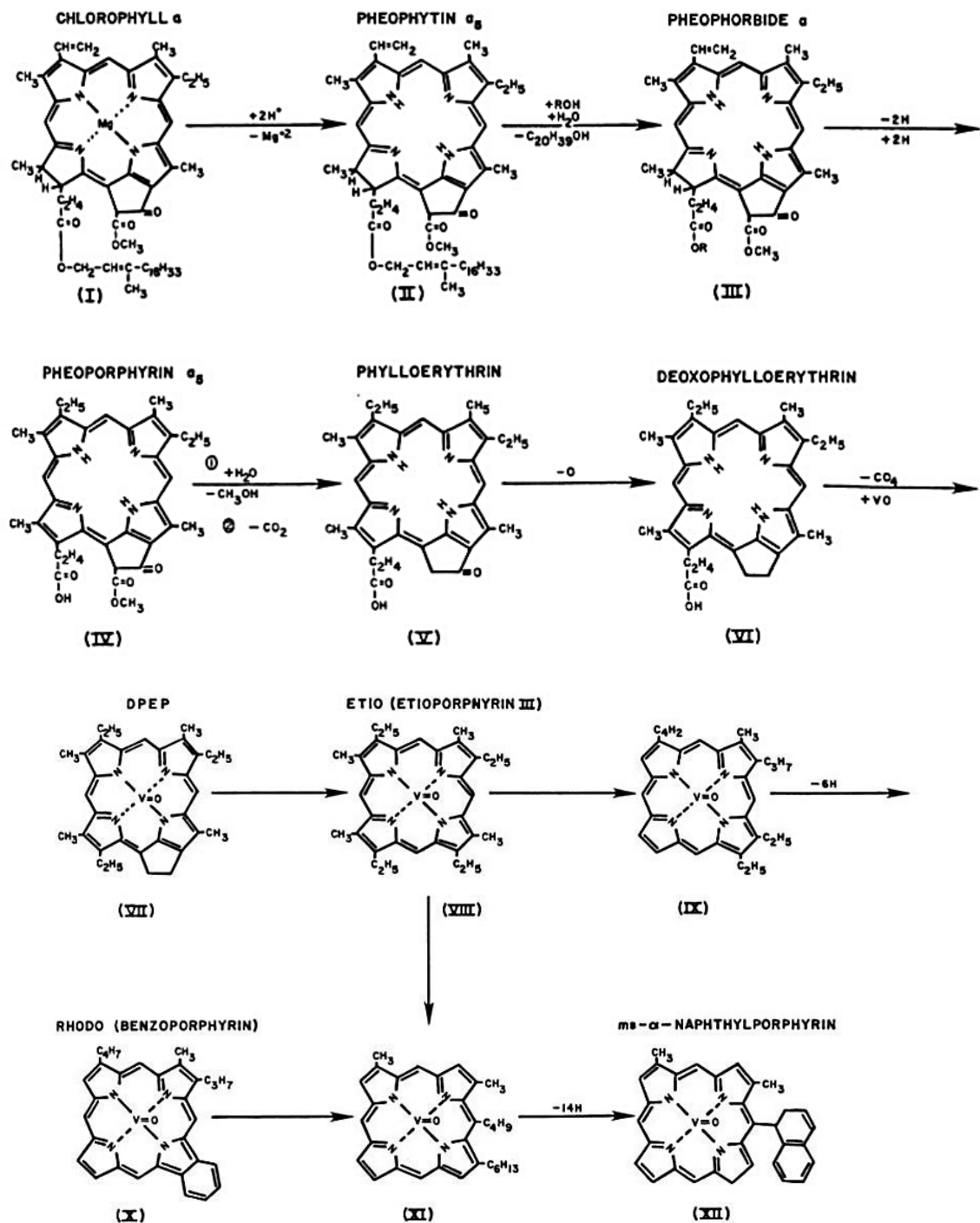


Figura 6. Esquema hipotético para la transformación de la clorofila en diversas vanadiloporfirinas. [26]

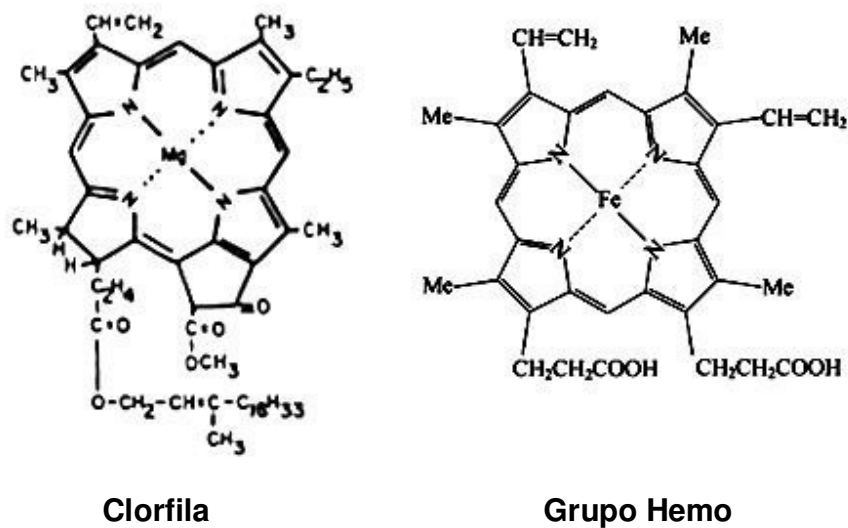


Figura 7. Precursores biológicos de las vanadilo y niquelporfirinas presentes en el crudo.

Otros compuestos de V y Ni diferentes a la metaloporfirinas también han sido propuestos (figura 8), [26] aunque estos no han podido ser identificados por espectrometría de masa aun.

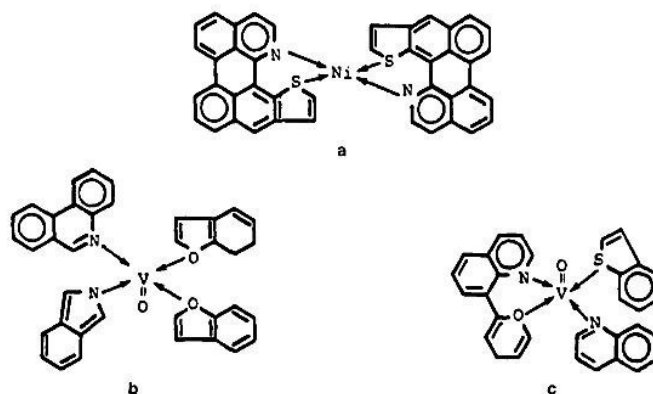


Figura 8. Hipotéticos complejos metálicos de Ni y V presentes en el petróleo diferentes a las metaloporfirinas. [26]

Determinación de metales en crudos

La presencia de metales en el crudo ha sido ampliamente reportada en la literatura, [27,28] en especial con fuentes de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) debido a que esta se ha convertido en la más importante y más ampliamente utilizada en espectrometría de emisión atómica, [29] en parte, debido a la ventajas que ofrece con respecto a los métodos de absorción a la llama y electrotérmicos, tales como menor interferencia entre elementos, lo cual es una consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas, entre otras ventajas. [29]

Con respecto a la determinación de metales en crudos, existen diferentes formas de introducir la muestra en el plasma, [30] siendo la introducción a través de un nebulizador la más ampliamente usada. Con esta forma, el porcentaje de metales en el crudo puede ser medido directamente a través del análisis de su solución en un solvente orgánico, o indirectamente a través del análisis de su residuo inorgánico disuelto en una solución de HNO_3 . En la figura 9, se muestra la instrumentación básica para la determinación de metales por ICP.

Otra forma para su determinación, menos usual, es través del acoplamiento entre un cromatógrafo y una fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Por ejemplo, el acoplamiento entre un cromatógrafo de permeación por tamaño y un ICP, ha permitido discriminar, los diferentes compuestos con V y Ni presentes en el crudo en función de su peso molecular, ya que, a través de este tipo de cromatografía, es posible tal discriminación. (Figura 10). En este caso, una fracción de la muestra a la salida de la columna es introducida directamente al nebulizador.

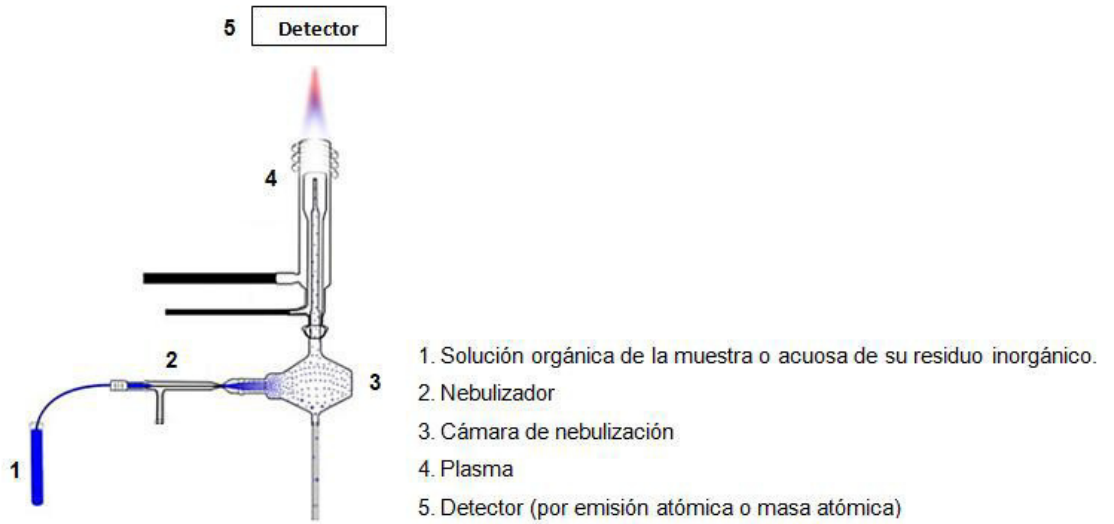


Figura 9. Instrumentación básica usada para la determinación de metales por ICP.

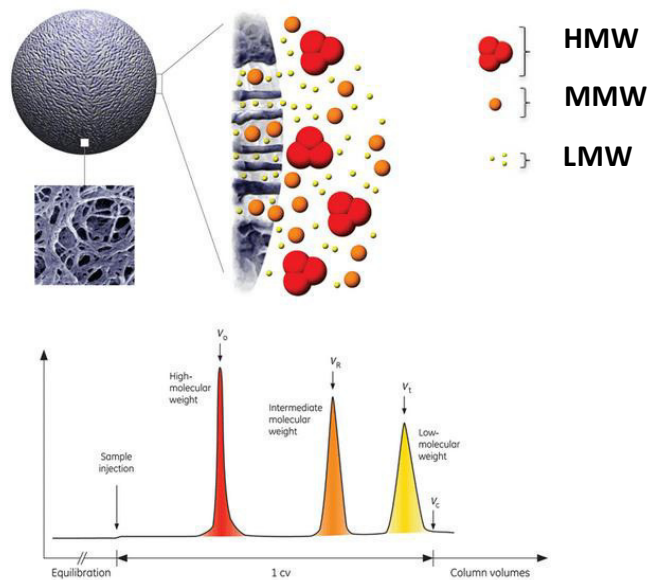


Figura 10. Fundamento de la cromatografía de permeación en gel.

Distribución de compuestos con V y Ni en crudos y residuos

De la información obtenida ya sea través de la determinación por ICP o GPC-ICP MS en crudos, residuos y diferentes fracciones, se sabe que los compuestos de V y Ni se encuentran distribuidos en el crudo en función de:

- Su punto de ebullición
- Su solubilidad y polaridad
- Su masa molecular

Por ejemplo, con respecto a su punto de ebullición, se sabe que los compuestos que contienen V y Ni presente en el crudo se concentran casi totalmente en la fracción +490°C (tabla 3). [31-34]

Tabla 3. Distribución porcentual de V y Ni en diferentes cortes de crudos [31]

| Crudo | % p/p del crudo | Pto. de ebullición aproximado (°C) | Vanadio (% del total) | Níquel (% del total) |
|--------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Boscan (Venezuela) | 40 | < 500 | < 1 | < 1 |
| | 14 | 500-630 | 7 | 5 |
| | 46 | > 630 | 93 | 95 |
| | 100% | | 1200 ppm | 103 ppm |
| Gach Saran (Iran) | 69 | < 490 | < 1 | < 1 |
| | 16 | 490-660 | 14 | 8 |
| | 15 | > 660 | 86 | 92 |
| | 100% | | 107 ppm | 33 ppm |
| Kuwait (Kuwait) | 71 | < 510 | < 1 | < 1 |
| | 10 | 510-650 | 6 | 1 |
| | 19 | > 650 | 94 | 95 |
| | 100% | | 31 ppm | 8 ppm |

A su vez, se sabe que los compuestos con V y Ni presentes en la fracción más pesada (residuo de vacío) están presentes un amplio intervalo de altos puntos de ebullición. (Figura 11).

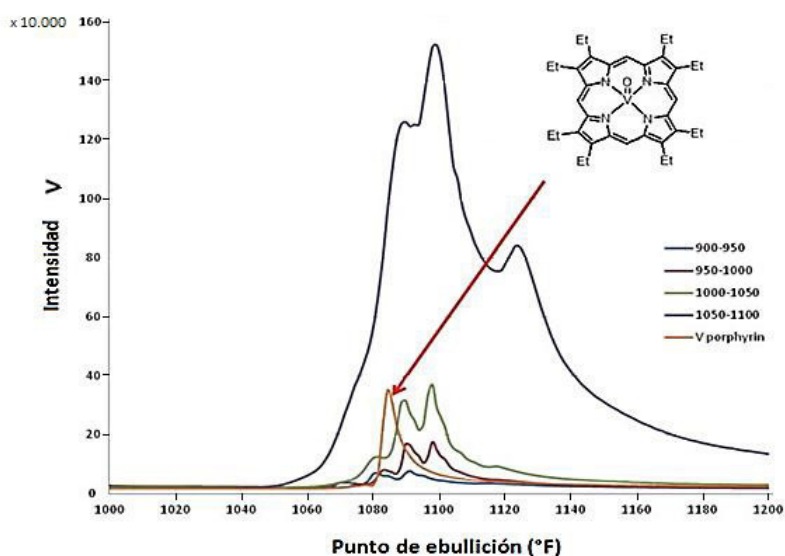


Figura 11. Distribución de compuestos que contienen V en cortes de crudos en función de su punto de ebullición. [34]

Con respecto a la distribución de estos compuestos en función de su solubilidad, se sabe que una fracción de los compuestos que contienen V y Ni presenten el crudo o sus residuos son solubles en n-heptano, con una polaridad similar al de las resinas. De hecho, cuando el malteno es separado en saturados, aromáticos y resinas, casi todo el V y Ni presentes en estos, se concentra en las resinas,[21,35] aunque debido a múltiples variables (metodología, fase móvil, fase estacionaria, etc), es posible encontrar V y Ni en la fracción de aromáticos. [35] (Tabla 4).

Tabla 4. Distribución relativa (% en peso) de V y Ni en fracciones SARA [35]

| Residuo | Metal | Saturados | Aromáticos | Resinas | Asfaltenos |
|-------------------|--------------|------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| RA Maya | Ni | 0.0 | 3.3 | 17.7 | 79.0 |
| | V | 0.0 | 0.4 | 17.9 | 81.7 |
| RA Arabian Pesado | Ni | 0.0 | 10.4 | 28.2 | 61.8 |
| | V | 0.0 | 3.4 | 25.2 | 71.4 |
| RA Beta | Ni | 0.1 | 2.1 | 38.9 | 59.1 |
| | V | 0.1 | 1.6 | 18.4 | 80.1 |
| 50/50 RA Blend | Ni | 0.0 | 0.0 | 19.5 | 80.5 |
| | V | 0.0 | 0.0 | 20.1 | 79.9 |
| RA Kern Rivern | Ni | 0.0 | 4.5 | 63.0 | 32.5 |
| | V | 0.0 | 7.5 | 52.8 | 39.8 |
| RA Boscan | Ni | 0.0 | 3.2 | 31.6 | 68.7 |
| | V | 0.0 | 0.0 | 27.4 | 70.2 |

Con respecto a su distribución en función de su tamaño molecular, diversos estudios realizados por GPC-ICP (con emisión atómica o masa atómica), demuestran que estos compuestos están presentes en crudos y residuos en un amplio intervalo de pesos moleculares en el crudo. [20, 21,33] Adicionalmente, se observa que en los asfaltenos, predominan compuestos con altos pesos moleculares conteniendo V y Ni, mientras en las resinas, el peso molecular observado es menor. [21] (Figura 12).

Sobre la influencia de la muestra, en las distribuciones de pesos moleculares, debe mencionarse que la misma parece tener una fuerte influencia en el perfil de V y Ni determinado por GPC-ICPMS. Por ejemplo, la diferencia en la forma del perfil de V y Ni por GPC ICP MS entre un crudo ruso (36 ppm de V) y uno venezolano son evidentes. (Figura 13).

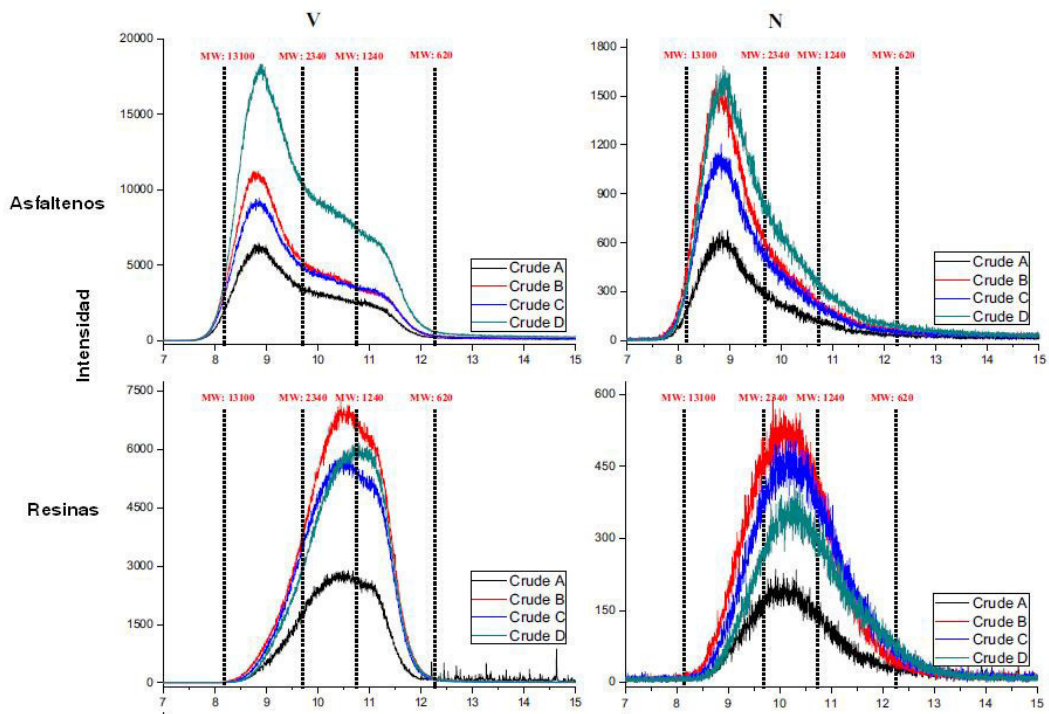


Figura 12. Distribución de pesos moleculares para compuestos que contienen V y Ni en asfaltenos y resinas. [21]

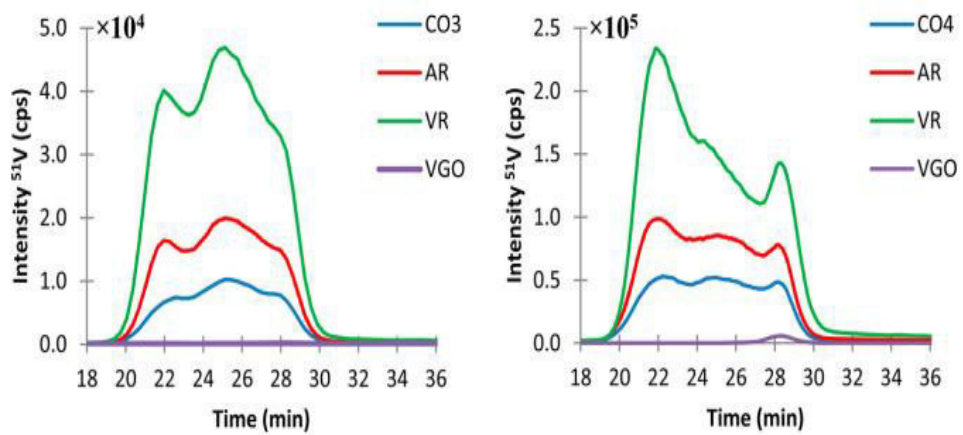


Figura 13. Distribución de pesos moleculares para compuestos que contienen V en diferentes crudos SARA. [33]

Capítulo I. Metodología experimental

Instrumentación. Para las determinaciones de la distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S, se usó un cromatógrafo líquido de alto resolución (HPLC, Dionex 3000) equipado con columnas de GPC acoplado a una fuente de plasma de acoplamiento inductivo con un espectrómetro de masa de doble enfoque (ICP-MS, Thermo Scientific Element XR). (Figura 14). Las condiciones de operación usadas en ambos equipos (ICP MS y HPLC) se muestran en la tabla 5.



Figura 14. ICP-MS HR y HPLC usados en este trabajo.

Muestras, estándares y reactivos. Inicialmente se usaron 4 cuatro crudos proporcionados por PDVSA-Intevep. También se usaron 2 residuos, uno de vacío y otro atmosférico, proporcionados por el IFP Energies nouvelles y la empresa Total respectivamente. Algunas propiedades de estas muestras se reúnen en la tabla 6.

Posteriormente, se usaron las fracciones SARA (incluido los maltenos) de las muestras anteriormente mencionadas.

Como solventes, se usaron heptano, tolueno, metanol (MeOH) y tetrahidrofurano (THF). Todos los solventes eran grado HPLC Sigma Aldrich.

Tabla 5. Condiciones de operación en el ICP MS y HPLC usados en este trabajo.

| ICP MS | Condición |
|-------------------------------|---|
| Radiofrecuencia | 1600 Watts |
| Tubo central de cuarzo | 1,0 mm de D.I |
| Flujo de Ar | 0,54 mL/min |
| Flujo de O ₂ | 0,08 mL/min (para evitar la deposición de carbón en los conos) |
| Resolución | 4000 |
| Isótopos determinados | 58Ni, 51V y 32S |
| Conos de Pt | <ul style="list-style-type: none">▪ Sampler de 1,1 mm de D.I▪ Skimmer de 0,8 mm de D.I |
| Nebulizador | Micronebulizador concéntrico DS-5 |
| Cámara de nebulización | De consumo total, termostatazada a 60°C |
| HPLC | Condición |
| Volumen de muestra | 20 uL |
| Flujo en la columna | 1 mL/min por 120 minutos |
| Fase móvil | THF estabilizado |
| Precolumna (4,6 x 30 mm) | 20 µm, divinilbenceno, marca Syragel |
| Columnas (7,8 x 300 mm) | 5 µm, divinilbenceno, marca Syragel <ul style="list-style-type: none">▪ HR4, límite de permeación de 600K-5K▪ HR2, límite de permeación de 20K-500▪ HR0.5, límite de permeación de 1K-0 |
| Divisor de flujo post-columna | 50:1 |

Tabla 6. Gravedad API y concentración total de V y Ni de los crudos y residuos usados en este trabajo.

| Tipo de muestra | Origen | Nombre | API | V (ppm) | Ni (ppm) |
|-----------------|-----------|---------------|------|---------|----------|
| Crudo Pesado | Venezuela | Urdaneta | | | |
| | | Pesado | 19,2 | 460 | 51 |
| | | Tía Juana | | | |
| Crudo Pesado | Venezuela | Pesado | 12,1 | 432 | 57 |
| Crudo | | Ayacucho | | | |
| Extrapesado | Venezuela | (Hamaca) | 8,4 | 417 | 102 |
| Crudo | | Carabobo | | | |
| Extrapesado | Venezuela | (Cerro Negro) | 8,1 | 473 | 101 |
| Residuo | | | | | |
| Atmosférico | Venezuela | Junin (Zuata) | - | 576 | 125 |
| Residuo de | Arabia | | | | |
| Vacío | Saudita | Safaniya | - | 141 | 45 |

Fraccionamiento SARA. Se dividió en dos partes.

Parte 1. Precipitación de asfaltenos. A 2 g de crudo o residuo, le fue adicionado 100 mL de heptano para la precipitación de sus asfaltenos. Para asegurar su completa precipitación, la solución fue colocada el ultrasonido y calentada por 1 h a 60°C. La filtración los asfaltenos respectivo se hizo al vacío empleando papel de filtro Whatman N°42. Los lavados de los asfaltenos resultantes se mezclaron con el filtrado para la obtención de sus respectivos maltenos por la evaporación del solvente.

Parte 2. Separación de maltenos. Para la separación de los maltenos, se usó el método de separación en columna, tal como se describe a continuación: una columna de vidrio (2,5 x 50 cm) rellena con alúmina CG-20 (previamente activada) fue puesta a punto haciendo pasar n-heptano por una hora a razón de 3 mL/min mediante el uso de una bomba de pistón. Pasado este tiempo, 1,5 g de maltenos fueron colocados en el tope de la misma haciéndolo pasar desde una columna de vidrio vacía previa a la columna rellena mediante su disolución en heptano. Para obtener los saturados, se hicieron pasar 200 mL de este solvente

seguido de tolueno hasta que el frente de la franja naranja (aromáticos) alcanzó el final de la columna. Para la separación de los aromáticos, la franja naranja se terminó de eluir al hacer pasar una solución de tolueno:metanol (1:1) hasta que una franja de color negro (resinas), alcanzó el fondo de la columna. Para la separación de las resinas, la franja de color negro, se terminó de eluir al pasar THF por la columna.

Análisis por GCP-ICP MS. Se analizaron todas las muestras reunidas en la tabla 6, así como en sus fracciones SARA. Igualmente, se estudió el efecto de la concentración de asfaltenos y de la destilación al vacío en la determinación de compuestos con altos pesos moleculares.

Metodología experimental. Para el análisis de las muestras, se siguió el esquema mostrado en la figura 15.

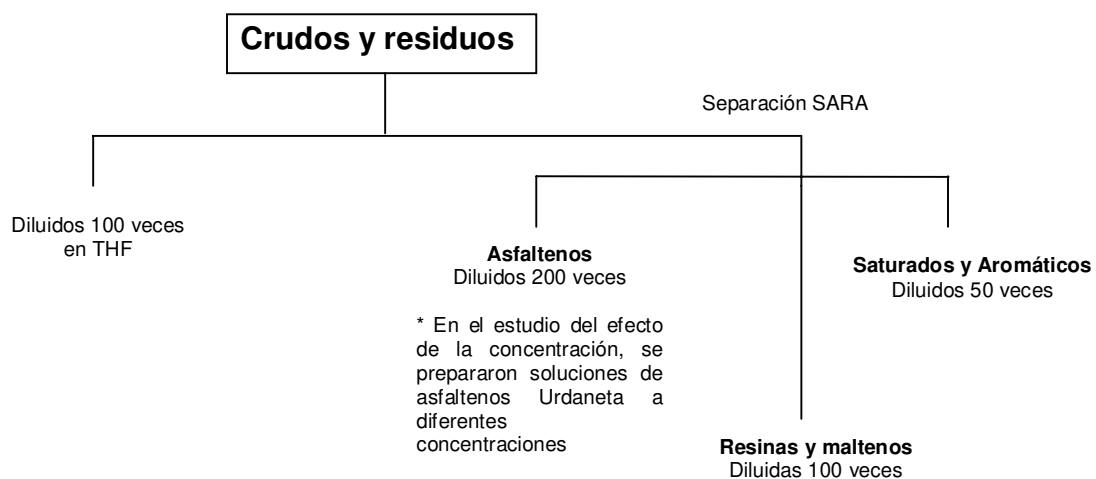


Figura 15. Esquema metodológico propuesto para el estudio de la distribución y separación de compuestos de V, Ni y S presentes en los crudos y residuos usados en este trabajo.

Capítulo I. Resultados y discusión

Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en crudos y residuos por GPC-ICP MS.

Los perfiles obtenidos para V y Ni en los crudos y residuos evaluados se muestran en las figuras 16-21. El perfil de S se muestra en las figuras 22-27. Se decidió presentar los resultados de esta forma para poder comparar los cromatogramas obtenidos tanto para el Ni como el S con el cromatograma del V debido a su distribución trimodal bien definida.

Para mostrar las diferentes distribuciones de tamaño molecular identificadas, se usó la nomenclatura usada por Desprez et al., [33]. Esta es la siguiente; HMW para las especies de mayor tamaño molecular, MMW para las especies de mediano tamaño y LMW para las especies de menor tamaño.

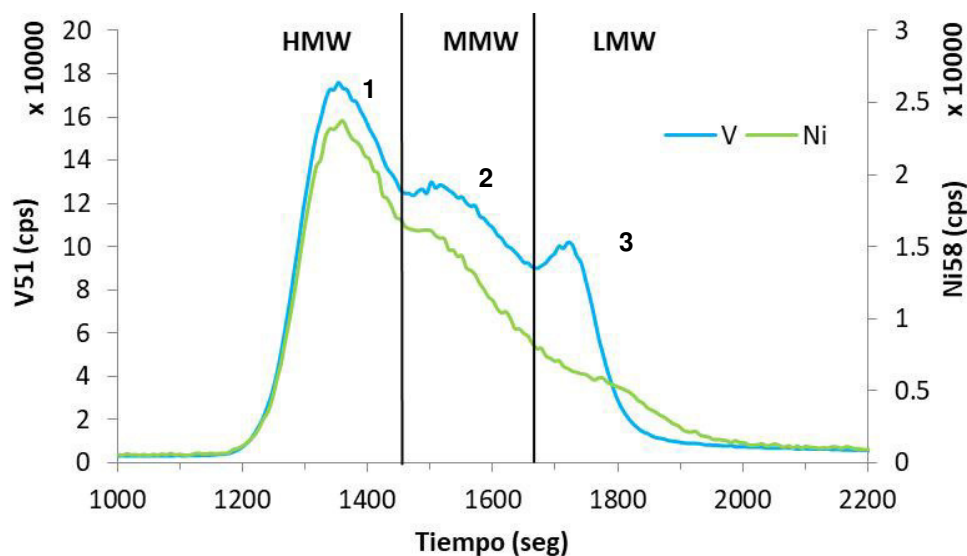


Figura 16. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Ayacucho.

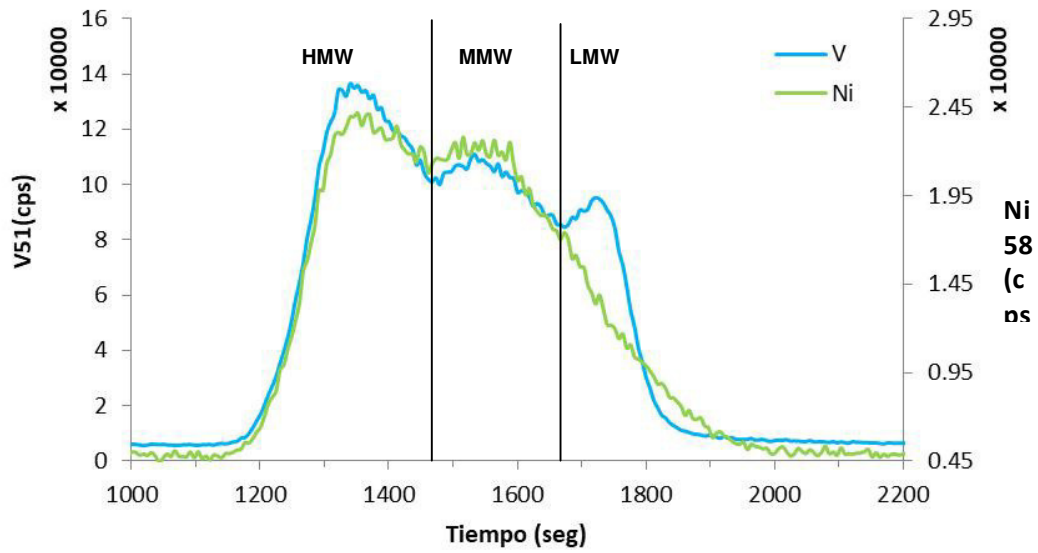


Figura 17. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Carabobo.

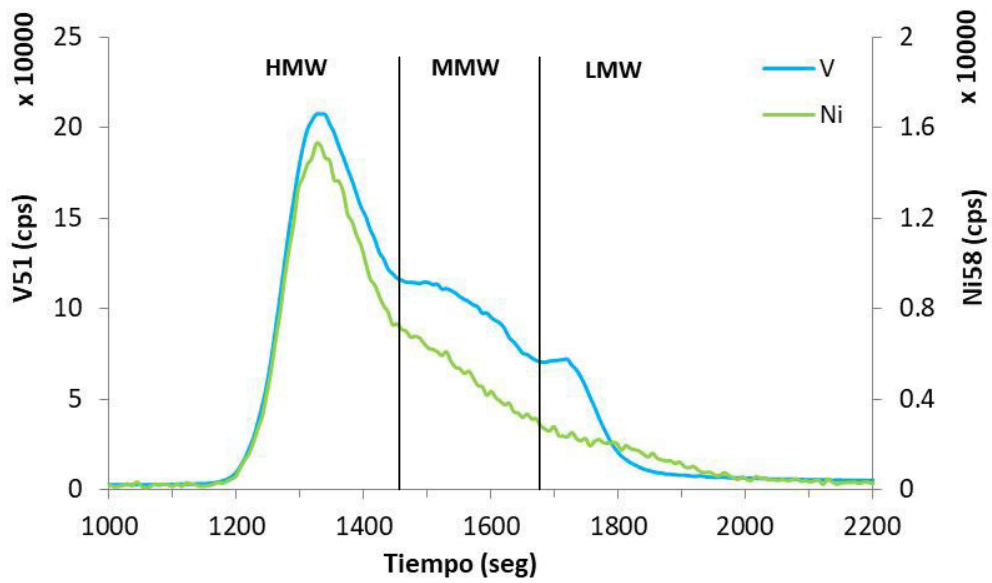


Figura 18. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Tía Juana.

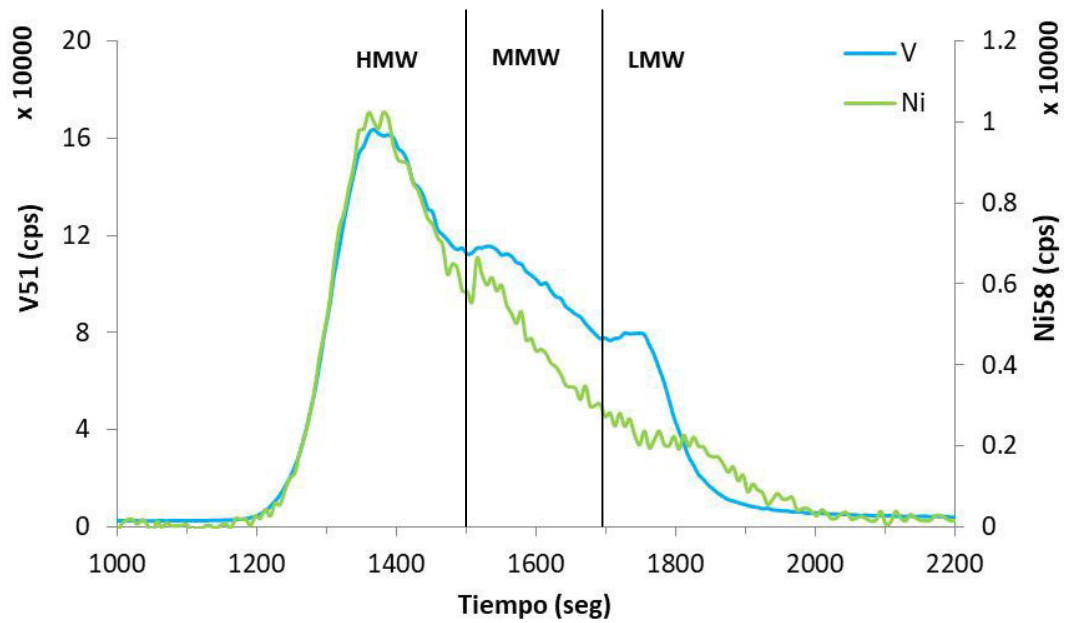


Figura 19. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el crudo Urdaneta.

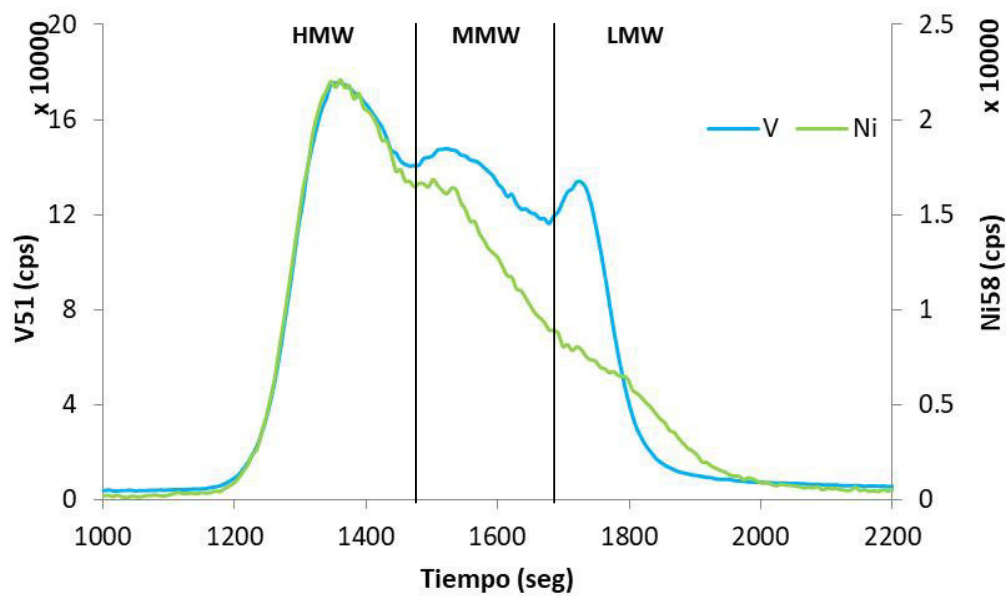


Figura 20. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el residuo atmosférico Zuata.

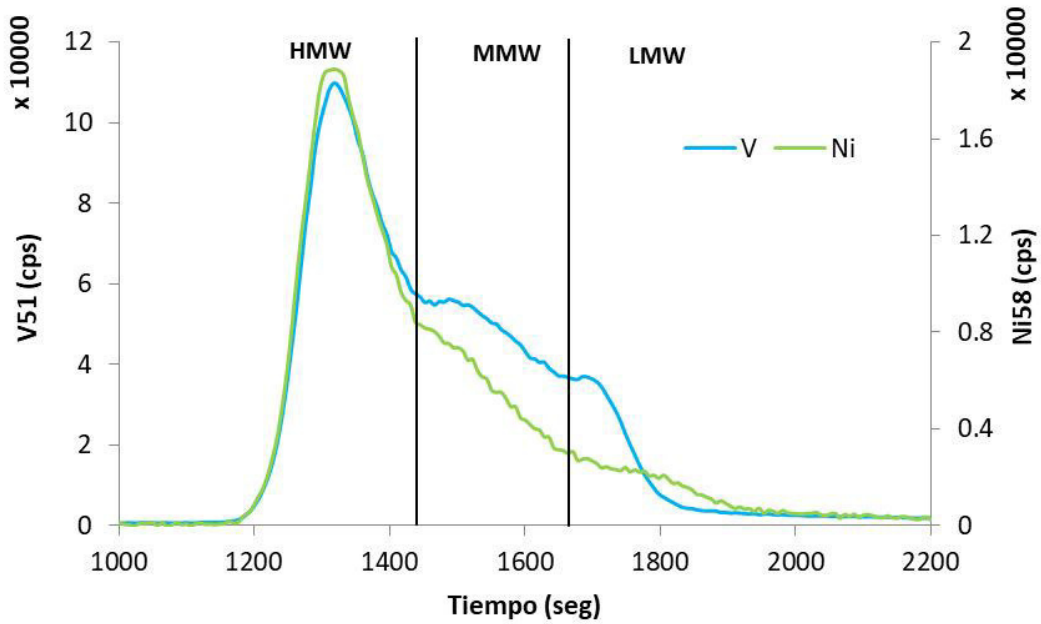


Figura 21. Superposición de los perfiles de V y Ni obtenidos para el residuo de vacío Safaniya.

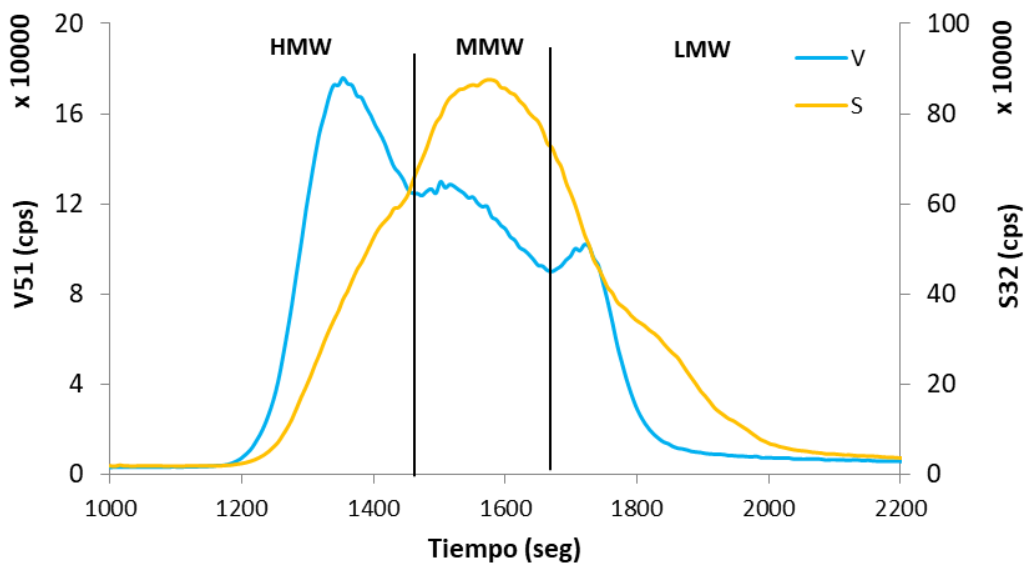


Figura 22. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Ayacucho.

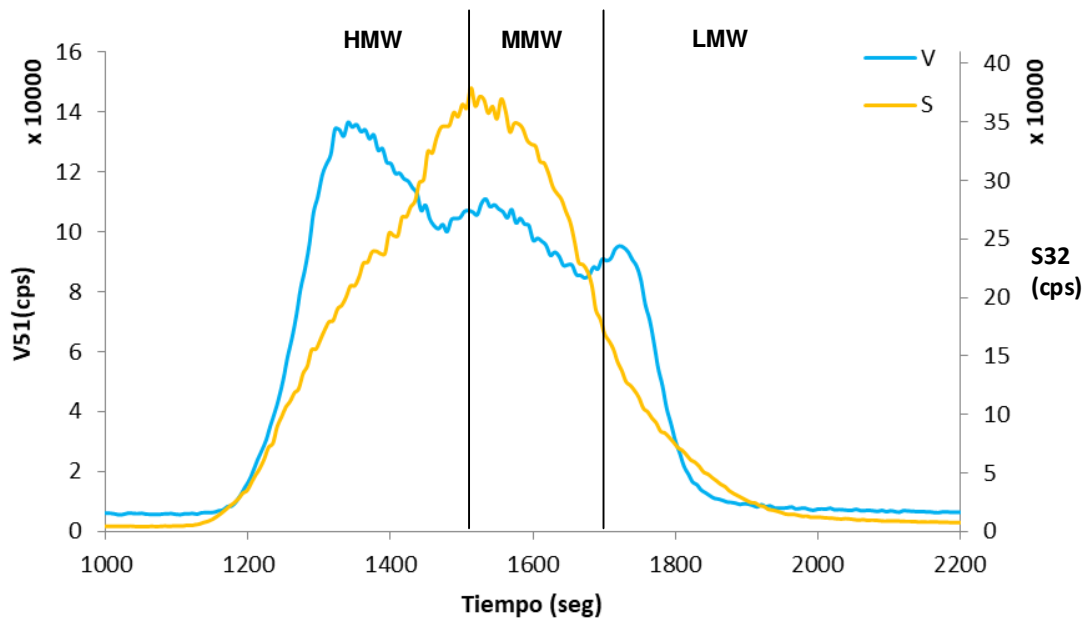


Figura 23. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Carabobo.

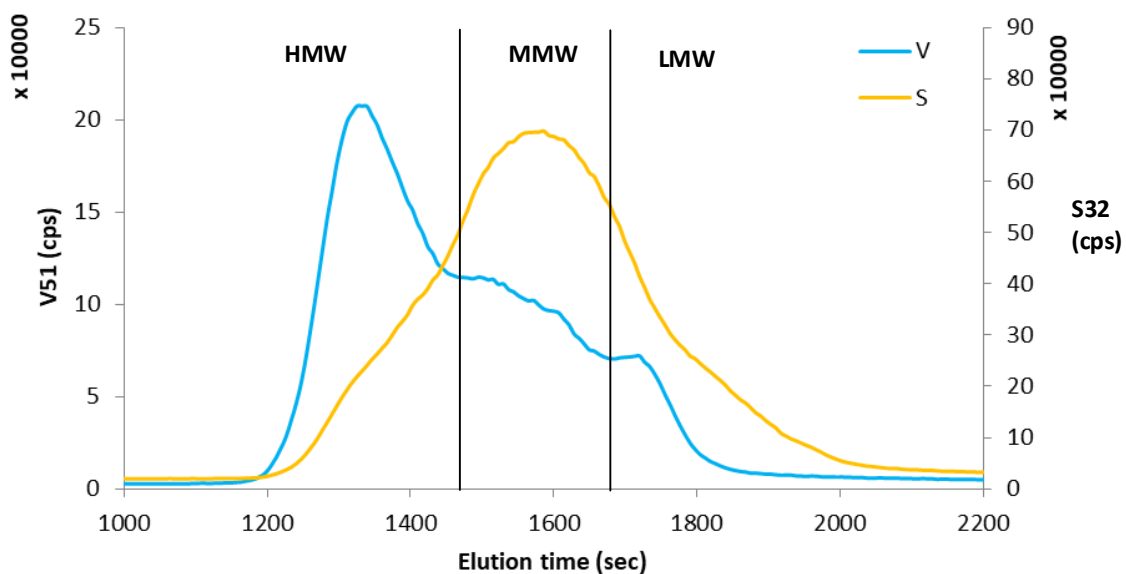


Figura 24. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Tía Juana.

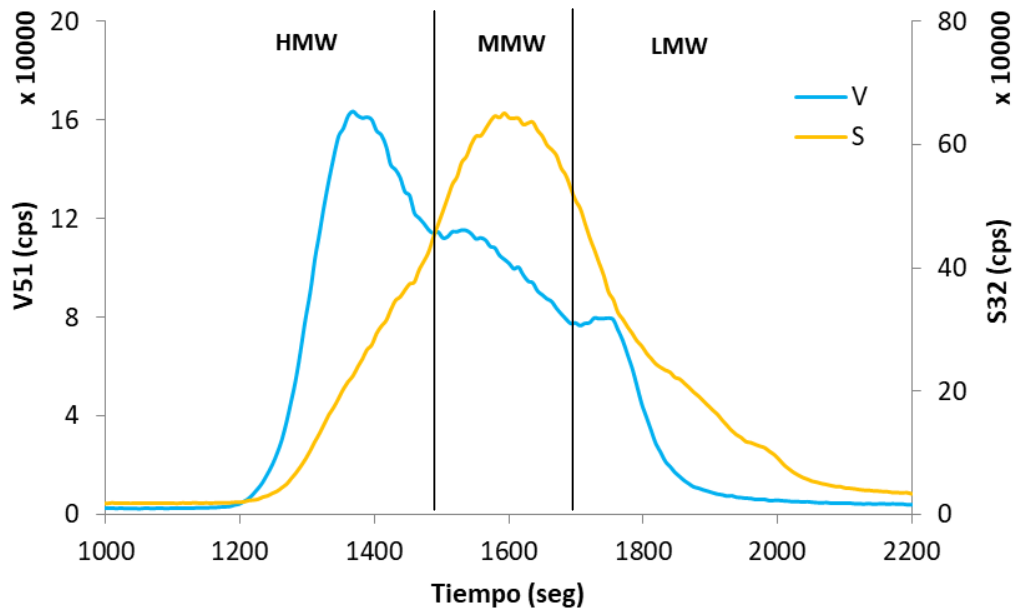


Figura 25. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el crudo Urdaneta.

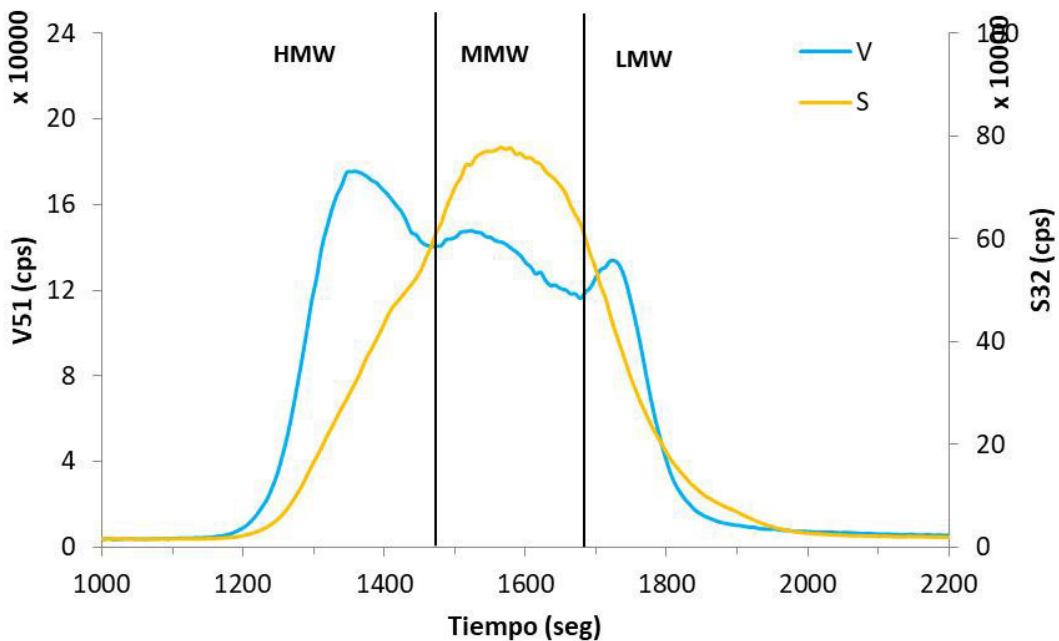


Figura 26. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el residuo atmosférico Zuata.

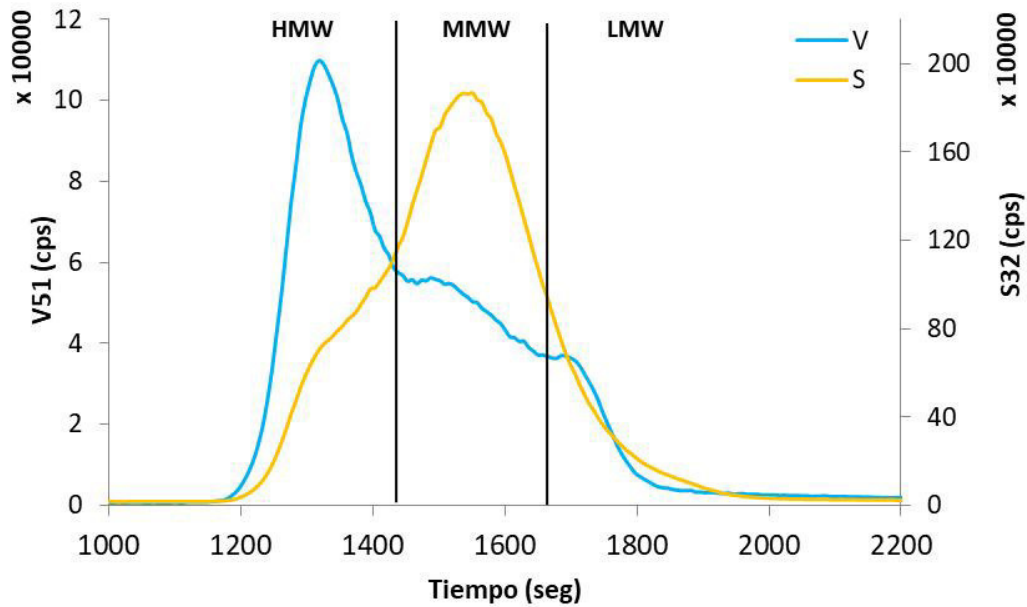


Figura 27. Superposición de los perfiles de V y S obtenidos para el residuo e vacío Safaniya.

Discusión de resultados. Los resultados mostrados en las figuras 16-27, nos permiten diferenciar tres diferentes distribuciones de tamaño molecular para el V, Ni y S. En el caso del Ni y S, no todos los máximos fueron observados, pero si ligeros puntos de inflexión.

Distribución porcentual de compuestos de V, Ni y S con HMW, MMW y LMW

Partiendo de que cada distribución de peso molecular observada muestra un ensanchamiento de banda simétrico en torno a su máximo (comportamiento gaussiano), se calculó el área bajo la curva para las diferentes señales observadas (V, Ni y S) tomando como límites para la integración, los tiempos de elución correspondientes para cada pico observado en la distribución de pesos moleculares los compuestos de V, por ser estos lo de mayor resolución.

Como podrá observarse en la figura 28, los resultados muestran como en promedio, para los compuestos que contienen V y Ni, predominan aquellos con HMW (~50%), seguido de los compuestos con MMW (~30%) y en menor medida, los compuestos con LMW (~20%).

Por su parte, para los compuestos que contienen S, predominan los compuestos con MMW (~ 50%), seguido de los compuestos con HMW y LMW (~25% cada uno).

Sobre alguna correlación entre la gravedad API y la forma de la distribución de pesos moleculares para los compuestos de V y Ni, no se encontró correlación alguna, lo que demuestra que la distribución depende más del origen del crudo y lugar que de la gravedad API del mismo.

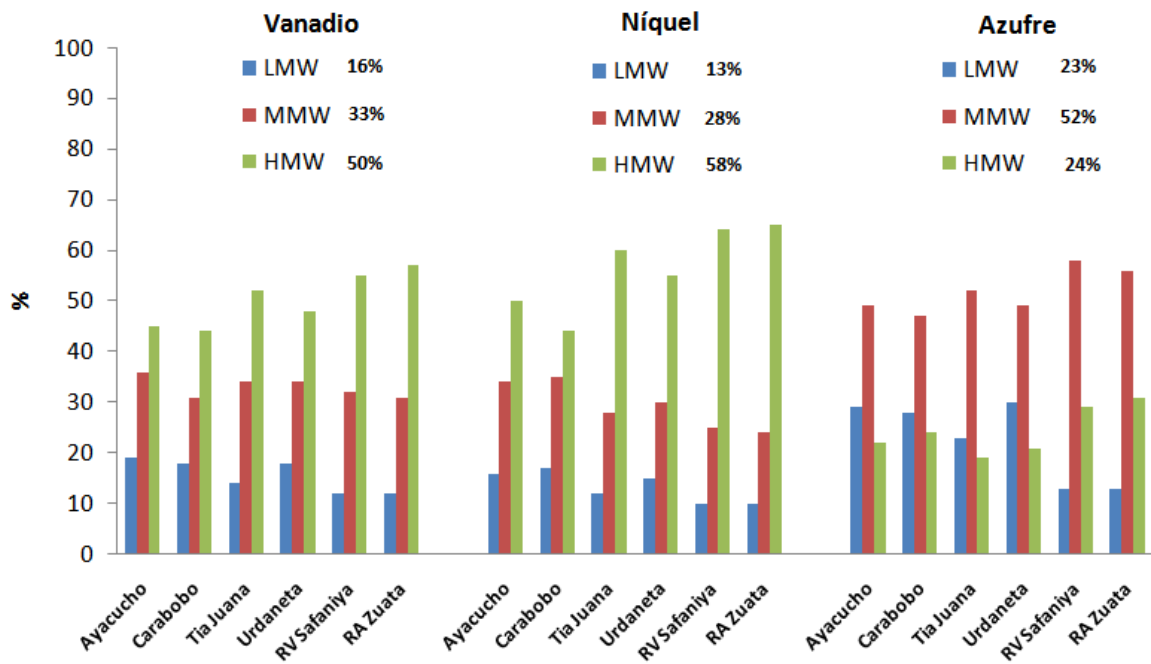


Figura 28. Distribución porcentual de compuestos con V, Ni y S en crudos y residuos en función de su peso molecular (HMW, MMW y LMW).

Distribución de V, Ni y S en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos

Los porcentajes obtenidos de **Saturados**, **Aromáticos**, **Resinas** y **Asfaltenos** obtenidos para cada crudo y residuo evaluado se muestran en la tabla 7. En estos, puede observarse como las fracciones con las mayores concentraciones, guardan relación con el tipo de muestra

Por ejemplo, el porcentaje de asfaltenos y resinas fue mayor en los crudos extrapesados y residuos, mientras que el porcentaje de saturados y aromáticos lo fue en los crudos pesados.

Tabla 7. Porcentaje de SARA obtenidos para los crudos y residuos usados en este trabajo.

| Crudo o Residuo | Asfaltenos | Resinas | Aromáticos | Saturados |
|------------------------|-------------------|----------------|-------------------|------------------|
| Ayacucho | 17 | 39 | 29 | 19 |
| Carabobo | 12 | 34 | 30 | 22 |
| Tia Juana | 7 | 29 | 34 | 31 |
| Urdaneta | 6 | 25 | 25 | 35 |
| RV Safaniya | 15 | 36 | 33 | 16 |
| RA Zuata | 14 | 34 | 35 | 17 |

Con respecto a los porcentajes de V, Ni y S presente en las diversas fracciones SARA, se observa que los compuestos con V (figura 29) y Ni (figura 30) se concentran casi totalmente entre los asfaltenos y las resinas, mientras que los compuestos con S, se concentran entre las resinas y los aromáticos, seguidos de los asfaltenos y en menor medida de los saturados (figura 31). Resultados similares fueron obtenidos por Wood et al., [36] para los compuestos de S.

Sobre la influencia de la naturaleza del crudo en la distribución porcentual, no se observó una diferencia significativa que permita concluir alguna tendencia en la distribución.

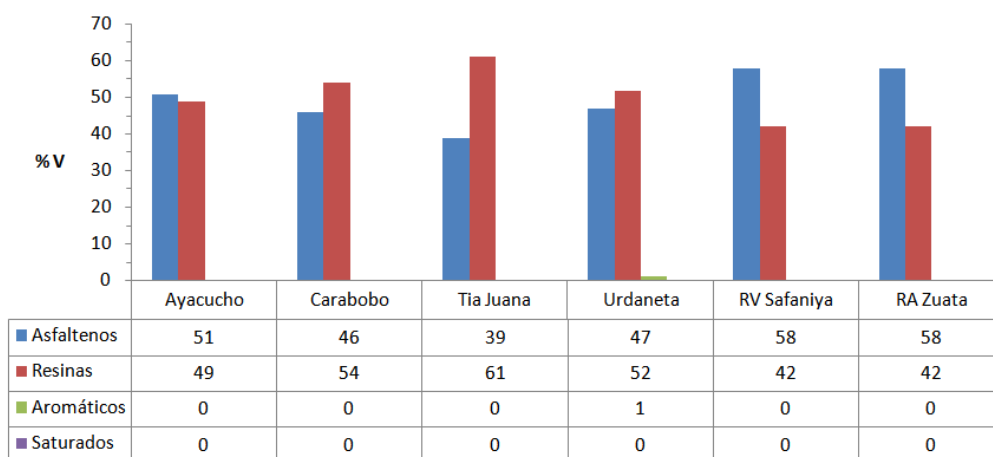


Figura 29. Distribucion porcentual de V en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados.

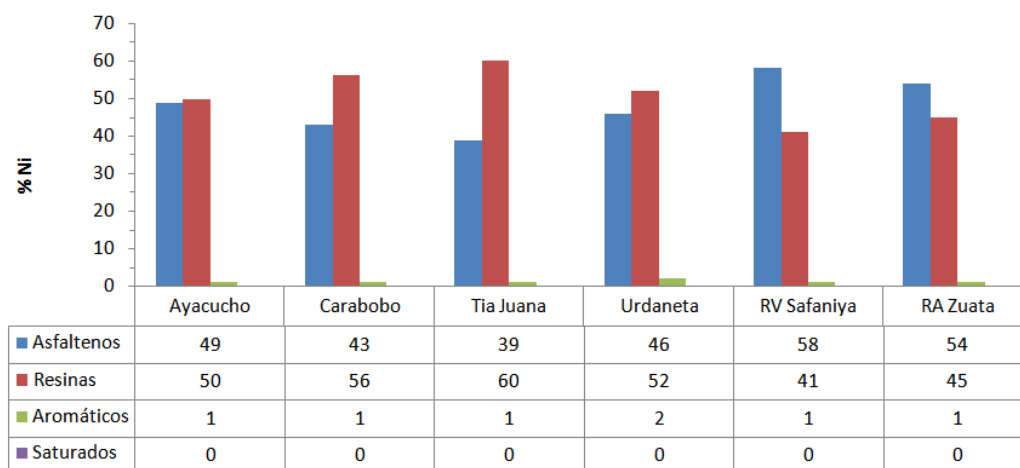


Figura 30. Distribucion porcentual de Ni en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados.

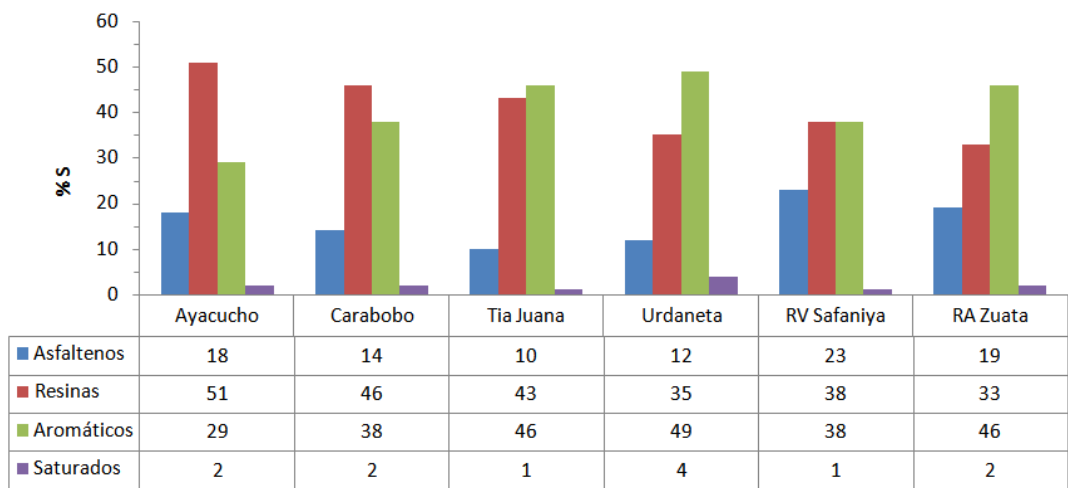


Figura 31. Distribucion porcentual de S en SARA presentes en los crudos y residuos evaluados.

Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en SARA

Las distribuciones de pesos moleculares obtenidas para los compuestos de V, Ni y S en cada fracción SARA, se muestran en las figuras 32-35.

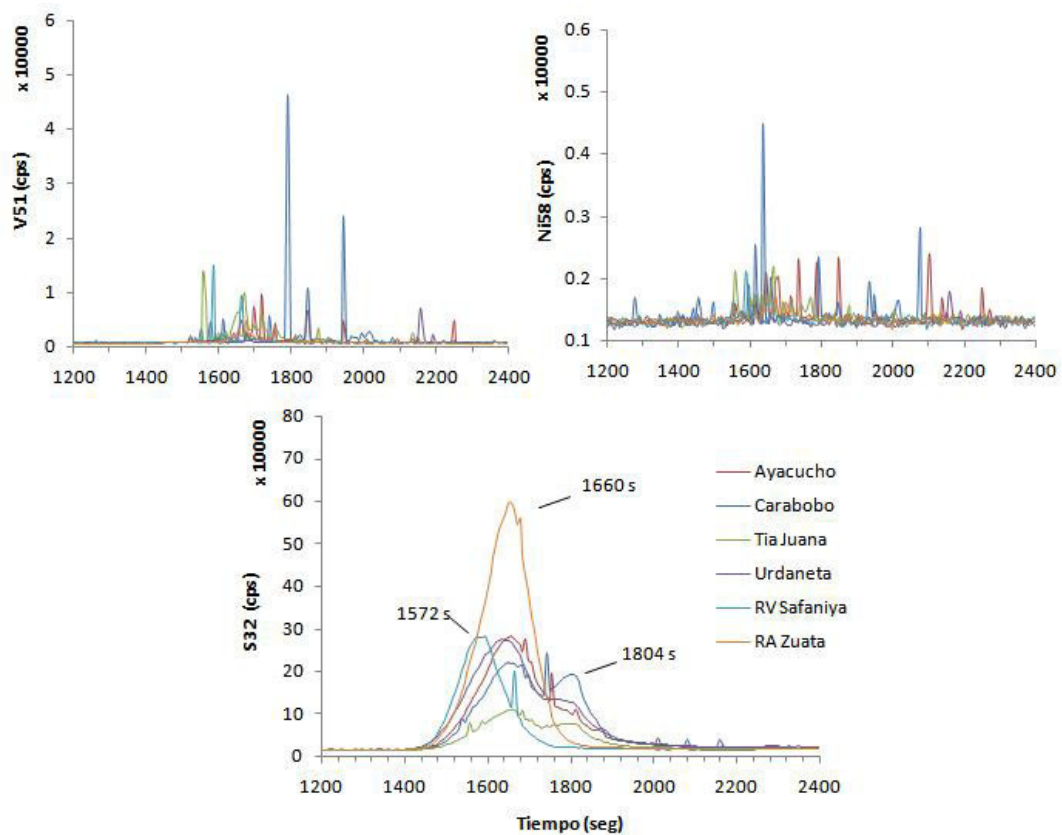


Figura 32. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Saturados obtenidos de los crudos y residuos evaluados.

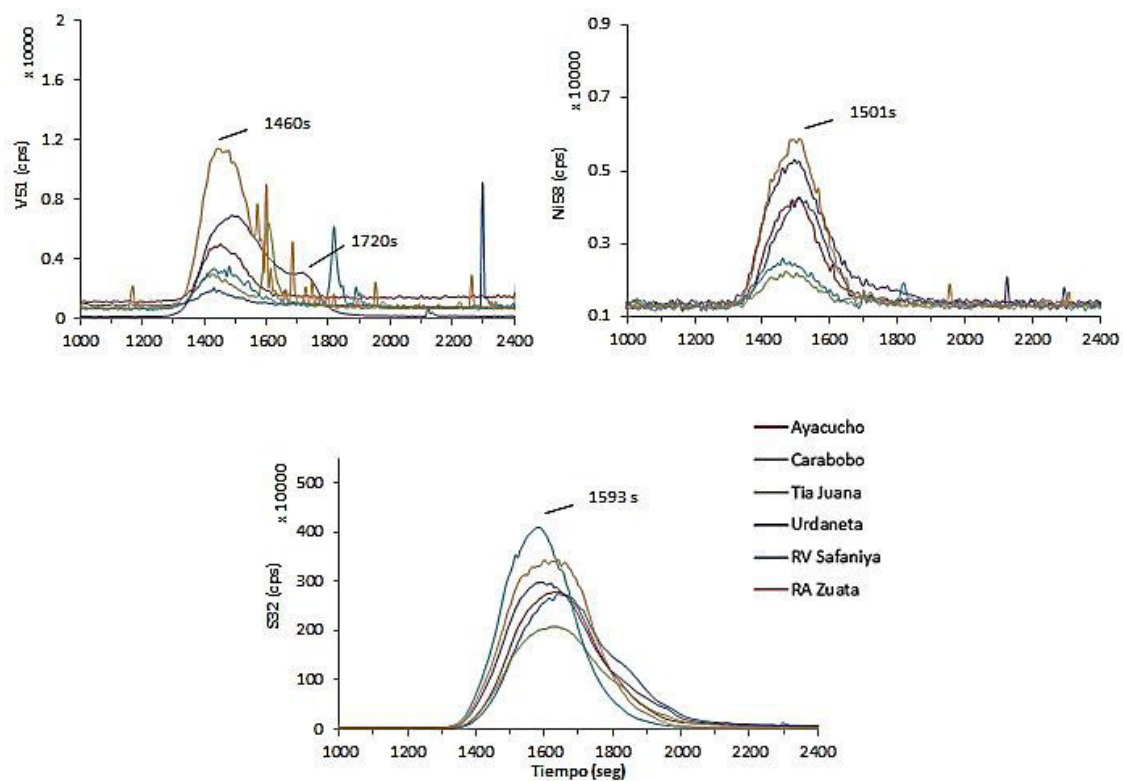


Figura 33. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Aromáticos obtenidos de los crudos y residuos evaluados.

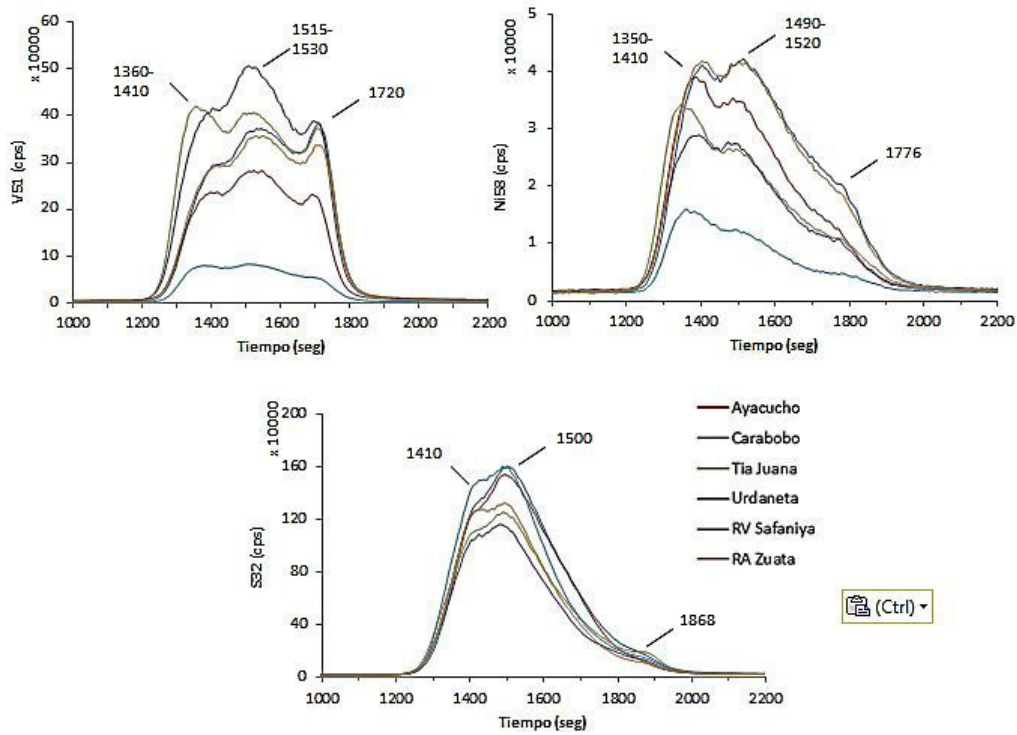


Figura 34. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Resinas obtenidos de los crudos y residuos evaluados.

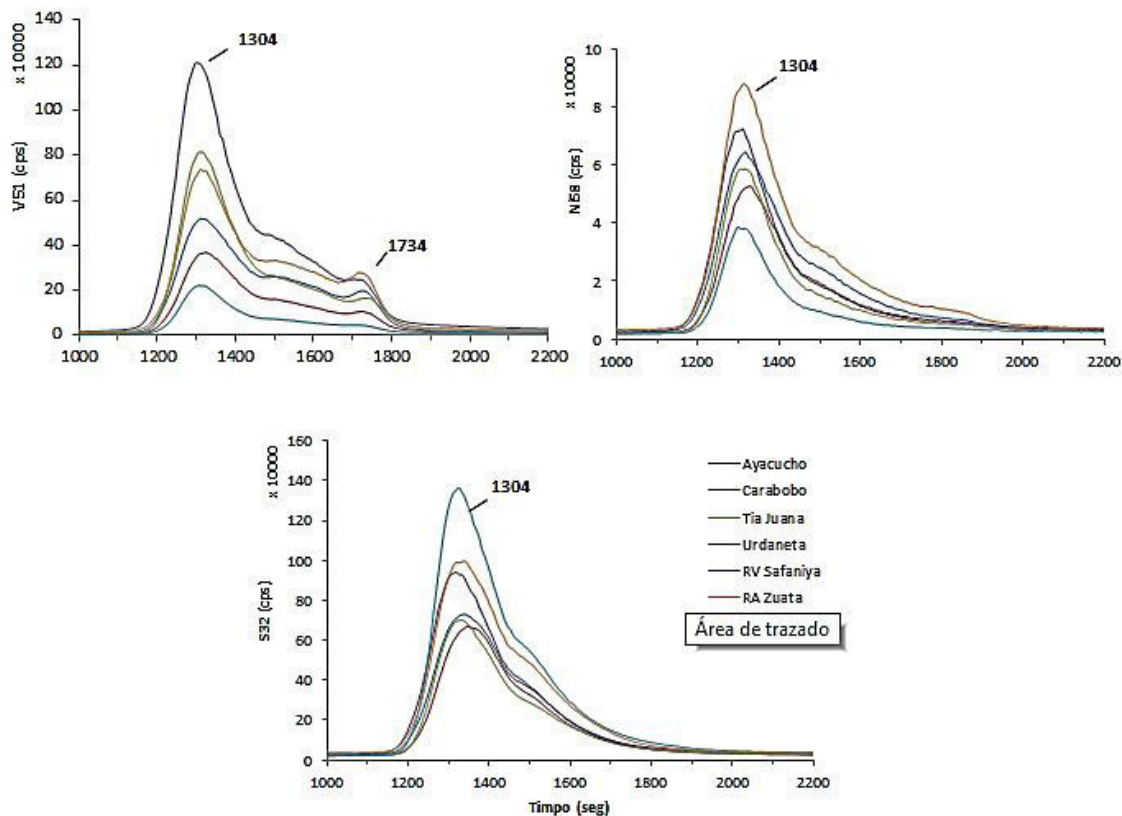


Figura 35. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en Asfaltenos obtenidos de los crudos y residuos y evaluados.

Discusión sobre las distribuciones de tamaño observadas. Dada la baja concentración de V y Ni encontradas en los saturados y aromáticos, los resultados de estas fracciones no son discutidos. Sobre la distribución en las resinas y asfaltenos, puede observarse como a diferencia del crudo, una fracción trimodal de acuerdo a su peso molecular, es fácilmente distinguible para los compuestos que contienen V, y en menor medida, para los compuestos que contienen Ni y S.

Igualmente, se observa como la distribución de pesos moleculares entre resinas y asfaltenos son bastantes diferentes entre sí para el V, Ni y S, encontrándose que en los asfaltenos predominan ampliamente los compuestos

con HMW (entre un ~70%, figura 36), mientras en las resinas, predominan los compuestos con MMW (~50%). Es de hacer notar la presencia en un alto porcentaje de compuestos con HMW (~25%), lo cual, parece demostrar la existencia de asfaltenos solubles en dichos maltenos (ASM), tema que será discutido en el capítulo 4. (Figura 37)

Con respecto al porcentaje de compuestos con S, a diferencia del V y Ni, estos están presentes además de los asfaltenos y resinas, en los aromáticos y saturados. En estas últimas, se encontró que en los aromáticos, predominan los compuestos con MMW (~70%). En el caso de los saturados, los compuestos eluidos son todos de LMW.

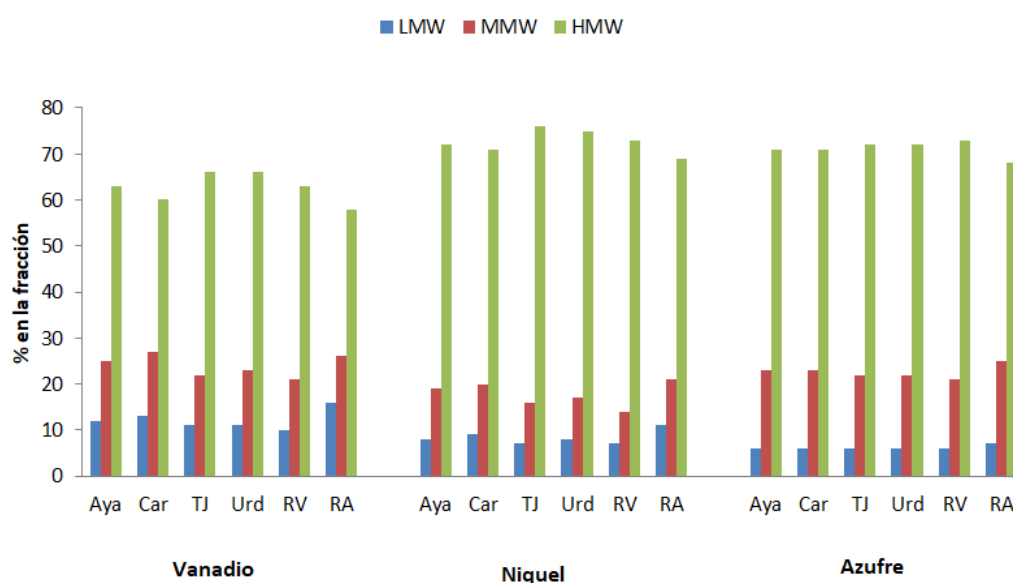


Figura 36. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo V, Ni y S en asfaltenos para los crudos y residuos evaluados.

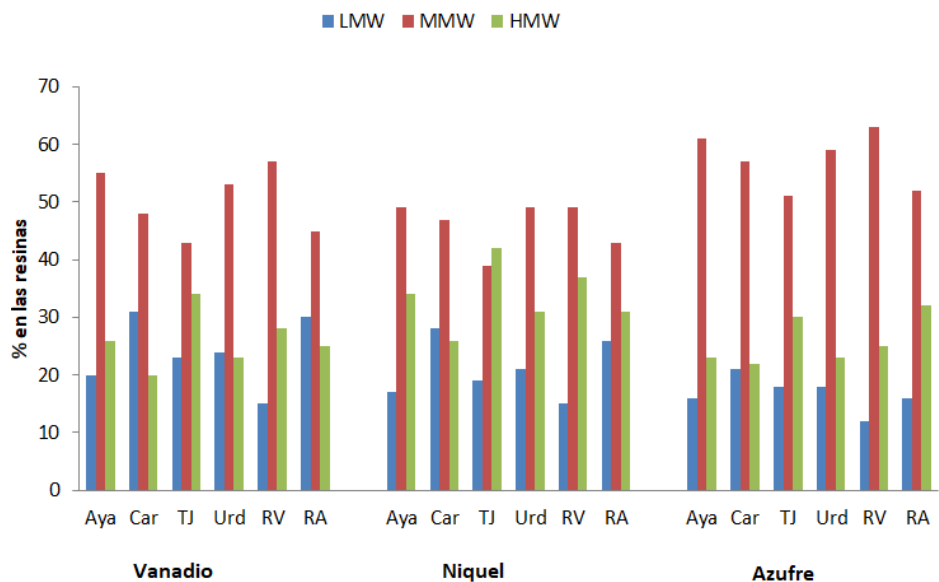


Figura 37. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo V, Ni y S en resinas para los crudos y residuos evaluados.

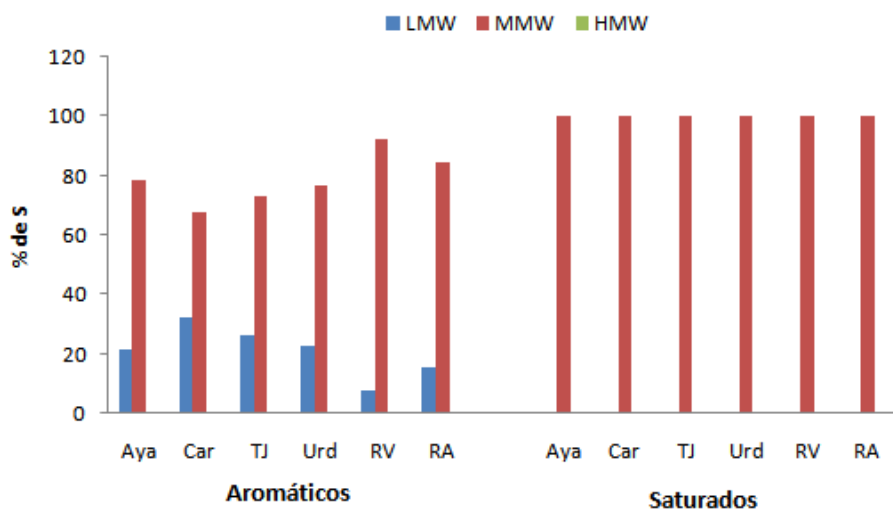


Figura 38. Distribucion porcentual de compuestos con HMW, MMW y LMW conteniendo S en aromaticos y saturados para los crudos y residuos evaluados.

Influencia de la separación SARA en las distribuciones de pesos moleculares

Para descartar que la separación SARA cambiara la distribución de pesos moleculares presentes originalmente en el crudo debido a las múltiples procesos a la que es sometida la muestra (precipitación de asfaltenos, separación cromatográfica con solventes de diferentes polaridades) se procedió a comparar el perfil obtenido (solo el perfil, no la intensidad) para la distribución de tamaño de compuestos de V con la señal obtenida de la suma de las señales ponderadas para las resinas y los asfaltenos (se multiplicó la intensidad por el porcentaje de cada fracción en el crudo). Igualmente, se comparó el perfil de los maltenos con el de las resinas. Los resultados de ambas comparaciones se muestran en las figuras 39 y 40 y permiten concluir que la separación SARA, no modifica la relación existente originalmente en el crudo entre compuestos con HMW, MMW y LMW.

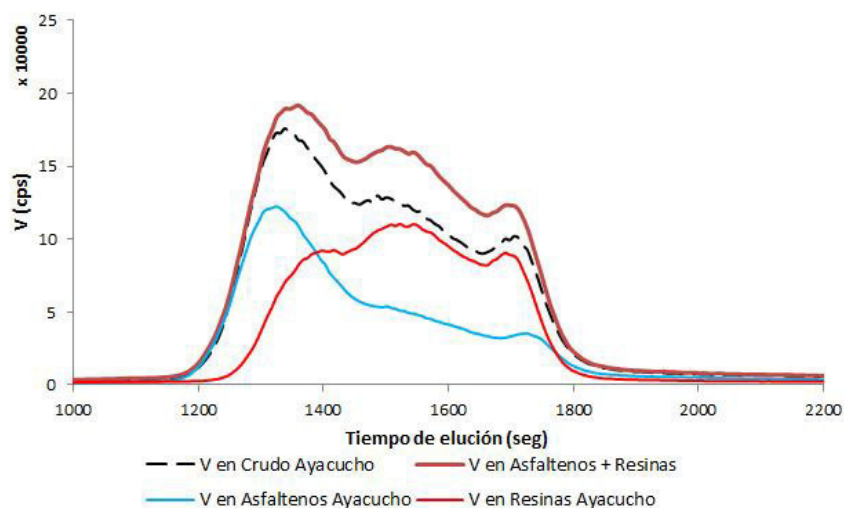


Figura 39. Comparación entre la distribución por tamaño obtenida para compuestos con V obtenidas del crudo Ayacucho y sus respectivos asfaltenos y resinas.

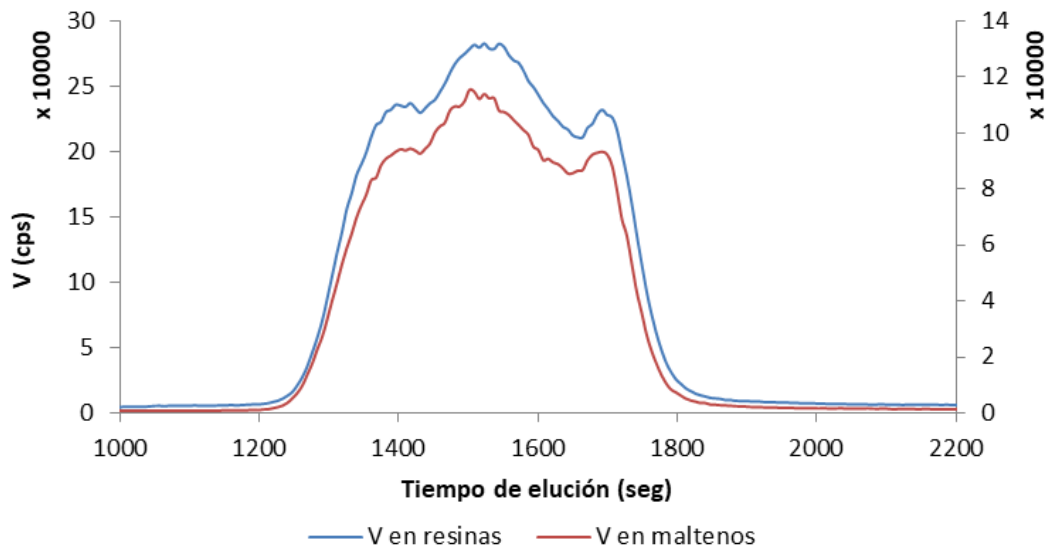


Figura 40. Distribucion por tamaño de compuestos con V en maltenos y sus respectivas resinas.

Capítulo I. Conclusiones y comentarios

Del estudio de la distribución por tamaño para los compuestos con V, Ni y S presentes en el crudo, se determinó que existen al menos tres grandes distribuciones de pesos moleculares a partir de las distribución trimodal obtenida para los compuestos con V, dado que en el caso de los compuestos de Ni, la distribución aparente es bimodal, y en el caso de los compuestos de S, monomodal. Sin embargo, el análisis detallado de cada cromatograma, permite observar claros indicios del solapamiento entre las tres distribuciones debido a la alta polidispersidad de pesos moleculares observados en la distribución de mayores concentraciones. Para la identificación de tales distribuciones, se usó la nomenclatura usada por Desprez et al., [33]

Para todas las muestras, se encontró que aproximadamente el 80% de los compuestos con V y Ni se distribuyen entre compuestos con MMW y HMW, mientras que aproximadamente el 55 % de los compuestos con S, se ubican en la zona con MMW. Es de hacer notar que en promedio, no más del 22 % de los compuestos con V y Ni poseen LMW.

Con respecto a la distribución porcentual y por tamaño de estos compuestos en sus fracciones SARA, se encontró que el 99% del V y Ni se ubica entre los asfaltenos y resinas, mientras que aproximadamente el 85 % del S presente en el crudo, se distribuye entre las resinas y los aromáticos.

Sobre la distribución en específico del V, Ni y S en sus fracciones SARA, se encontró que aproximadamente el 70% de los compuestos presentes en los asfaltenos presentan HMW, mientras que en las resinas las aproximadamente el

50% presentan MMW. Con respecto a la distribución de pesos moleculares para los compuestos de V en las resinas, es de resaltar la presencia de un porcentaje importante (~25%) de compuestos con HMW, siendo razonable suponer que tales compuestos sean asfaltenos solubles en maltenos.

Sobre alguna influencia en la distribución de pesos moleculares en el método de separación de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, similar a la influencia de la destilación del crudo, no se encontraron diferencias significativas, específicamente en la forma del cromatograma obtenido para el crudo y la suma de la señal total a partir de las señales en los asfaltenos y resinas. Igualmente, no se observaron diferencias entre el perfil de V en los maltenos y sus respectivas resinas.

Capítulo II

Método para la separación de compuestos de V y Ni de acuerdo a su peso molecular en maltenos por extracciones líquido-líquido

Capítulo II. Resumen

Se ha desarrollado y evaluado un método a través de extracciones líquido-líquido mediante cromatografía de permeación en gel con plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas (GPC-ICP MS) para la separación de compuestos con alto, medio y bajo peso molecular (HMW, MMW y LMW) que contiene V, Ni y S presentes en maltenos. En este método, los maltenos se disolvieron en n-heptano (HEP) y la extracción con metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN) y dimetilformamida (DMF) se evaluó mediante GPC - ICP MS en los extractos y maltenos remanentes.

El resultado muestra que la extracción con ACN es más eficiente que el MeOH para la extracción de compuestos con LMW que contiene V (nuestro elemento de referencia) y más selectivo que el DMF (con este solvente, se extraen compuestos de LMW y MMW). Por esto, se realizó una extracción secuencial aplicando en primer lugar ACN para extraer selectivamente los compuestos de LMW, seguido de extracciones con DMF al malteno resultante para separar los compuestos con MMW de los compuestos de HMW que permanecieron en el malteno remanente final.

Los resultados muestran por primera vez en la literatura que es posible separar las tres especies de V y Ni de los compuestos presentes en los maltenos de acuerdo con su peso molecular (HMW, MMW y LMW) realizando este procedimiento de extracción.

Chapter II. Abstract

A method through liquid-liquid extractions has been developed and evaluated by gel permeation chromatographic with inductively coupled plasma and mass spectrometry (GPC-ICP MS) for the separation of compounds with high-, medium- and low molecular weight (HMW, MMW and LMW) containing V, Ni and S present in maltenes. In this method, the maltenes were dissolved in n-heptane (HEP) and the extraction with Methanol (MeOH), Acetonitrile (ACN) and Dimethylformamide (DMF) was evaluated by GPC – ICP MS in the extracts and remanent maltenes.

The result show that the extraction with ACN is more efficient than the MeOH for the removal of the compounds with LMW containing V (our reference element), and more selective than the DMF (with this solvent, compounds with LMW and MMW are extracted). Because of that, a sequential extraction was performed by applying firstly ACN in order to selectively remove the LMW compounds, followed by extractions with DMF in the resulting maltene in order to separate MMW compounds from HMW compounds staying in the final remanent maltene.

The results show for the first time in the literature that it is possible to separate the three V and Ni species of compounds present in the maltenes according to their molecular weight (HMW, MMW and LMW) by performing this procedure of extraction.

Capitule II. Résumé

Il a été développé et évalué un procédé par extraction liquide-liquide par exclusion de taille de chromatographie spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (GPC ICP-MS) pour séparer les composés à forte, moyenne et faible poids moléculaire (HMW, MMW et LMW) contenant V, Ni et S présents dans les maltènes. Dans ce procédé, les maltènes ont été dissous dans du n-heptane (HEP) et extraction avec du méthanol (MeOH), l'acétonitrile (ACN) et de diméthylformamide (DMF) a été évaluée par GPC ICP MS dans les extraits et maltènes restant.

Le résultat montre que l'extraction avec ACN est plus efficace que MeOH pour éliminer les composés avec LMW contenant V (notre élément de référence) et plus sélectif que le DMF (avec ce solvant, avec des composés de faible poids moléculaire et sont extraits MMW) . Par conséquent, une extraction séquentielle en utilisant d'abord ACN pour extraire sélectivement des composés de faible poids moléculaire, suivi par une extraction avec du DMF dans le maltène résultant pour séparer les composés de MMW HMW composés restant dans le résidu maltène finale a été réalisée.

Les résultats montrent pour la première fois dans la littérature qu'il est possible de séparer les trois espèces de composés V et Ni présents dans les maltènes en fonction de leur poids moléculaire (HMW, LMW et MMW) l'exécution de cette méthode d'extraction.

Introducción

Los resultados presentados en el capítulo II de este trabajo, mostraron que los compuestos de V y Ni presentes en el crudo se distribuyen casi en su totalidad entre las resinas y los asfaltenos. Igualmente, pudo observarse que la distribución de compuestos de V y Ni con HMW, MMW y LMW presente en las resinas, es el mismo que se encuentra presente en los maltenos (figura 40).

Por esta razón, como estrategia para desarrollar una metodología de separación para resinas y asfaltenos por separado, se decidió usar los maltenos directamente y desarrollar un método de separación para esta fracción en lugar de las resinas. Esto, tomando en cuenta que la separación de las resinas pasaría hacer una etapa adicional del proceso de extracción, que requeriría un tiempo adicional, además de un mayor consumo de material (fase estacionaria) y poco rendimiento.

Sobre la metodología a usar para los maltenos, la revisión bibliográfica acerca de los métodos de extracción de compuestos con V y Ni (tabla 8) nos permitió plantear un nuevo método de extracción basado en extracciones liquido-liquido, parecido al desarrollado por Hajibrahim (1982) y Wiggs et al., (1985), específicamente este último. A diferencia de ambos trabajos, en este se evaluaron otros solventes polares inmiscibles con el malteno, además del metanol. La efectividad del método desarrollado se evaluó por GPC ICP MS.

Tabla 8. Principales trabajos reportados con extracción y separación de compuestos con V y Ni presentes en crudos y residuos.

| Autores | Metodología | Caracterización | Separación por tamaño |
|------------------------------|---|-----------------------------|--|
| Hajibrahim, 1982 [37] | Extracción con 100 mL de metanol a 5 g de crudo disuelta en la mínima cantidad de tolueno. El extracto fue purificado por CLA. | HPLC-NP-DAD | No |
| Biggs et al., 1985 [20] | Separación por GPC-ICP OES y extracción con metanol a una solución de crudo en xileno. | | Si pero con superposición |
| Reynolds y Biggs, 1986 [35] | Separación SARA y separación por GPC-ICP OES | GPC-ICP OES | Si pero con superposición |
| Fish et al., 1984 [38] | Extracción líquido-líquido empleando 5 extracciones piridina:agua (4:1) de 50 mL c/u a 40 mL de una solución de xileno con 0,5 g de asfaltenos disueltos. Los 5 extractos fueron filtrados y el solvente removido. | GPC-AAS HPLC-RP-DAD | Si pero con superposición |
| Galimov et al., 1993 [39] | Extracción con diferentes líquidos a asfaltenos mediante reflujo | UV Vis | No |
| Ali et al., 1993 [40] | Para la extracción en asfaltenos se usó benceno/acetoneitrilo. Para el residuo se usó metanol. Cada extracto fue purificado por CLA | UV/Vis HPLC-RP-DAD MS | No |
| Pearson and Green, 1993 [41] | Separación en Ácidos, Bases y Neutros | | No |
| Ysambertt et al., 1995 [42] | Extracción Soxhlet a slurry con metanol y acetoneitrilo de manera secuencial. Cada extracto fue colectado por separado. Cada extracto fue purificado por CLA | | |
| Pena et al., 1996 [43] | Separación del crudo y maltenos por CLA. | UV/Vis MS HPLC-RP-DAD | No |
| Marquez et al., 1999 [44] | Separación por SARA, Extracción Soxhlet a slurry formado y liofilización. El estudio fue comparativo. | | No |
| Xu et al., 2005 [45] | Extracción Soxhlet a slurry con Acetoneitrilo. | UV/Vis MS | No |
| Yin et al., 2009 [46] | Separación de asfaltenos por reacción con ion vanadilo para su separación por cromatografía. | | |
| Gao et al., 2012 [47] | Extracción con ACN y purificación por CLA | UV/Vis MS | No |
| Zhao et al., 2013 [48] | Extracción Soxhlet a slurry con metanol y tolueno de manera secuencial. Cada extracto fue recolectado por separado y purificado por CLA. | UV/Vis ICR MS | No |
| Milordov et al., 2013 [49] | Extracción con acetona a soluciones de asfaltenos al 10% en benceno en una relación 3:1 en agitación por 15 minutos a 50°C. Después de esto, la solución fue filtrada y el solvente rotaevaporado. El mismo procedimiento se repitió con DMF. | UV/Vis | No |
| Desprez et al., 2014 [33] | Separación por punto de ebullición y cromatografía de permeación en gel. | GPC-ICP MS | Si pero con superposición |
| Liu et al., 2015 [50] | Extracción Soxhlet a slurry con metanol, DMF y tolueno de manera secuencial. Cada extracto fue recolectado por separado y purificado por CLA. | | No, pero se menciona la presencia de tres diferentes tipos de compuestos con V |
| Park et al., 2016 [21] | Separación SARA y separación por GPC-ICP MS | UV/Vis GPC-ICP MS | Si pero con superposición |
| Vargas et al., 2017 [51] | Separación por CLA | UV/Vis GPC ICP MS | Si pero con superposición |
| Gascon et al., 2017 [52] | Separación SARA y separación por GPC-ICP MS | GPC-ICP MS | Si pero con superposición |

Teoría de los métodos de extracción líquido-líquido

En general, se puede definir a la extracción líquido-líquido, como la separación de un componente del seno de la mezcla, por acción de un solvente que lo disuelve selectivamente.

En este caso, la Ley de Distribución o Ley de Partición, establece que “si a un sistema de dos fases líquidas inmiscibles o muy poco miscibles, se le agrega una cantidad de un tercer componente, soluble en ambas fases, éste se distribuirá en cada fase, de tal forma que el cociente que resulta de dividir las concentraciones logradas en cada fase será una constante, que sólo dependerá de la temperatura”. [53]

Si el par de disolventes empleados son absolutamente inmiscibles, se podría aplicar la siguiente descripción matemática en cada extracción

$$G_n = G_o \cdot \left(\frac{K_d \cdot V}{K_d \cdot V + S} \right)^n$$

donde: G_o = gramos del soluto en la solución a extraer
 V = volumen de la solución a extraer
 S = volumen del solvente extractante
 G_n = gramos del soluto que quedan en la solución a extraer luego de n extracciones
 K_d = constante de distribución
 n = número de extracciones

De la formula se deduce que a mayor número de extracción, menor será la cantidad de soluto en el remanente (G_n). Esto implica, mayor eficiencia en la extracción.

Solubilidades de compuestos porfirínicos

Las metaloporfirinas son compuestos organometálicos que tienen como estructura base un macrociclo formado por cuatro anillos pirrólicos unidos entre sí por grupos metinos con un metal en el centro del macrociclo unido al anillo mediante enlaces de coordinación (figura 41).

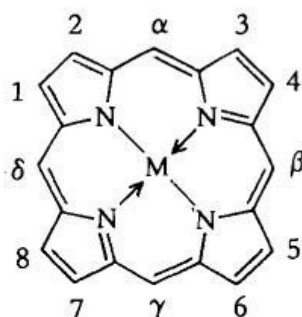


Figura 41. Estructura base de las metaloporfirinas.

Se diferencian entre sí, por los sustituyentes ubicados en la periferia de las metaloporfirinas, los cuales, parecen ser determinantes en la solubilidad de las mismas (tabla 9). [54] Igualmente, la interacción del macrociclo con el solvente también parece influir drásticamente en su solubilidad. (Figura 42) [55,56]

Tabla 9. Efecto del grupo alquilo en la solubilidad de metaloporfirinas (mo/L). [52]

| Alquilporfirina | Benceno | Etanol | n-Propanol |
|--|----------------|---------------|-------------------|
| Octametil-porfirina | 2.0 | insoluble | insoluble |
| λ,γ -dimetil-octametil-porfirina | 9.1 | insoluble | insoluble |
| λ,γ -dietil-octametil-porfirina | 730.0 | 18.0 | 25.0 |
| λ,γ -dipropil-octametil-porfirina | 1340.0 | 34.0 | 58.0 |
| λ,γ -dibutil-octametil-porfirina | 474.0 | 45.0 | 85.0 |

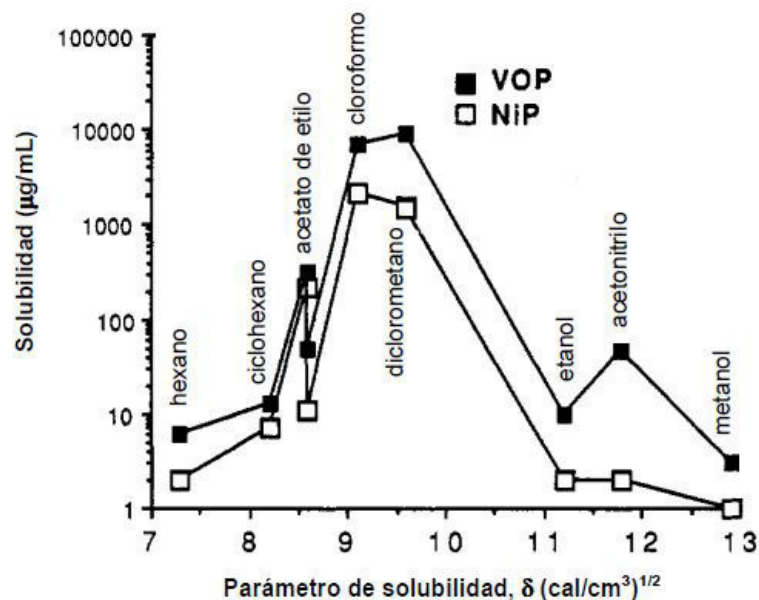


Figura 42. Solubilidad de la etioporfirina de Ni y VO en función del parámetro de solubilidad. [56]

Para este capítulo, se parte de la base de que las metaloporfirinas de V y Ni solubles en heptano durante la precipitación de los asfaltenos, presentan diferencia estructurales que condiciona su distribución en compuestos con HMW, MMW y LMW. Como se verá más adelante, dichas diferencias, guardan una relación con el solvente usado en las extracciones líquido-líquido.

Capítulo II. Metodología experimental

Instrumentación. Para las determinaciones de la distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S, se usaron los mismos equipos y condiciones mostradas en el capítulo I de este trabajo.

Muestras y estándares. Para este segundo capítulo, se usaron los maltenos de los crudos Carabobo (extrapesado de 8 API) obtenidos en la primera parte de este trabajo.

Como solventes para las extracciones líquido-líquido se usaron: heptano, acetonitrilo (ACN), metanol (MeOH) y dimetilformamida (DMF). El THF fue usado como fase móvil y para la preparación de las muestras. Todos los solventes eran grado HPLC Sigma Aldrich.

Para el seguimiento de la efectividad del método en la separación de compuestos con MMW y LMW, se usó la octaetilporfirina de vanadilo (Sigma Aldrich).

Metodología. Para el desarrollo del método por extracción líquido-líquido, se siguió el esquema mostrado en la figura 43. Inicialmente, se evaluó el efecto de 5 solventes en la extracción de compuestos con V y Ni.

Por su parte, para la optimización del método por extracción líquido-líquido, se siguió el esquema de la figura 44.

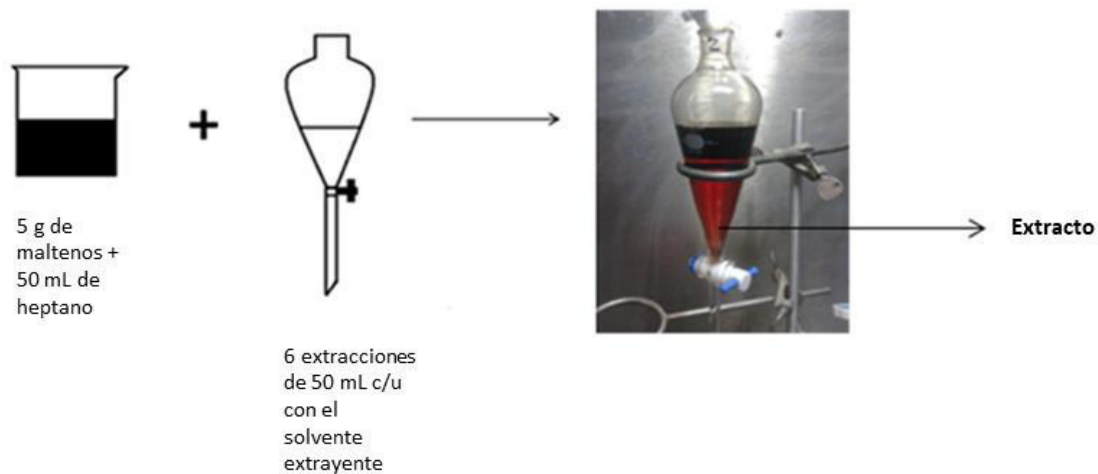


Figura 43. Esquema inicial usado para las extracciones líquido-líquido.

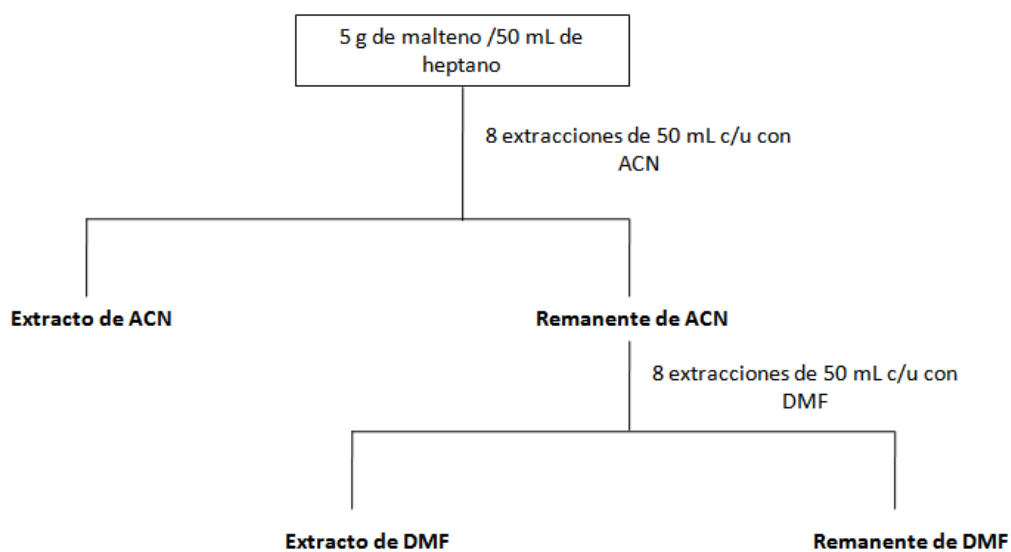


Figura 44. Esquema definitivo usado para las extracciones líquido-líquido.

Análisis por GPC-ICP MS. Para cada extracto parcial o total, la determinación de la distribución de pesos moleculares se hizo por GPC-ICP MS.

Capítulo II. Resultados y discusión

Los extractos obtenidos en sus respectivos solventes se muestran en la figura 45. Como puede observarse a simple vista por la coloración de los extractos obtenidos, se puede inferir la presencia de metaloporfirinas en los extractos obtenidos con MeOH y ACN por la coloración característica de estas en solución (rojo). Sin embargo, por su absorción en el UV-Vis, se puede ver que las metaloporfirinas están presentes en los extractos obtenidos con cada uno de los solventes evaluados y en el malteno remanente después de las extracciones con MeOH. (Figura 46)

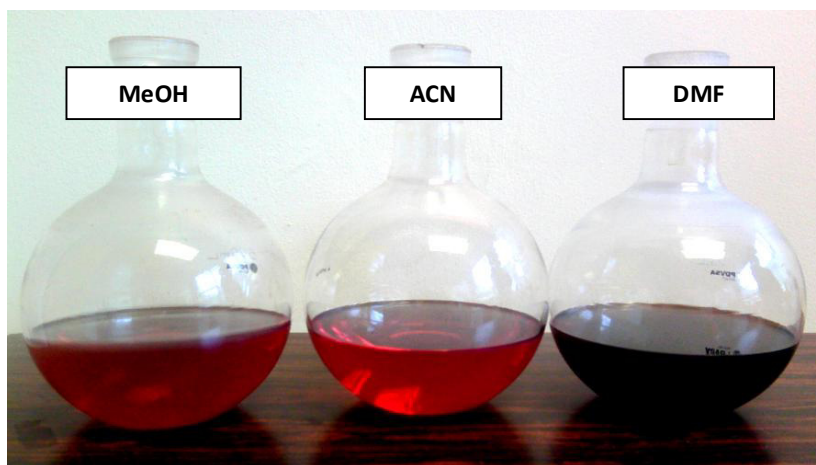


Figura 45. Extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF.

El porcentaje de malteno removido con cada solvente se muestra en la tabla 10.

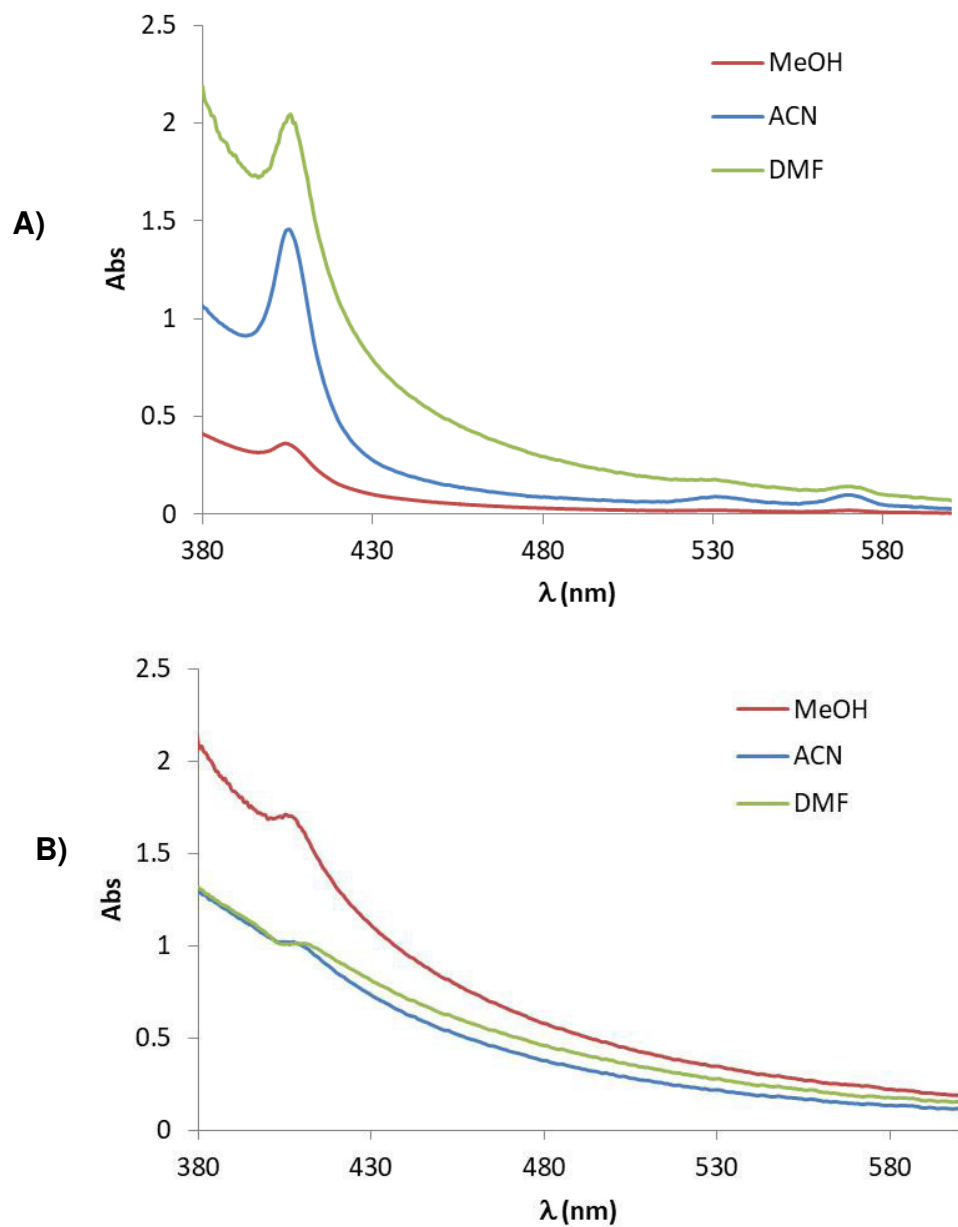


Figura 46. Absorción en el UV-Vis en A) extractos y B) maltenos remanentes obtenidos de las extracciones con MeOH, ACN y DMF.

Tabla 10. Porcentaje de malteno extraído con MeOH, ACN y DMF.

| Solvente | % Malteno removido | Constante dieléctrica, ϵ |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Acetonitrilo | 16 | 37 |
| Dimetilformamida | 27 | 38 |
| Metanol | 31 | 33 |
| Dimetilsulfoxido | - | 46,7 |
| Formamida | - | 111,0 |

Sobre el porcentaje de masa total removido con cada solvente, no se encontró una correlación entre este y la constante dieléctrica del solvente, por lo que se puede inferir que otras interacciones gobiernan la extracción en el malteno, las cuales serán discutidas más adelante en función de los compuestos extraídos.

Por ejemplo, del análisis del contenido de V, Ni y S extraído con cada solvente (figura 47) se puede observar como en total, el DMF extrae más compuestos de V, Ni y S en comparación con el metanol y el acetonitrilo.

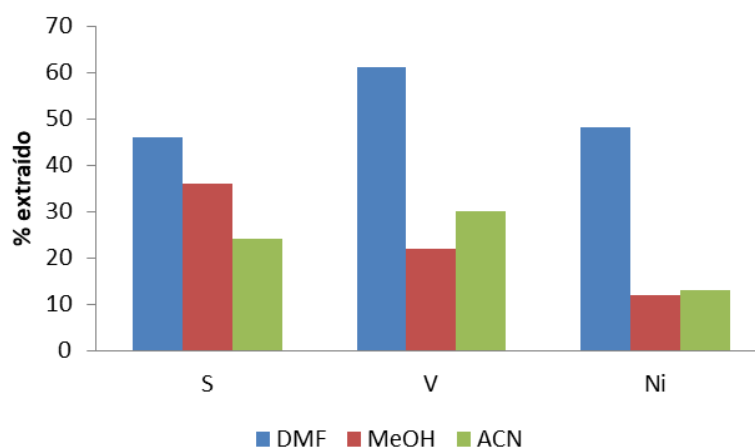


Figura 47. Porcentaje de extracción de compuestos con V, Ni y S en maltenos Carabobo con DMF, ACN y MeOH.

Sin embargo, un análisis detallado de la distribución por tamaño de los compuestos de V, Ni y S extraídos (figuras 48-50), demuestra que en términos de selectividad, el ACN y el MeOH son más selectivos para la extracción de compuestos con LMW que el DMF, aunque el MeOH los es en menor proporción en comparación con el ACN, como lo demuestra la presencia aun de compuestos con LMW en sus respectivos maltenos remanentes. (Figura 51-53). Tales diferencias, nos permitieron definir un método basado en extracciones secuenciales para lograr la separación de los diferentes compuestos presentes en función de su peso molecular.

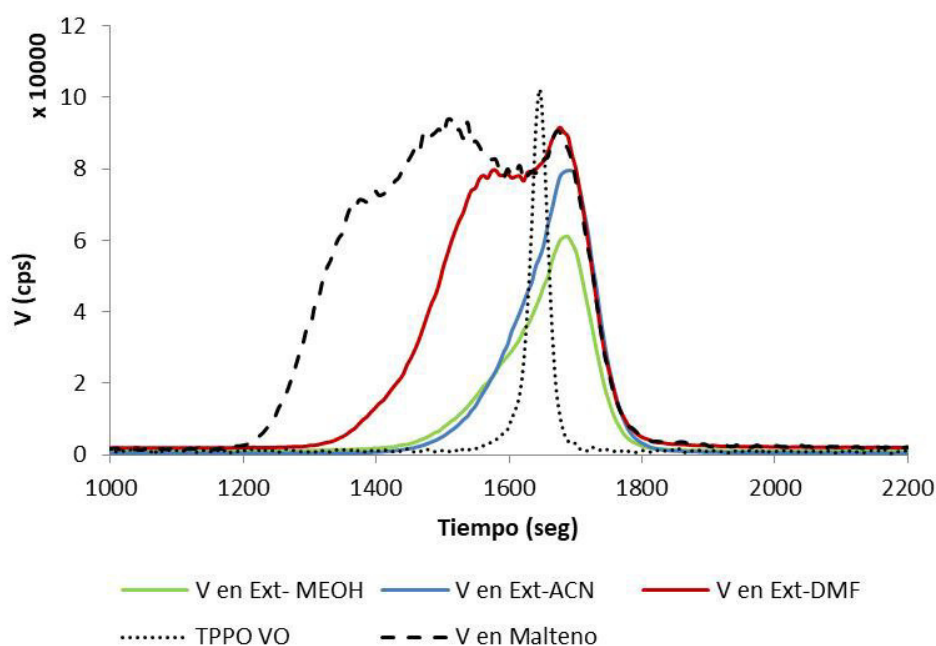


Figura 48. Distribución de pesos moleculares de compuestos con V en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo.

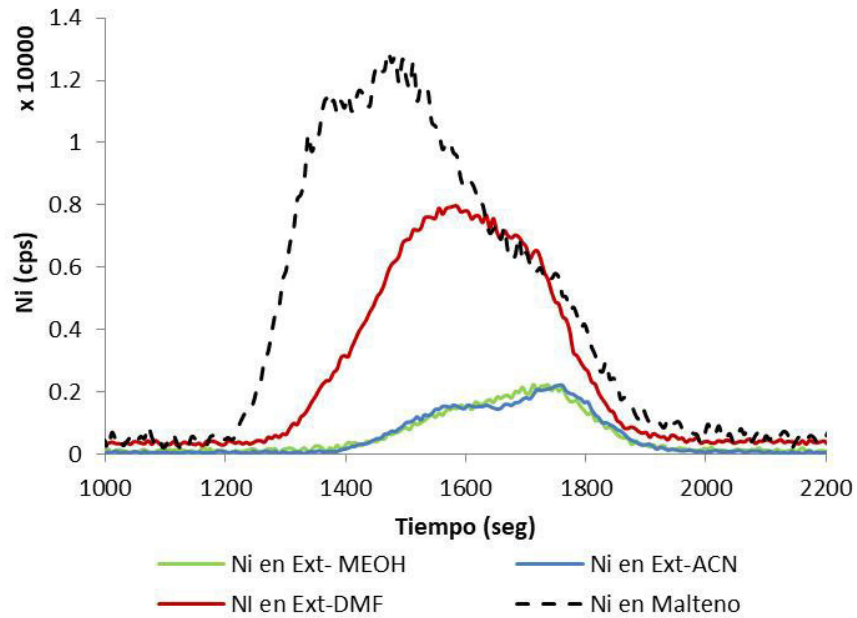


Figura 49. Distribución de pesos moleculares de compuestos con Ni en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo.

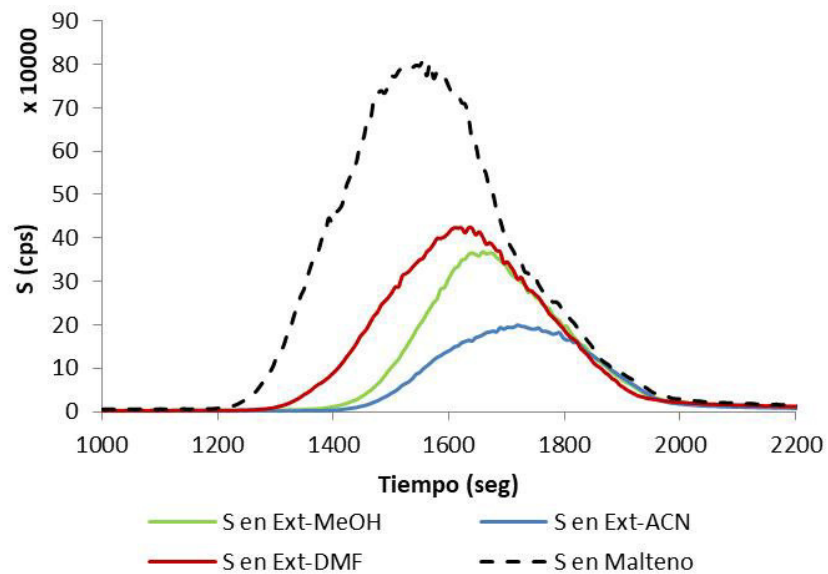


Figura 50. Distribución de pesos moleculares de compuestos con S en extractos obtenidos con MeOH, ACN y DMF en maltenos Carabobo.

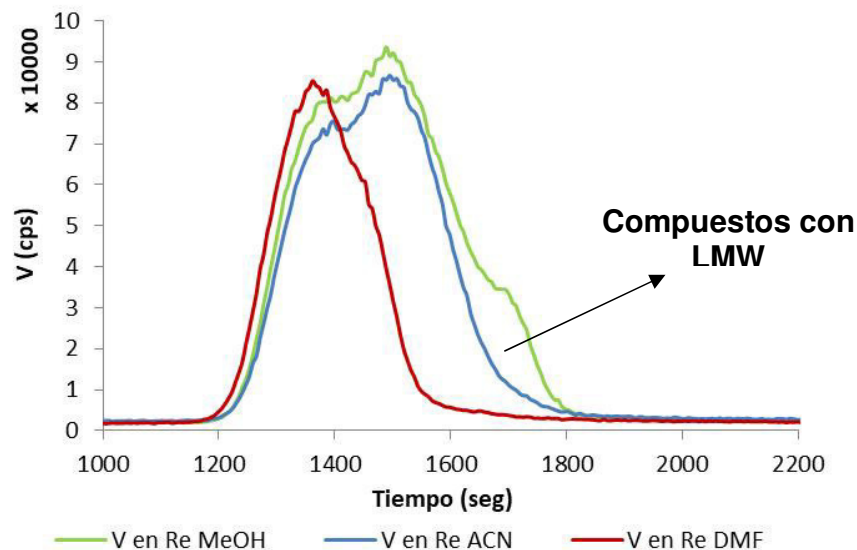


Figura 51. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH.

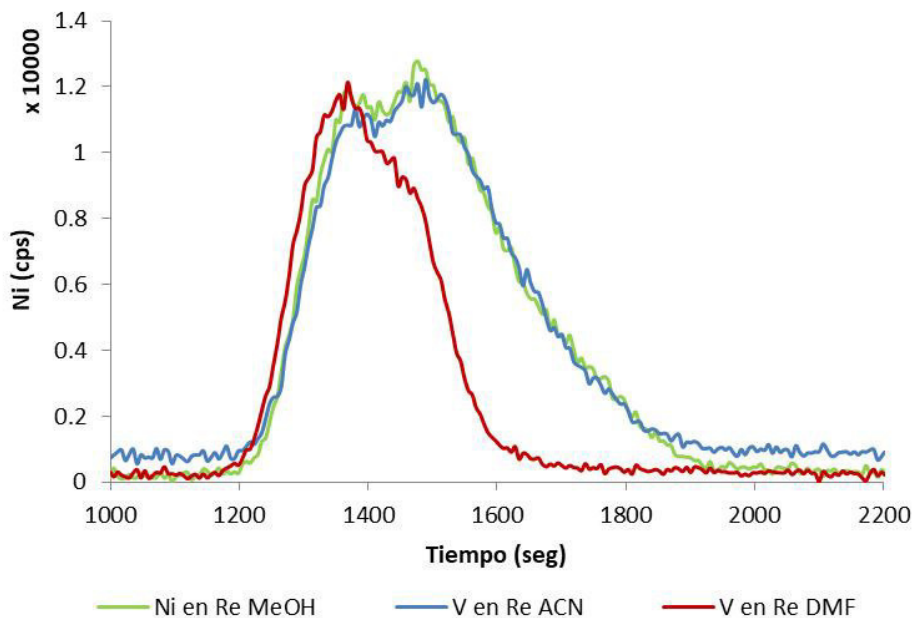


Figura 52. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con Ni en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH.

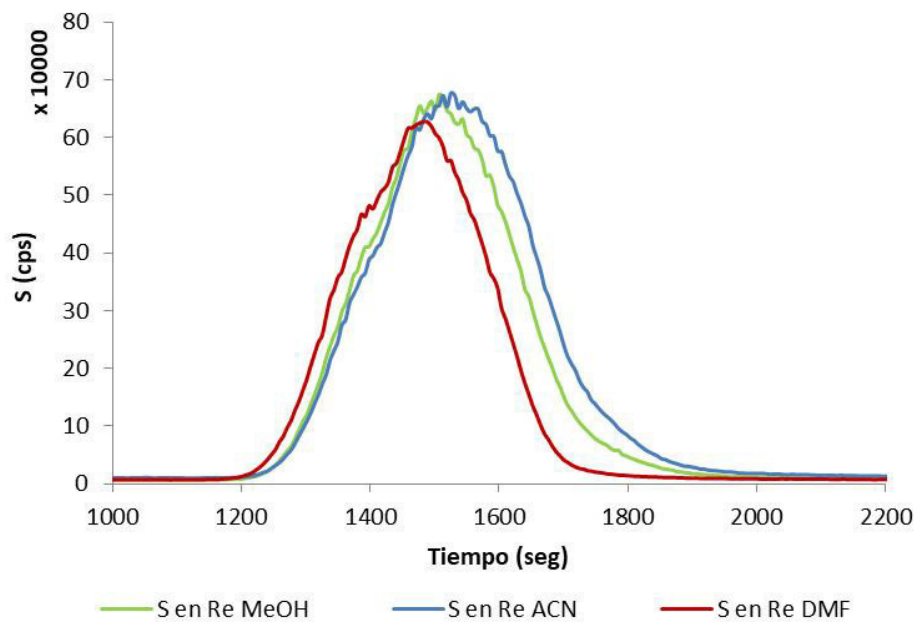


Figura 53. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con S en los maltenos remanente de las extracciones con DMF, ACN y MeOH.

Optimización del método de extracción líquido-líquido

Dado que se observó que el ACN es muy selectivo hacia la extracción de compuestos con LMW (figuras 48-50), mientras que el DMF muestra una alta extracción para compuestos de MMW y LMW, se decidió realizar la extracción de los diferentes compuestos de V, Ni y S presentes en los maltenos empleando como primer solvente de extracción al ACN, seguido de la extracción con DMF, a fin de extraer con ACN los compuestos de LMW, y con DMF, los compuestos de MMW.

Los resultados de la extracción secuencial, se muestran en la figuras 54 y 55. Igualmente, el cromatograma del malteno remanente después de la extracción con ambos solventes (figura 56).

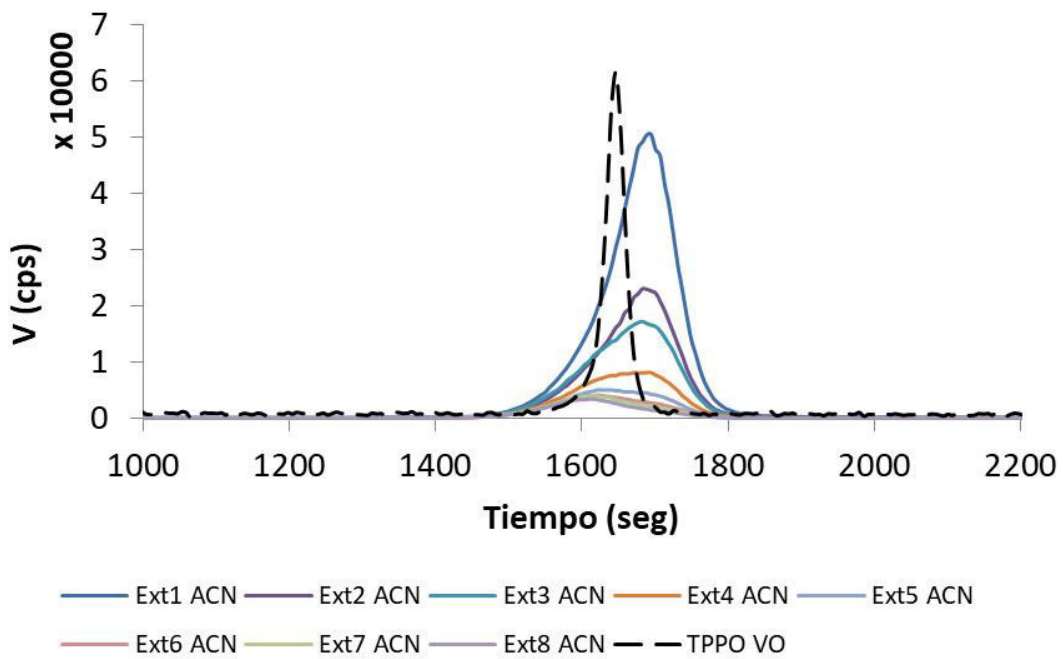


Figura 54. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V extraidos con ACN en maltenos Carabobo.

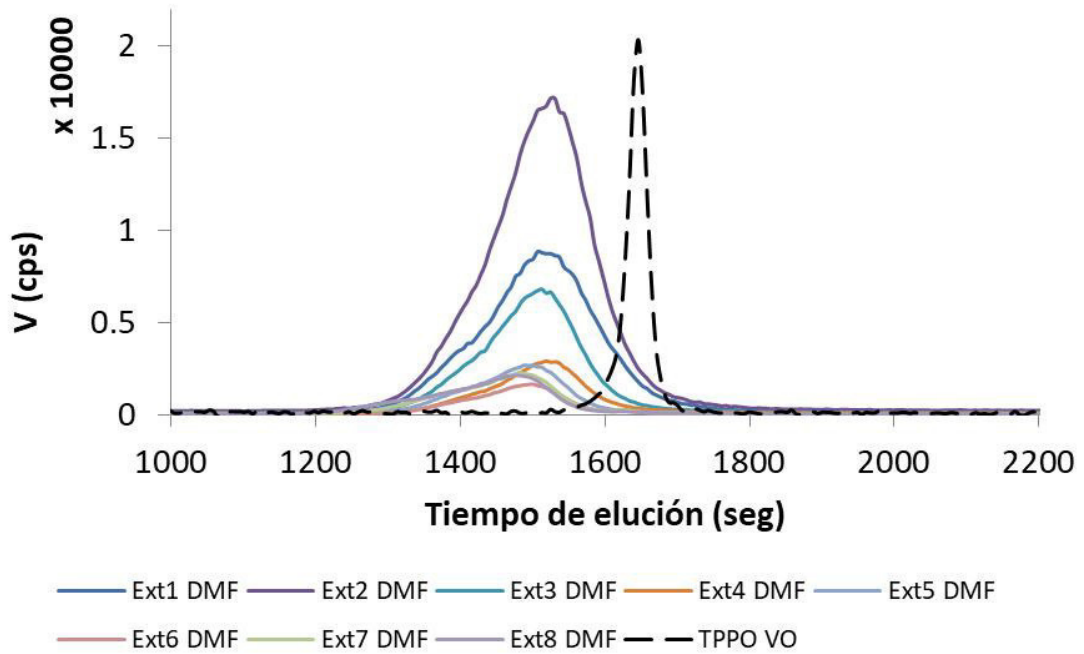


Figura 55. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V extraídos con DMF despues de las extracciones con ACN en maltenos Carabobo.

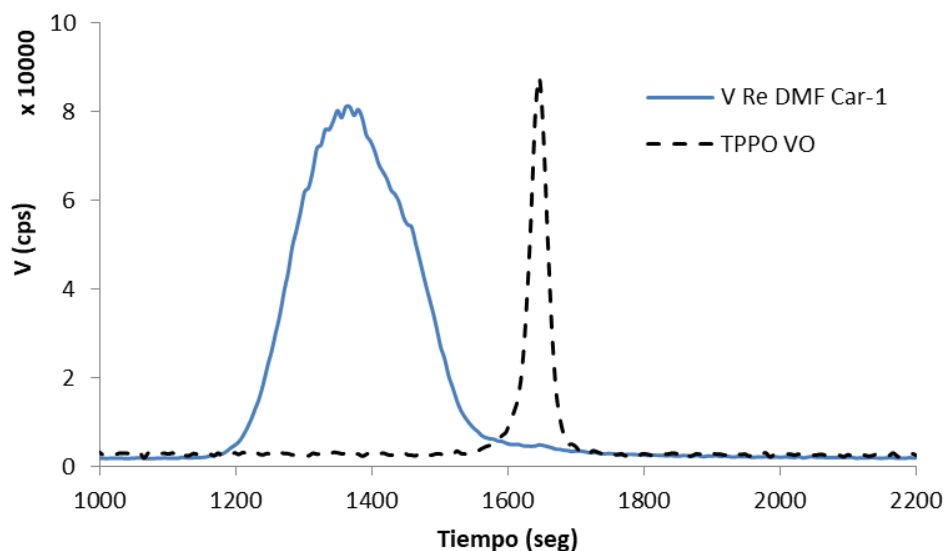


Figura 56. Distribucion de pesos moleculares de compuestos con V en el malteno remanente de la extraccion después de las extracciones con ACN y DMF.

Discusión de resultados. Los resultados de las figura 54, permiten demostrar que la extracción inicial de maltenos con ACN permite extraer exclusivamente compuestos de V con LMW (ver comparación con el cromatograma de la octaetilporfirina de vanadilo).

Por su parte, la extracción con DMF después de las extracción con ACN, permite extraer compuestos de V con MMW (figura 55, ver comparación con el cromatograma de la octaetilporfirina de vanadilo), quedando mayoritariamente compuestos de V con HMW en el malteno remanente (figura 56).

Los resultados totales de la extracción secuencial aquí planteada se muestran en las figura 57-59 tanto para el V, Ni y S. Como podrá observarse, por primera vez en la literatura, los compuestos de V, Ni y S presentes en los maltenos en función de su peso molecular.

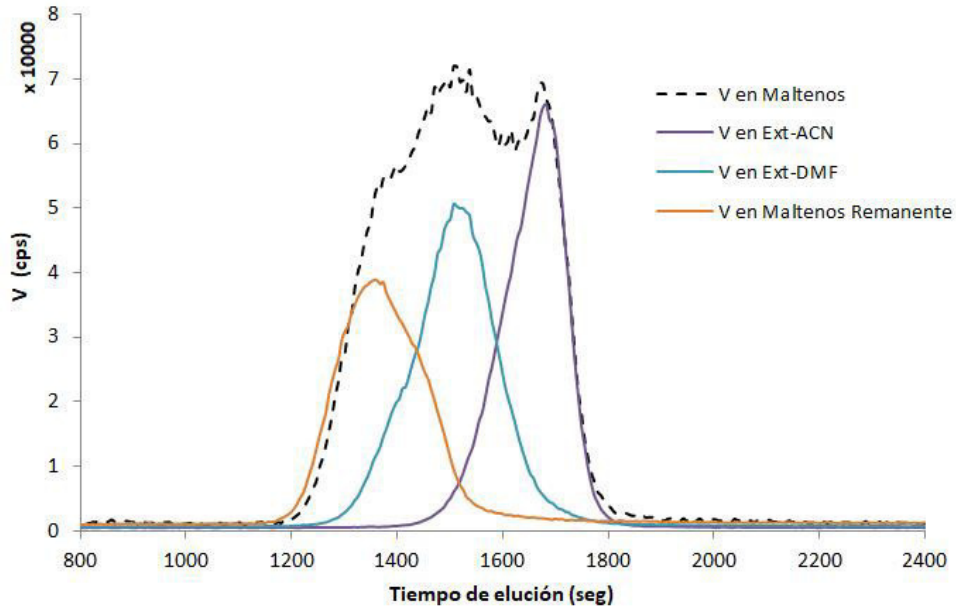


Figura 57. Resultado total de la extracción líquido-líquido para compuestos conteniendo V en maltenos crudo Carabobo.

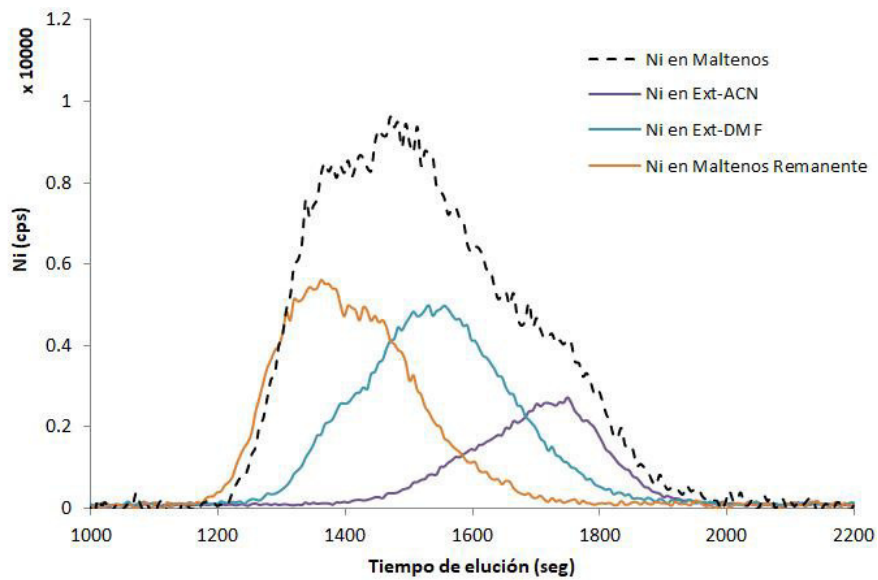


Figura 58. Resultado total de la extracción líquido-líquido para compuestos conteniendo Ni en maltenos Carabobo.

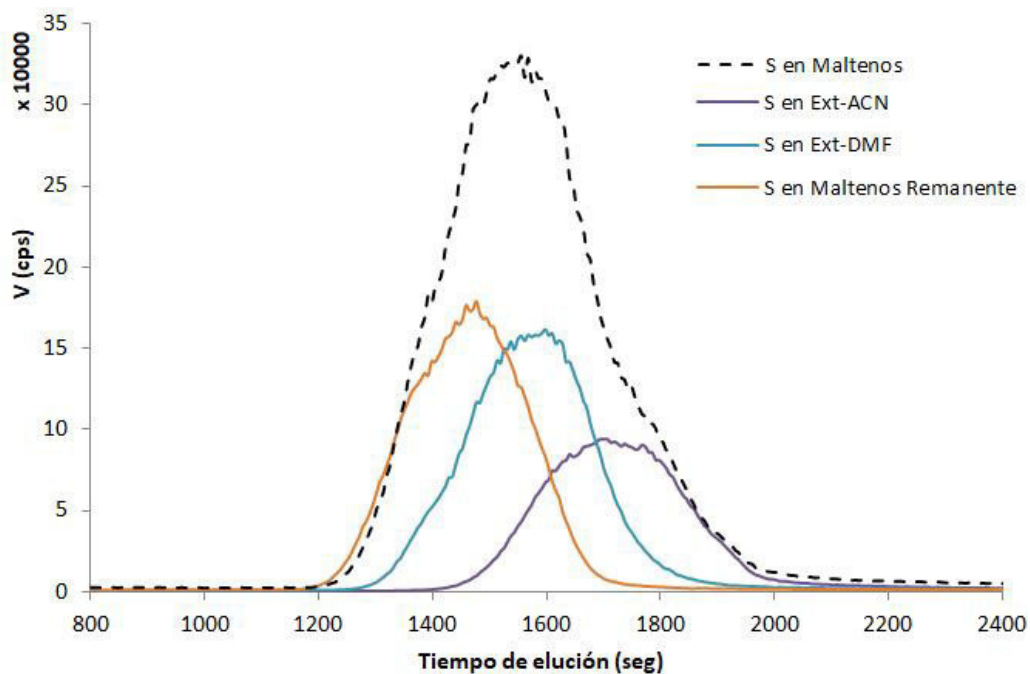


Figura 59. Resultado total de la extracción líquido-líquido para compuestos con S en maltenos Carabobo.

Cabe destacar que no se observaron cambios en la distribución de pesos moleculares por las extracciones realizadas (figuras 60-62). Resultados similares se observaron con el crudo y su separación en SARA, por lo que se puede concluir a priori, que la existencia de estos compuestos no se ve influenciado por cambios en la concentración o del medio durante las separaciones llevadas a cabo.

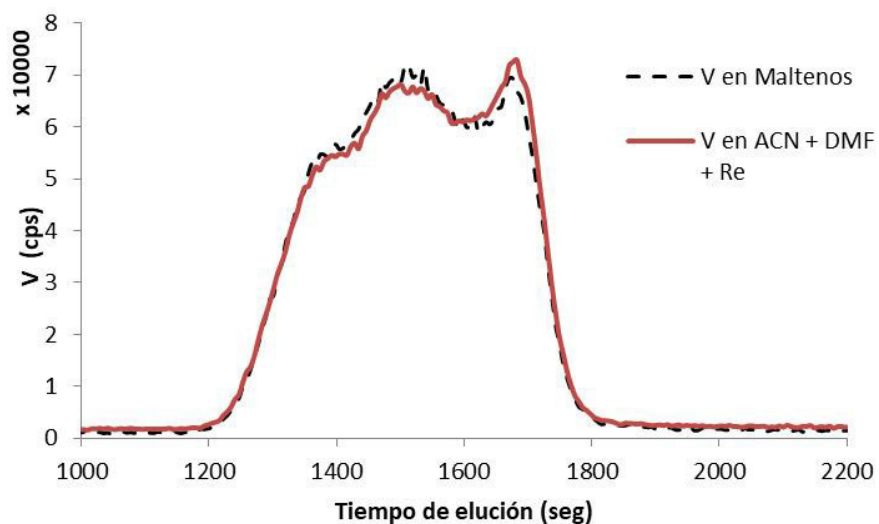


Figura 60. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con V.

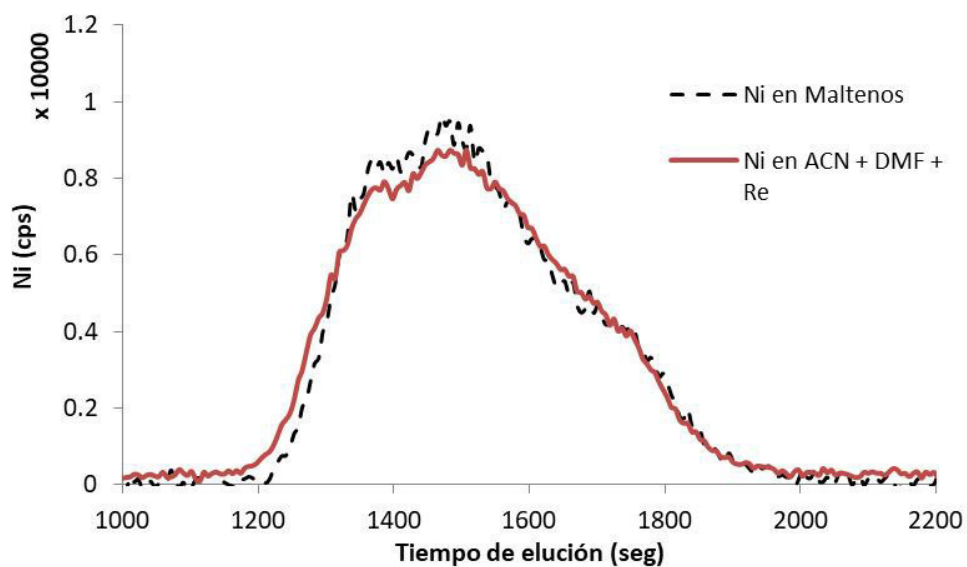


Figura 61. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con Ni.

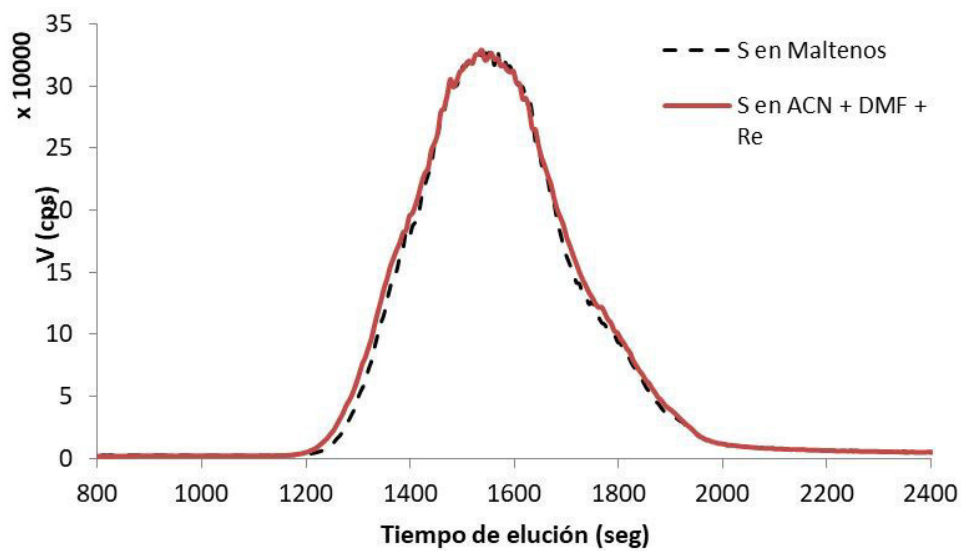


Figura 62. Efecto de la extracción líquido-líquido en la distribución de pesos moleculares de compuestos con S.

Capítulo II. Conclusiones y comentarios

Se encontró que la metodología empleada, es decir, una extracción inicial con ACN, seguida de la extracción con DMF, cumple el propósito en cuanto a la separación gruesa de compuestos de HMW, MMW y LMW en fracciones bien diferenciadas. Con respecto a la selectividad de los solventes evaluados, se encontró que el MeOH y el ACN son altamente selectivos para la extracción de compuestos con LMW, siendo la extracción con ACN casi total.

En comparación a otros métodos empleados desde (tabla 8) hasta donde tenemos conocimiento, es la primera vez que tal separación es reportada. Al respecto, recientemente Vargas et al., [51] reportó el uso de cromatografía líquida de adsorción para la separación de los compuestos de V, Ni y S directamente en crudos. Posteriormente, las fracciones fueron analizadas por GPC-ICP MS y los resultados muestran que la extracción líquido-líquido es superior a esta técnica cromatográfica, pues evita la adsorción irreversible común en ellas y permite la separación de los diferentes compuestos de acuerdo a su peso molecular, lo que demuestra que existe una estrecha relación entre la forma del compuestos (como unidad o agregado) y su solubilidad frente a solventes polares (ACN y DMF), comportamiento que no fue observado del todo en CLA posiblemente debido al efecto en la separación de la polaridad de la fase estacionaria.

Es de mencionar la importancia aquí del uso del ICP MS acoplado al cromatógrafo de permeación en gel como herramienta indispensable para la optimización de la metodología aquí desarrollada.

Capítulo III

Método para la separación de compuestos de V y Ni de acuerdo a su peso molecular en asfaltenos por extracciones líquido– sólido

Capítulo III. Resumen

Un método para la extracción de compuestos de V, Ni y S presentes en asfaltenos en función de su peso molecular ha sido desarrollado. En el mismo el efecto de solventes ha sido evaluado y se ha encontrado como la solubilidad de los asfaltenos varía notablemente con la naturaleza del solvente y la temperatura. Así, se ha encontrado que la extracción de asfaltenos se incrementa con la temperatura.

De los esquemas evaluados, se determinó que las extracciones con DMF permiten obtener aproximadamente un 40 % de asfaltenos insolubles en este solvente. Estos compuestos, presentaron una baja polidispersidad y el mayor peso molecular observado, por lo que fueron identificados como HMW1.

Del extracto soluble en DMF caliente, se encontró que dichos compuestos presentan una distribución trimodal de pesos moleculares, siendo los compuestos con HMW insolubles en acetona caliente. Es importante mencionar que aunque ubicado en la zona de HMW, estos compuestos terminaron siendo de menor peso o tamaño que los asfaltenos insolubles en DMF caliente, por esto fueron identificados como compuestos con HMW2.

Para la separación de compuestos con MMW y LMW, asfaltenos insolubles con acetona caliente fueron colocados en reflujo con ACN. Se encontró que los compuestos con LMW son solubles en este solvente (incluida una parte de los compuestos con MMW). El extracto en ACN presentó una coloración roja intensa típica de las metaloporfirinas simple presentes en asfaltenos.

Chapter III. Abstract

A method for extracting compounds of V, Ni and S present in asphaltenes based on their molecular weight has been developed. Initially, the effect of different solvents has been evaluated and it has been found that the solubility of asphaltenes varies markedly with the nature of the solvent and the temperature. Thus, it has been found that the extraction of compounds increases with temperature.

From the schemes evaluated, it was determined that the extractions with DMF allow obtaining approximately 62% of insoluble asphaltenes in this solvent. These compounds showed the highest molecular weight observed, so they were identified as HMW1.

From soluble extract in hot DMF, it was found that this presents a trimodal distribution of molecular weight, being compounds with HMW insoluble in hot acetone. It is important to mention that although located in the HMW zone, these compounds are of lower weight or size than insoluble asphaltenes in hot DMF that is why these were identified as compounds with HMW2.

To separation of compounds with MMW and LMW, insoluble asphaltenes in acetone were placed in reflux with hot ACN. It was found that compounds with LMW are soluble in this solvent (even a fraction of compounds with MMW). The soluble extract in hot ACN presented a intense red color typical of metalloporphyrins present in asphaltenes.

Capitule III. Résumé

Un procédé d'extraction des composés de V, Ni et S présents dans les asphaltènes sur la base de leur poids moléculaire a été développé. Initialement, l'effet de différents solvants a été évalué et il a été trouvé que la solubilité des asphaltènes varie nettement avec la nature du solvant et la température. Ainsi, il a été trouvé que l'extraction des composés augmente avec la température.

A partir des schémas évalués, il a été déterminé que les extractions au DMF permettent d'obtenir environ 62% d'asphaltènes insolubles dans ce solvant. Ces composés ont montré le plus haut poids moléculaire observé, donc ils ont été identifiés comme HMW1.

A partir de l'extrait soluble dans le DMF chaud, il a été trouvé que l'extraction à l'acétone permet d'obtenir une fraction qui, bien que située dans la zone HMW, est plus faible que les asphaltènes insolubles dans le DMF chaud, donc identifiée comme HMW2.

Pour la séparation des composés avec MMW et LMW, il a été observé que l'extraction par ACN des asphaltènes solubles dans l'acétone élimine principalement les composés avec LMW, étant des composés insolubles avec MMW.

Introducción

El termino asfalteno deriva de la palabra asfalto y fue introducido por vez primera en 1836 por Boussingault. [57] Originalmente refería al residuo atmosférico y aunque es difícil determinar cuándo exactamente surgió la definición operacional tal y como la conocemos hoy en día, existen referencias de que para finales del siglo XIX ya los asfaltenos eran definidos como una mezcla de compuestos cuyo porcentaje dependía de ciertos solventes. [58] En sí, el término de asfaltenos no es más que un nombre que cubre una gran variedad de compuestos relacionados entre sí insolubles en parafinas, iso-parafinas y olefinas terminales, y solubles en cicloparafinas y solventes aromáticos. [59]

Por su comportamiento frente a estos solventes, en principio el petróleo fue definido como un coloide y a los asfaltenos como las potenciales partículas coloidales. [60] De hecho, inicialmente hubo al mismo tiempo autores que veían a los asfaltenos como partículas coloidales liofóbicas estabilizadas por resinas (figura 63) en el crudo y otros como partículas liofílicas. [61-63]

Sin embargo, debido a su tendencia a agregarse en soluciones diluidas, [13] los altos pesos moleculares obtenidos por diversas técnicas y datos obtenidos por difracción de rayos x, Yen et al., [46] propusieron un modelo de agregación de asfaltenos que hoy ha sustituido al modelo inicial de Nellensteyn, [62] Pfeiffer y Saal. [63]

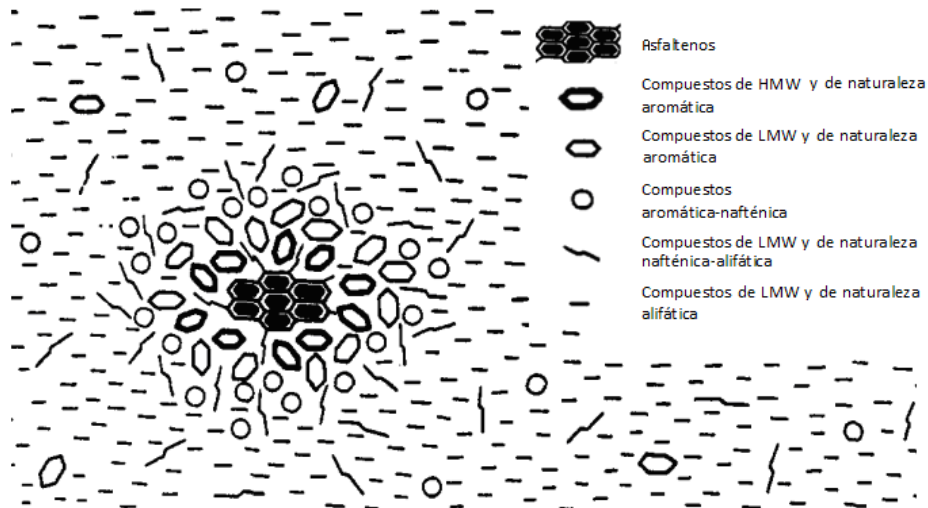


Figura 63. Modelo de estado coloidal para los asfaltenos en el crudo de acuerdo a Pfeifer y Saal. [63]

En este modelo inicial de Yen, [64] (figura 64), la principal característica es que estructuras planas de anillos aromáticos condensados tienden a apilarse una sobre otras en un número aproximado de 5, de tal manera que permite su disolución en solución, e incluso en el crudo.

Posteriormente, a fin de incluir la información asociada a los asfaltenos (resinas coprecipitadas, porfirinas, altos pesos moleculares, etc), Dickie y Yen [16] propusieron un nuevo modelo para explicar la macroestructura de los asfaltenos tanto en solución como en el crudo. (Figura 65). Posteriormente este modelo fue simplificado esquemáticamente por Mullins [65] al no mostrar la presencia de petroporfirinas ni resinas.

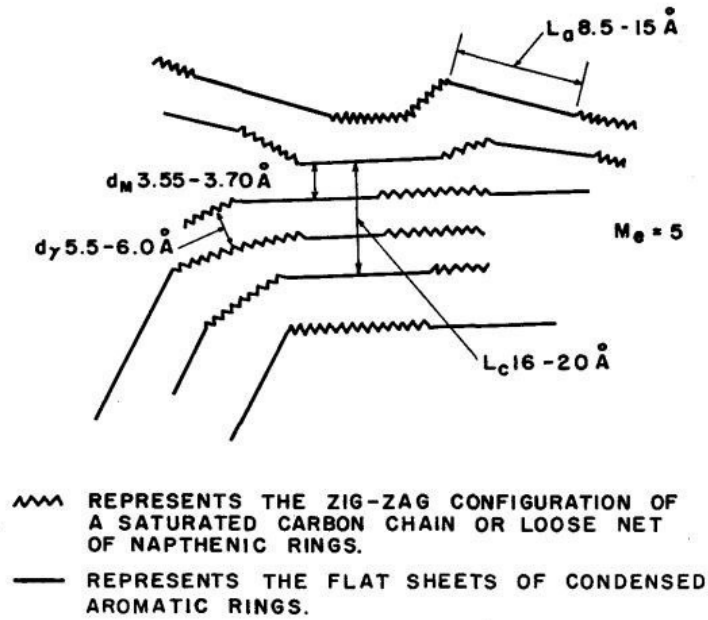


Figura 64. Modelo inicial de asfaltenos propuesto por Yen et al. [64]

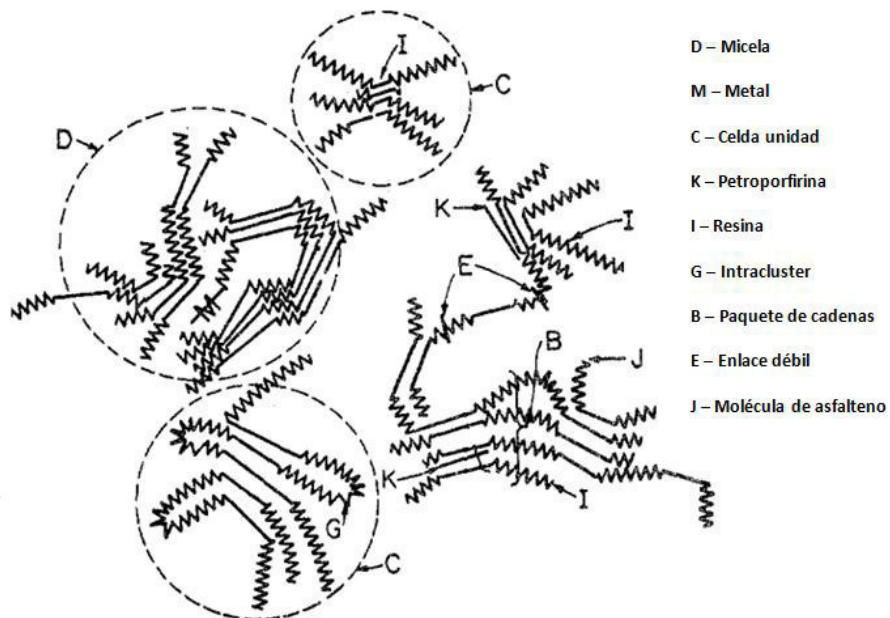
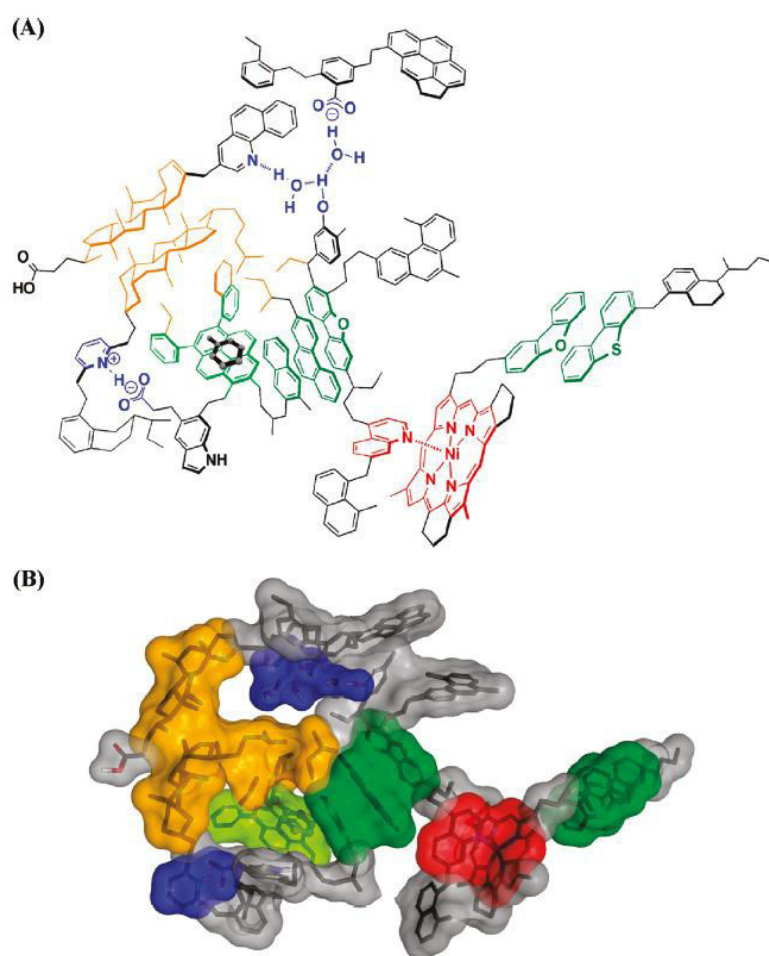


Figura 65. Macroestructura de los asfaltenos de acuerdo a Dickie y Yen. [16]

Otro modelo similar al mostrado por Yen y Dickie, es el de Gray et al., [66]. En este, otras interacciones y rearrreglos son mostradas (puente de hidrogeno, ácido-base, empaquetamiento hidrofóbico y enlaces de coordinación). (Figura 66).



a) representación molecular, b) versión 3D. Interacciones ácido-base y puentes de hidrógeno (azul), complejo de coordinación de metal (rojo), un bolsillo hidrofóbico (naranja), apilamiento π - π (cara a cara de color verde).

Figura 66. Estructura supramolecular de asfaltenos de acuerdo a Gray et al. [48]

Como podrá observarse, con estos modelos, los autores han podido explicar las grandes diferencias observadas en la determinación de pesos moleculares de los asfaltenos entre las principales técnicas, especialmente, espectrometría de masas y otras. Por ejemplo, de acuerdo a Dickie y Yen [16] , los pesos moleculares obtenidos por espectrometría de masa se corresponden con el mínimo peso molecular de una molécula de asfalteno o de metaloporfirina.

Por su parte, los altos pesos moleculares detectados por otras técnicas, se corresponden con asociaciones de diferentes moléculas de asfaltenos con petroporfirinas, resinas, etc (figura 62-c y 62-d).

Sobre el tamaño de estos agregados, se han reportado tamaños de entre 5 y 20 nm, con un promedio de 9 nm, [17] siendo dichos tamaños mayores a los de cualquier compuesto en una solución verdadera, lo que confirma su carácter coloidal. Igualmente, se ha reportado por técnicas diferentes que al menos un 90% de los asfaltenos se encuentra en forma de agregados. [17, 52]

Rol de los estudios por cromatografía de permeación en gel. Estudios por esta técnica muestran que los altos y medios pesos moleculares (~9000 y 2000 uma) [20,21] observados en soluciones de asfaltenos se corresponden con agregados entre 4 y 10 moléculas de asfaltenos por agregado de acuerdo a los diferentes modelos teóricos [8, 65]

Es importante mencionar que el peso molecular obtenido por GPC, a pesar de ser duramente criticada, permite confirmar el comportamiento de los asfaltenos en solución (incluido el crudo cuando se estudia el perfil de V y Ni por GPC ICPMS), el cual no tiene cabida experimentalmente por técnicas de alta resolución como por espectrometría de masa por resonancia de ion ciclotrón con transformada de

Fourier (FT ICR MS). En la actualidad, existen modelos que respaldan la data obtenida por GPC y GPC ICP MS, adicionalmente las columnas de poliestireno interactúan muy poco con la muestra a diferencias de las antiguas columnas de sílice gel para GPC. Es cierto que los pesos moleculares estimados poseen una gran incertidumbre pero como promedio de todos los agregados de asfaltenos que puede haber en solución o en el crudo, no son una mala aproximación.

Por otra parte, se ha demostrado que estos agregados se mantienen en soluciones diluidas (por debajo de 100 ppm) y que su tamaño no decrece a estas concentraciones. [17] En el caso de soluciones de asfaltenos a 25 ppm, compuestos con HMW conteniendo V y S (es decir, agregados) fueron observados por GPC ICPMS. [52]

Planteamiento de este trabajo. En un enfoque similar al aplicado a la separación de compuestos con HMW, MMW y LMW en los maltenos (capítulo II) en este trabajo de tesis doctoral, la separación de estos tres tipos de agregados de acuerdo a su peso o tamaño molecular es planteada en este capítulo. Debido a la diferencia de solubilidad de los maltenos y asfaltenos en heptano, un método por extracciones líquido-sólido es planteado aquí y no un método de extracción líquido-líquido.

El objetivo de este trabajo es, inicialmente evaluar una serie de solventes en la extracción de compuestos con V y Ni, basado en el método reportado por Galimov et al., 1993, (tabla 8) y posteriormente, proponer un esquema de separación similar al mostrado con los maltenos.

Capítulo III. Metodología experimental

Instrumentación. Para las determinaciones de la distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S, se usaron los mismos equipos y condiciones mostradas en el capítulo I de este trabajo.

Muestras. Para esta oportunidad solo se usaron asfaltenos del crudo Carabobo.

Metodología. Se usó el método descrito por Galimov, [39] el cual básicamente, consiste en colocar alrededor de 0,5g de asfaltenos en un balón con 150 mL del solvente a evaluar a fin de mantener la relación de 300:1 solvente/asfaltenos. Posteriormente, el mismo es colocado en reflujó hasta que el solvente empiece a ebullición pero si un calentamiento excesivo. Pasada 1 hora, los asfaltenos son filtrados en caliente y el porcentaje de asfaltenos solubles e insolubles es calculado. (Figura 67). Se evaluaron en total 11 solventes (tabla 11).

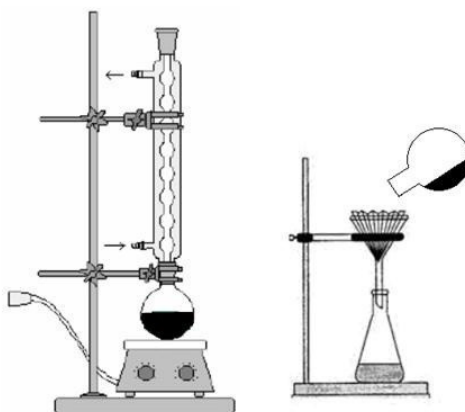


Figura 67. Metodología usada para la extracción líquido-sólido en asfaltenos.

Capítulo III. Resultados y discusión

El porcentaje de asfalto soluble (AS) e insoluble o precipitado (AI o AP) obtenido con cada solvente se muestran en la tabla 11. Como podrá notarse, estos datos no brindan información alguna acerca de los compuestos extraídos. Por esta razón, en las figuras 68-77, se muestran las distribuciones de pesos moleculares para los compuestos de V presentes tanto en los AS como en los AI. Debido a que con el metanol, el porcentaje de asfaltos extraído fue casi imperceptible, estos resultados no se muestran.

Tabla 11. Porcentaje de AS y de AI con los solventes evaluados.

| Solvente | % de AS | % AI |
|--------------------------------------|---------|------|
| Metanol (MeOH) | < 0,5 | 99,5 |
| Ácido Acético | 2 | 98 |
| ACN | 2 | 98 |
| Propanol | 2 | 98 |
| Acetona | 3 | 97 |
| Metil- <i>ter</i> -butil-éter (MTBE) | 5 | 95 |
| Acetato de Etilo | 12 | 88 |
| Etilendiamina | - | - |
| Acetilacetona | 36 | 64 |
| DMF | 38 | 62 |
| Dietilamina | 60 | 40 |

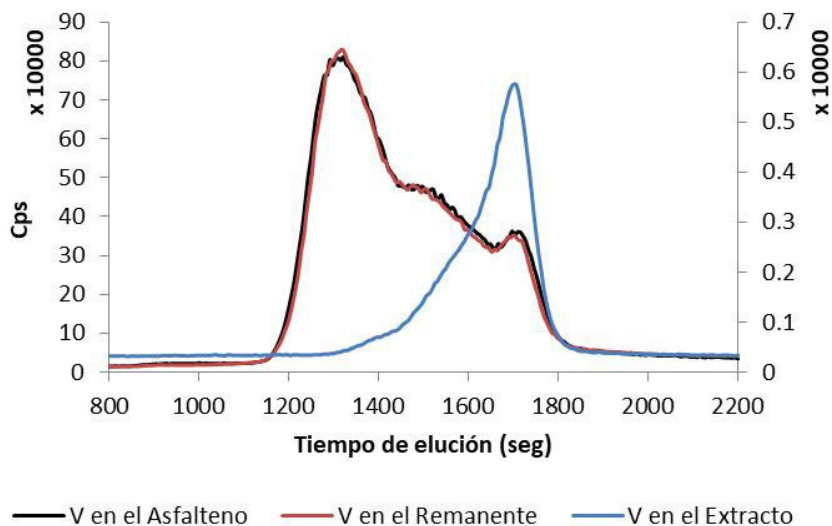


Figura 68. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con ACN.

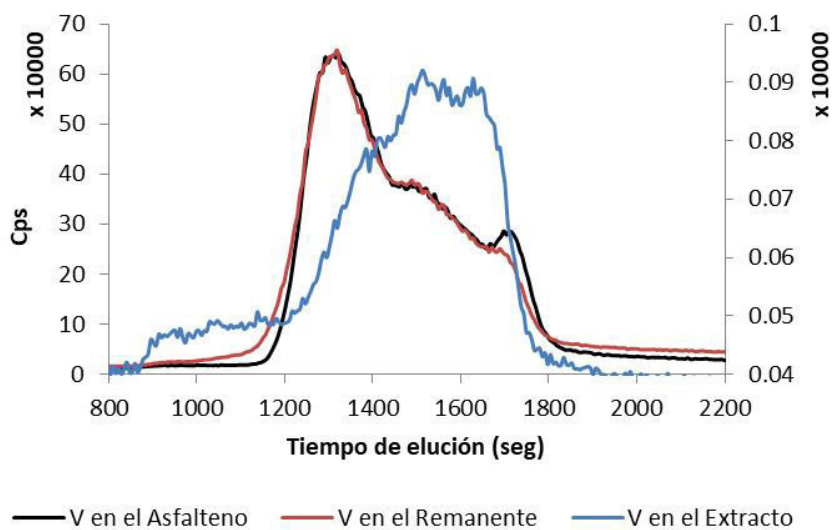


Figura 69. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con ácido acético.

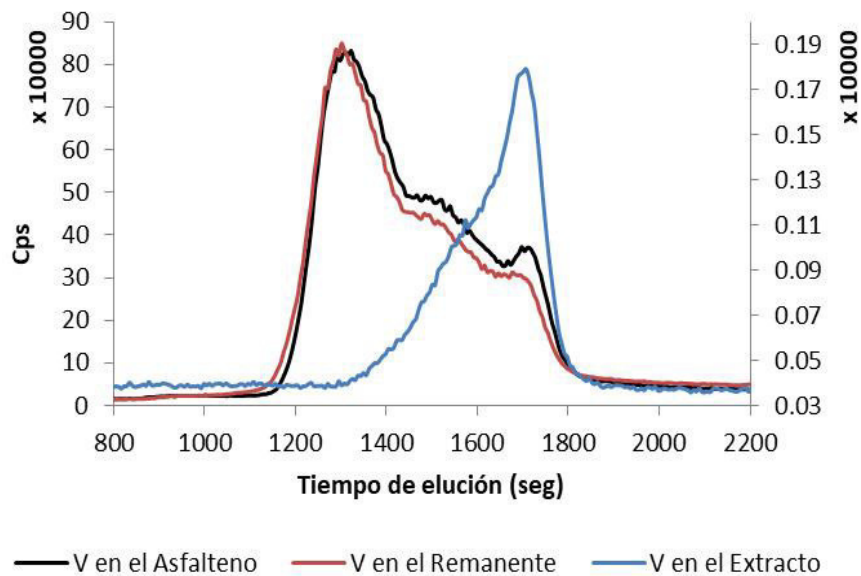


Figura 70. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con 1-propanol.

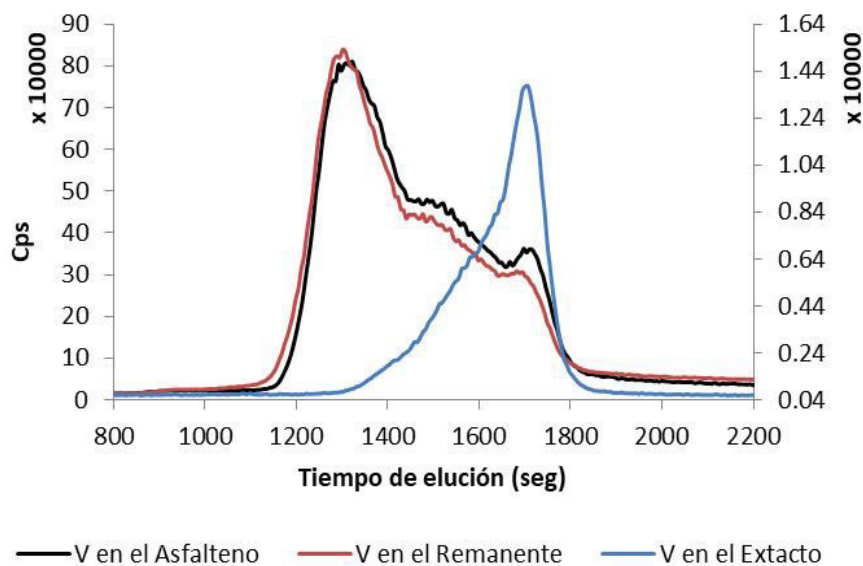


Figura 71. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetona.

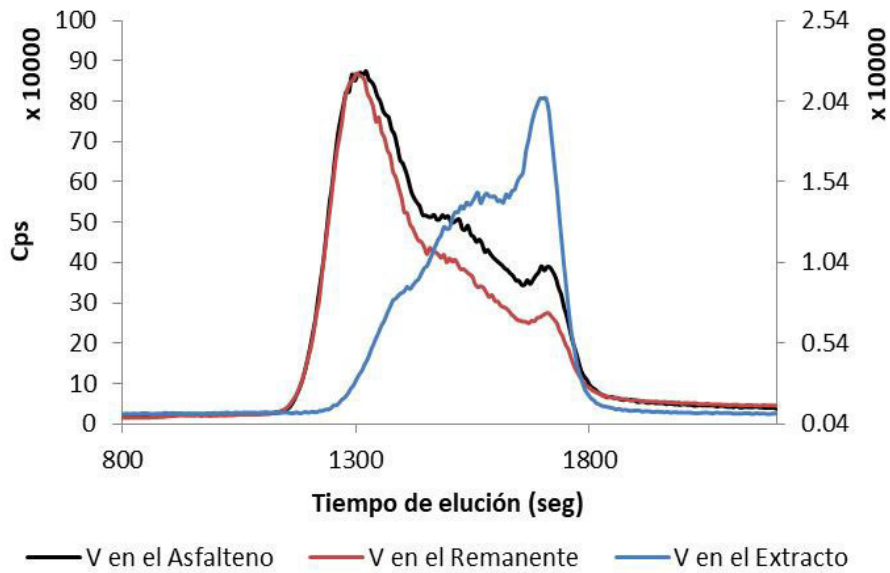


Figura 72. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con MTBE.

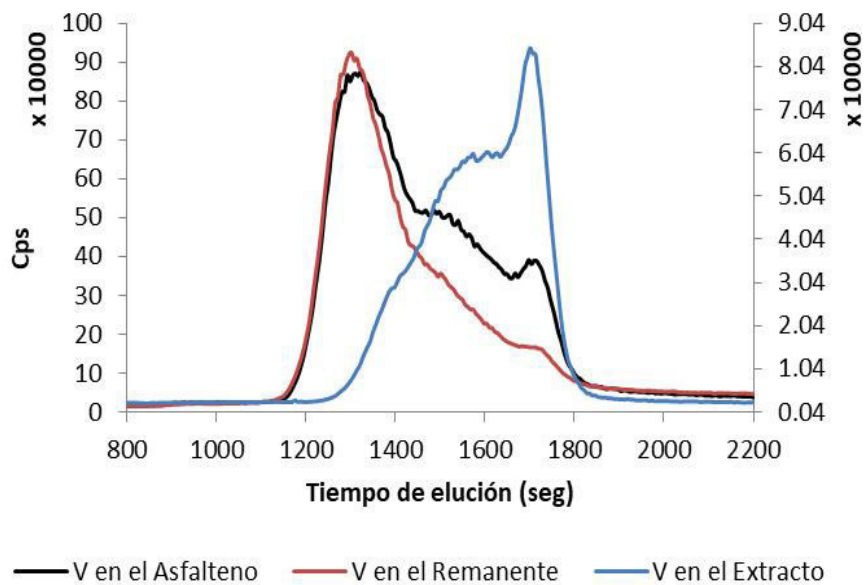


Figura 73. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetato de etilo.

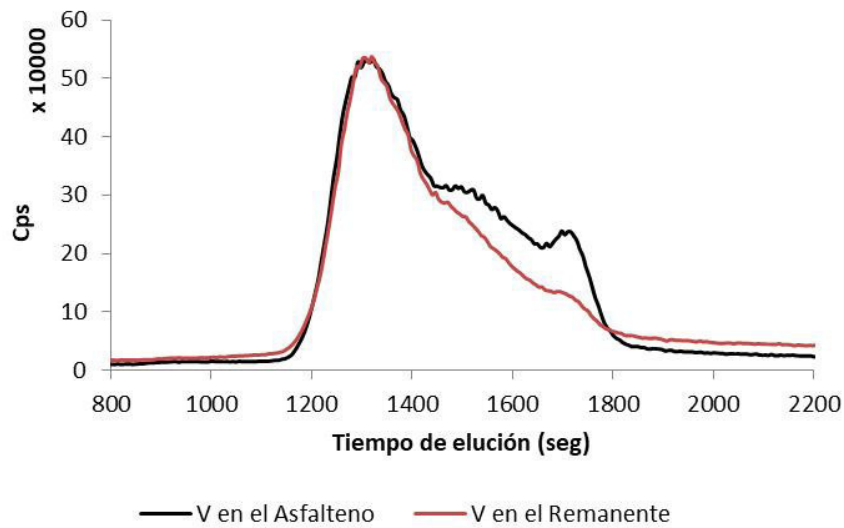


Figura 74. Cromatograma para asfalteno Carabobo y su remanente después de la extracción con etilendiamina.

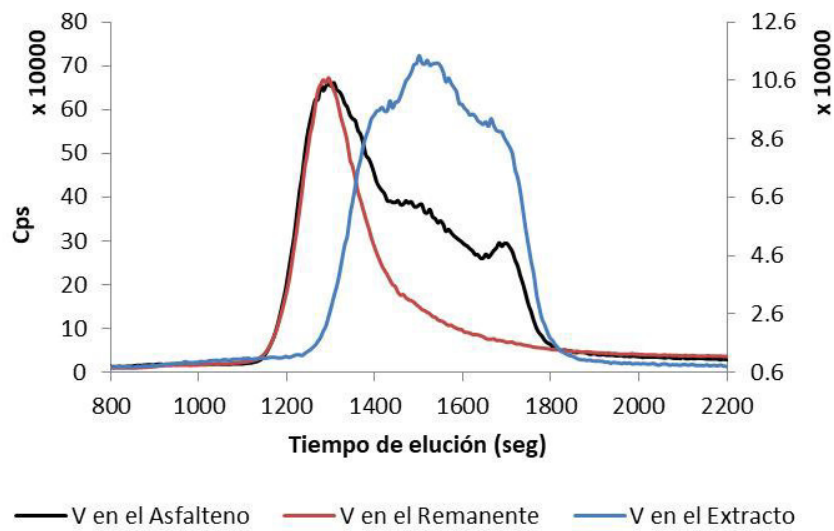


Figura 75. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con acetilacetona.

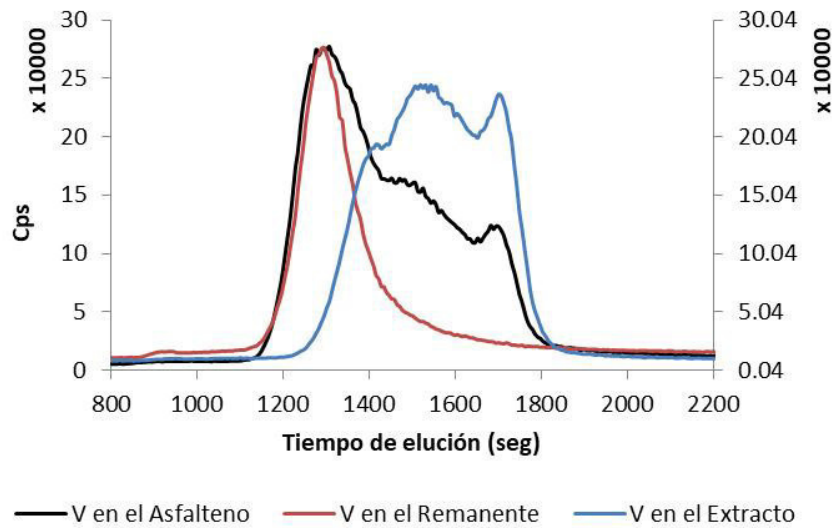


Figura 76. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con DMF.

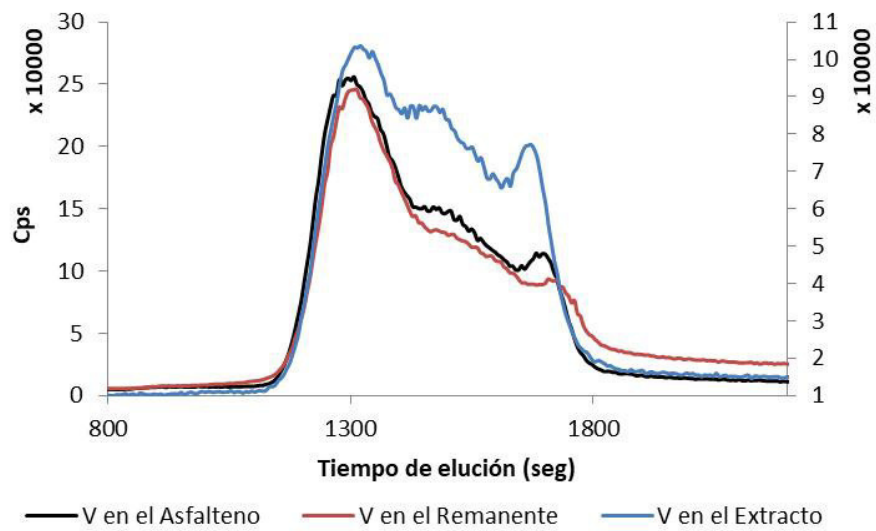


Figura 77. Cromatograma para asfalteno Carabobo, su remanente y extracto después de la extracción con dietilamina.

Discusión inicial de resultados. Los resultados mostrados en las figuras 68-77, nos permiten a priori, categorizar los solventes en función de los compuestos extraídos según su peso molecular y no del porcentaje de asfaltenos total, como se muestra en la tabla 12.

Para la optimización del método, dada la experiencia con la separación en los maltenos, se evaluaron dos esquemas de separación (figuras 78 y 79), en las que se emplearon diferentes solventes de manera secuencial, a fin de lograr la separación de los compuestos presentes en compuestos con HMW, MMW y LMW. Los resultados se muestran en las figuras 80-89.

Tabla 12. Clasificación de los solventes evaluados en la extracción de asfaltenos.

| Sovente | Clasificación | Criterio |
|----------------------------|---|--|
| Metanol Ácido Acético | Malos solventes | Extracción despreciable |
| Etilendiamina | | Baja calidad en el cromatograma del extracto. |
| Dietilamina | | Extracto insoluble en THF. |
| | | Solución parcial de asfaltenos sin discriminación aparente entre el remanente y el asfalteno original. |
| ACN Propanol Acetona | Buen solvente para la extracción de compuestos con LMW | Cromatograma de permeación en gel |
| MTBE Acetato de Etilo | Buen solvente para la extracción de compuestos con LMW y MMW | Cromatograma de permeación en gel |
| Acetilacetona DMF | Buen solvente para la extracción de compuestos con LMW, MMW y parte de los compuestos de HMW. | Cromatograma de permeación en gel |

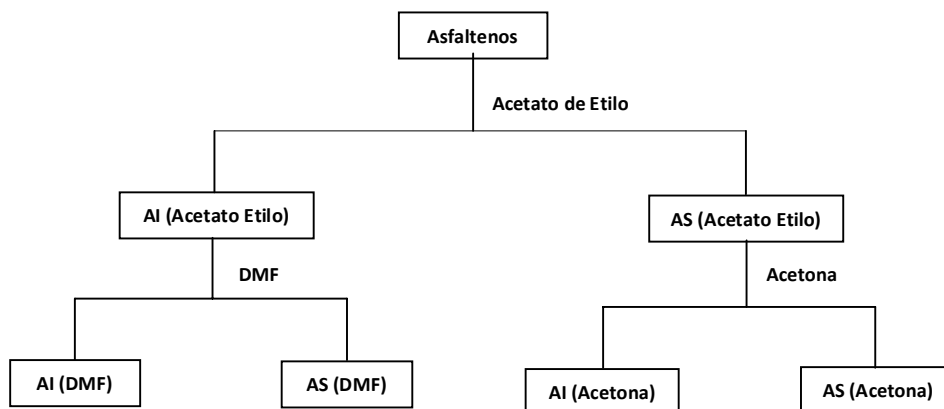


Figura 78. Esquema de separación A, usado para la separación de asfaltenos.

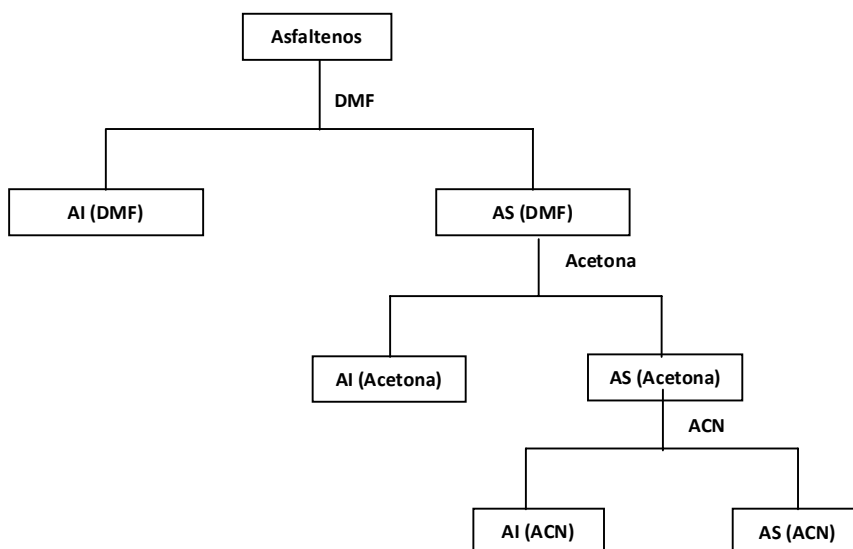


Figura 79. Esquema de separación B, usado para la separación de asfaltenos.

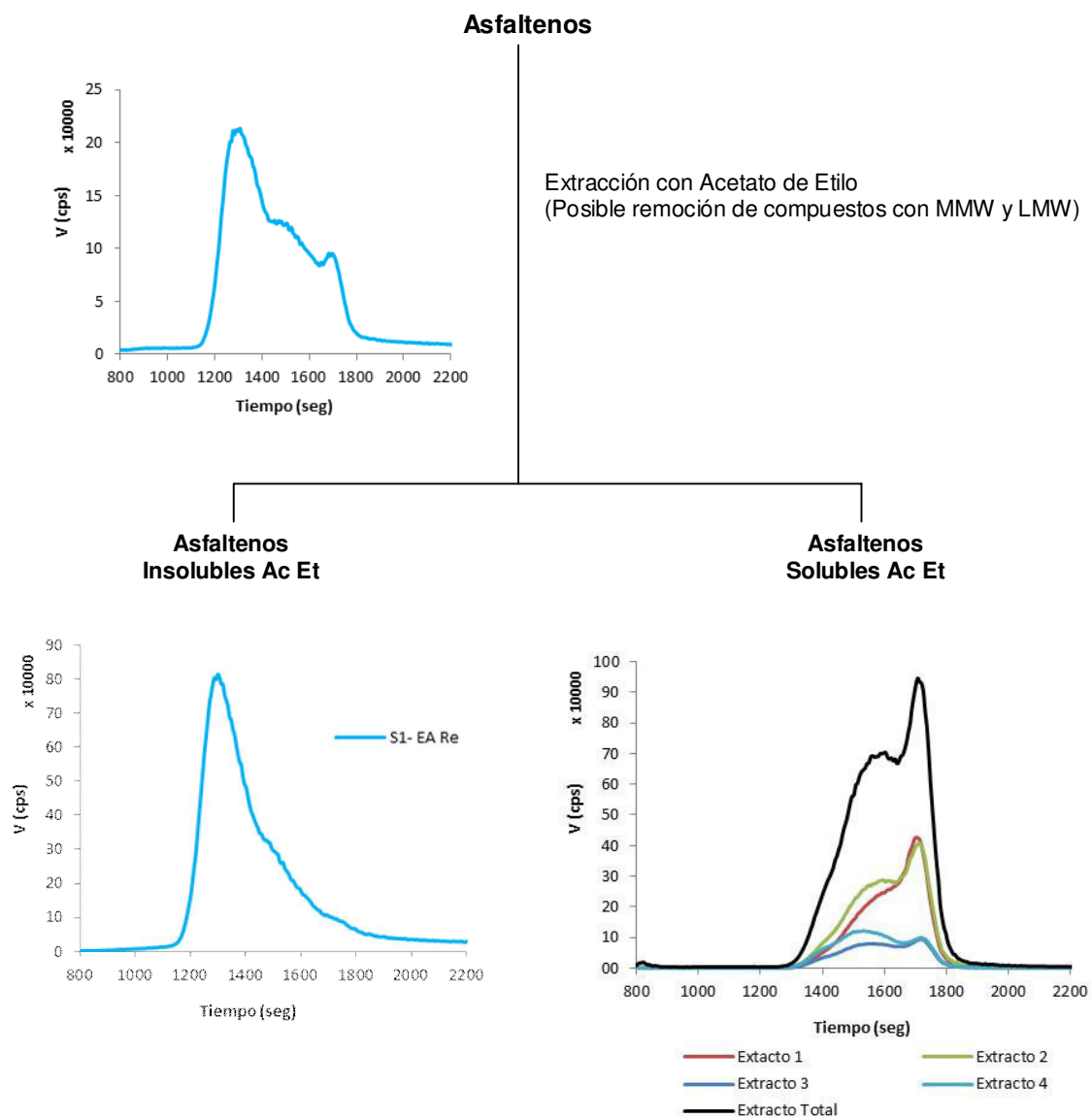


Figura 80. Separación de asfaltenos con el esquema A. Parte 1

A simple vista, se observa una buena separación entre compuestos con HMW (AI en acetato de etilo) y de compuestos con MMW y LMW (AS con acetato de etilo).

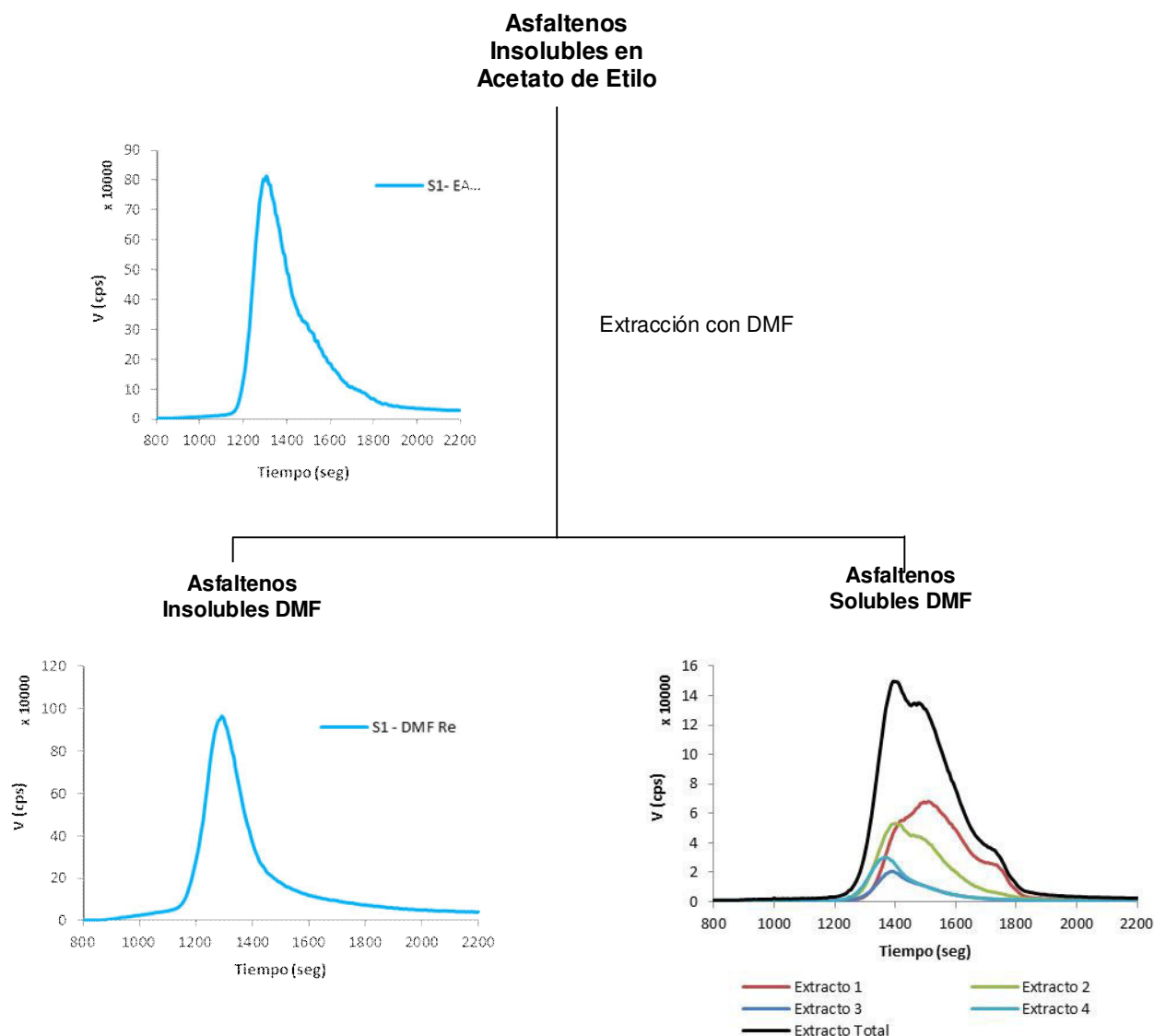


Figura 81. Separación en asfaltenos con el esquema A. Parte 2

La presencia de AS con DMF con MMW y LMW nos hace inferir que el acetato de etilo no remueve todos los compuestos con MMW y LMW presentes originalmente en los asfaltos. Por su parte, los AI en DMF se ve que están compuestos por compuestos con HMW principalmente.

**Asfaltenos
Solubles en
Acetato de Etilo**

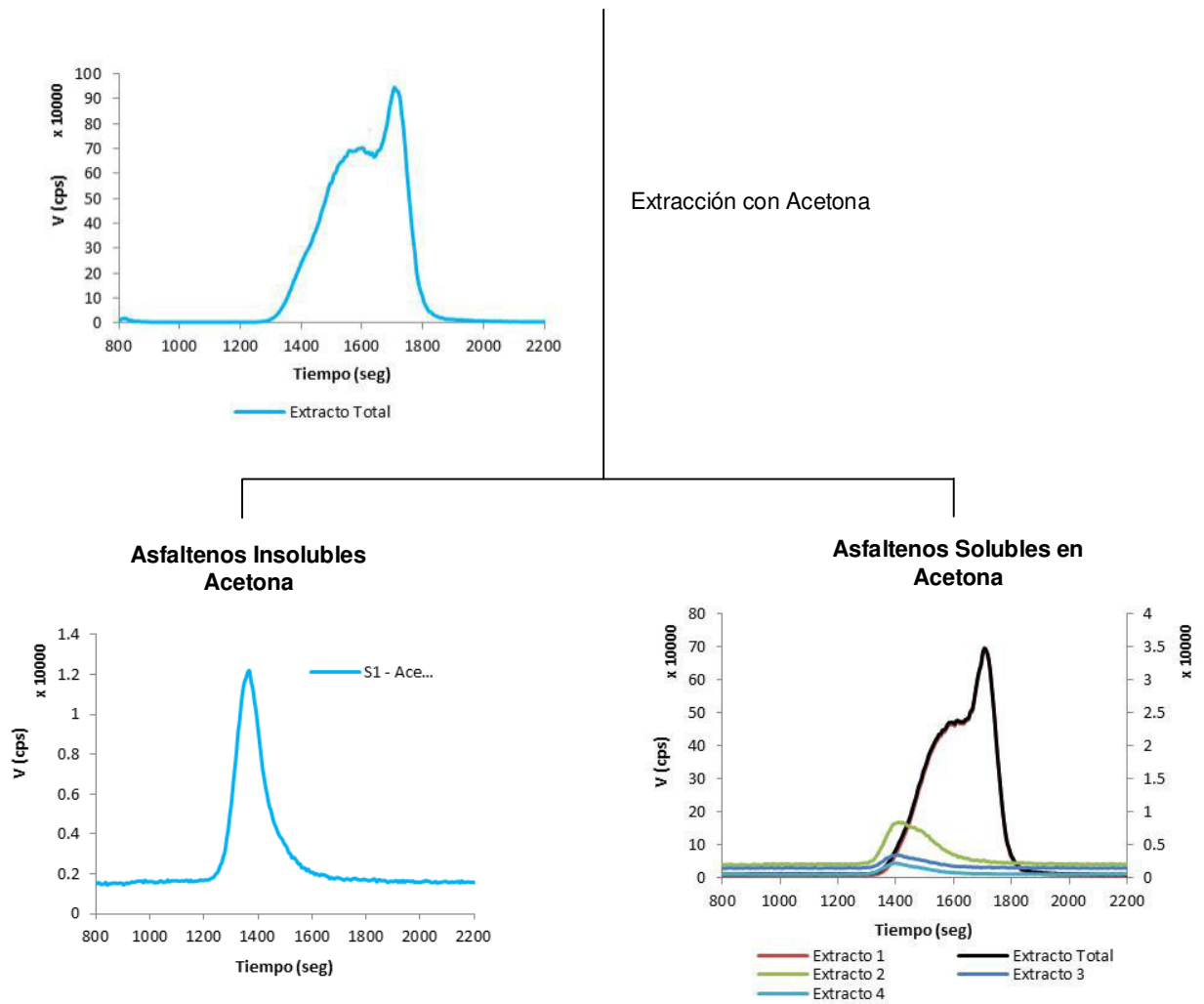


Figura 82. Separación en asfaltenos con el esquema A. Parte 3

Puede observarse que la acetona no muestra selectividad alguna en la separación de compuestos con MMW y LMW. Por su parte, compuestos con HMW si muestran ser insolubles en este solvente.

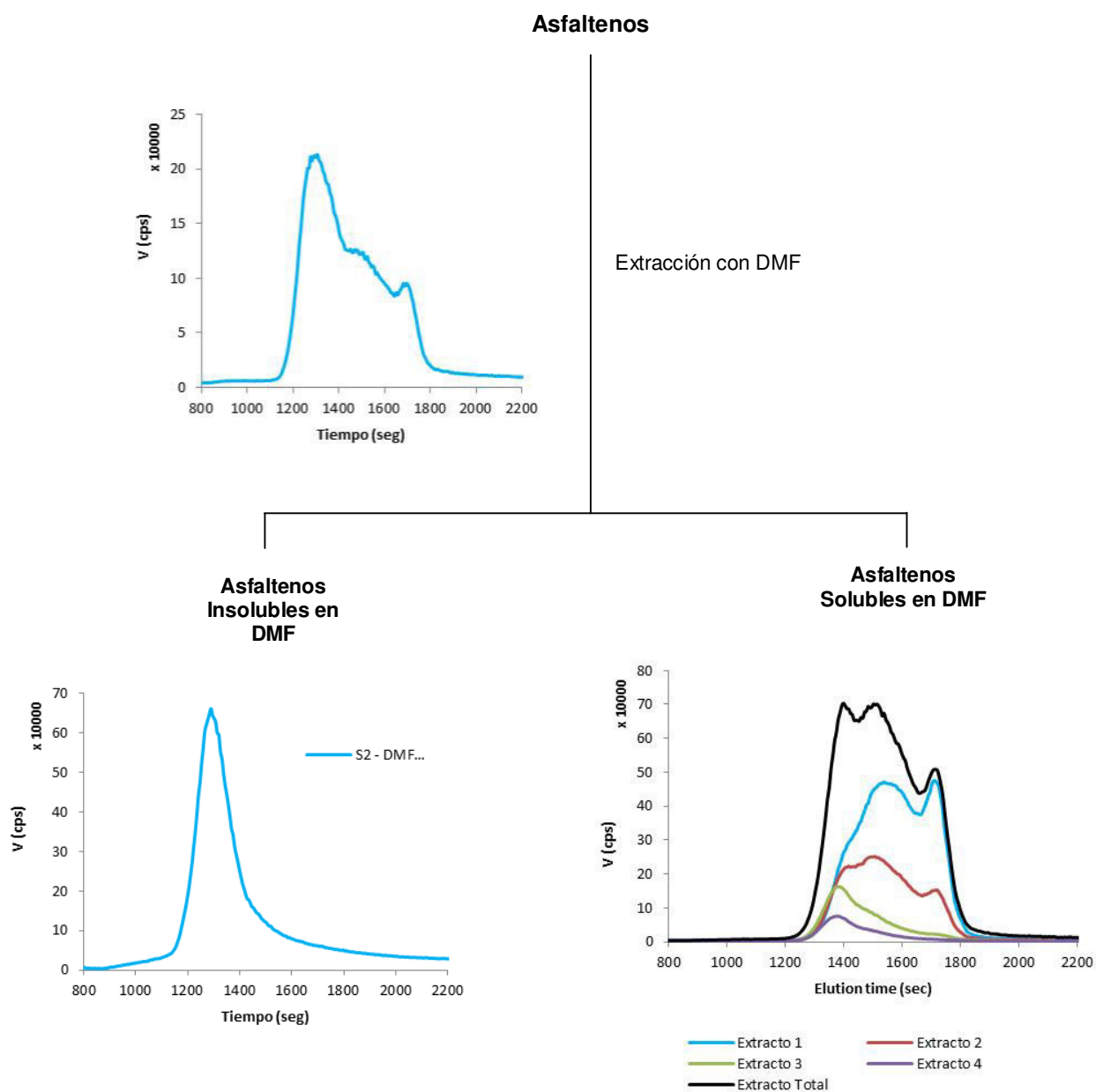


Figura 83. Separación en asfaltenos con el esquema B. Parte 1

Tal como se observó con el esquema A, se observa que los AI en DMF poseen principalmente HMW. Respecto a los AS en este solvente, se puede observar que estos muestran una distribución trimodal de pesos moleculares.

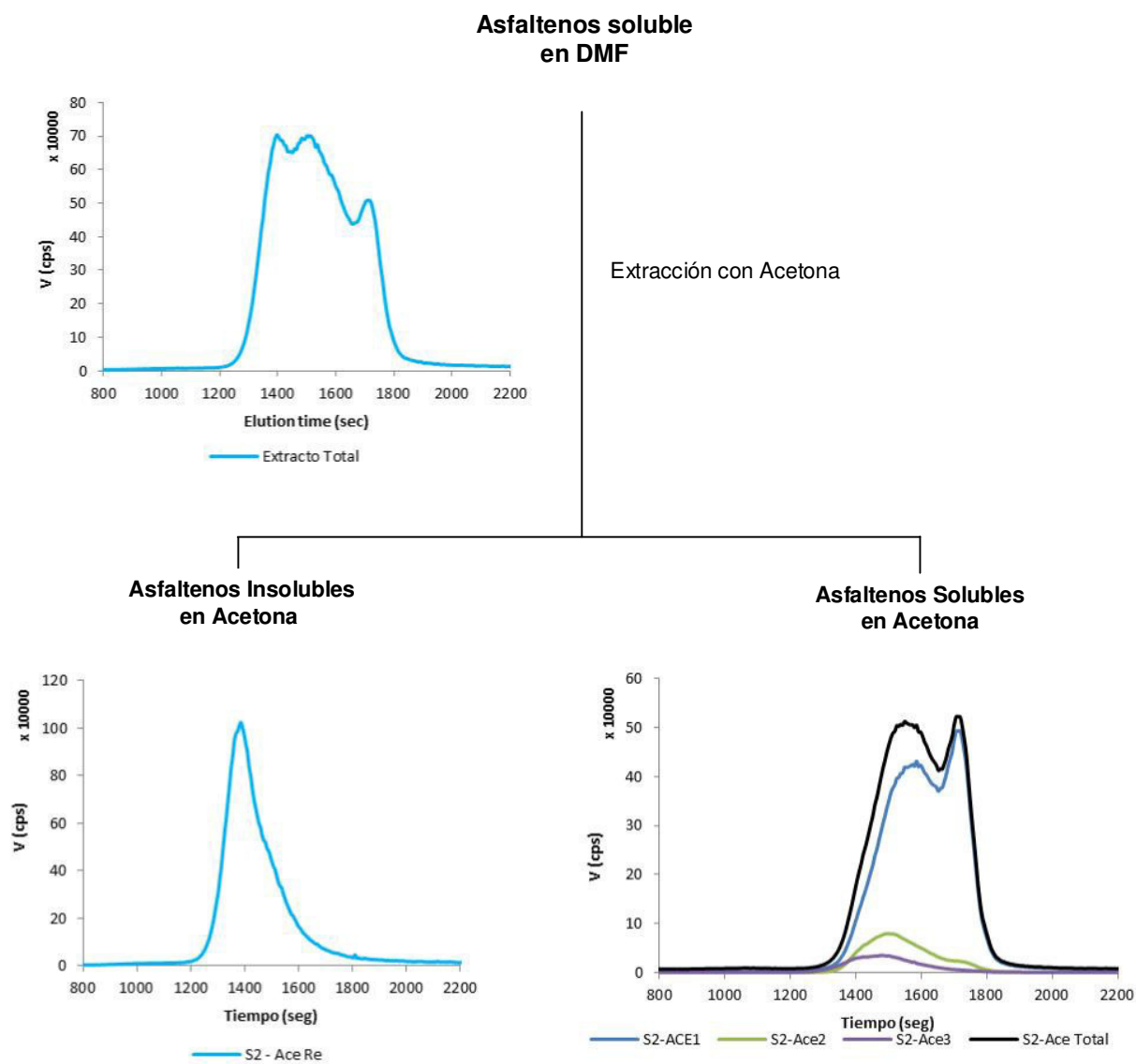


Figura 84. Separación en asfaltenos con el esquema B. Parte 2

Tal como se observó en el esquema A, la acetona permite obtener como AI, compuestos de HMW, y como AS, compuestos con MMW y LMW. Con respecto a los compuestos de HMW obtenidos con acetona, se observa que estos poseen un peso molecular menor a los AI en DMF, los cuales también poseen un HMW.

Por esta razón, a partir de estos resultados, se puede concluir que en los asfaltenos existen dos tipos de agregados con altos pesos moleculares, unos mayores que otros. (Figura 85).

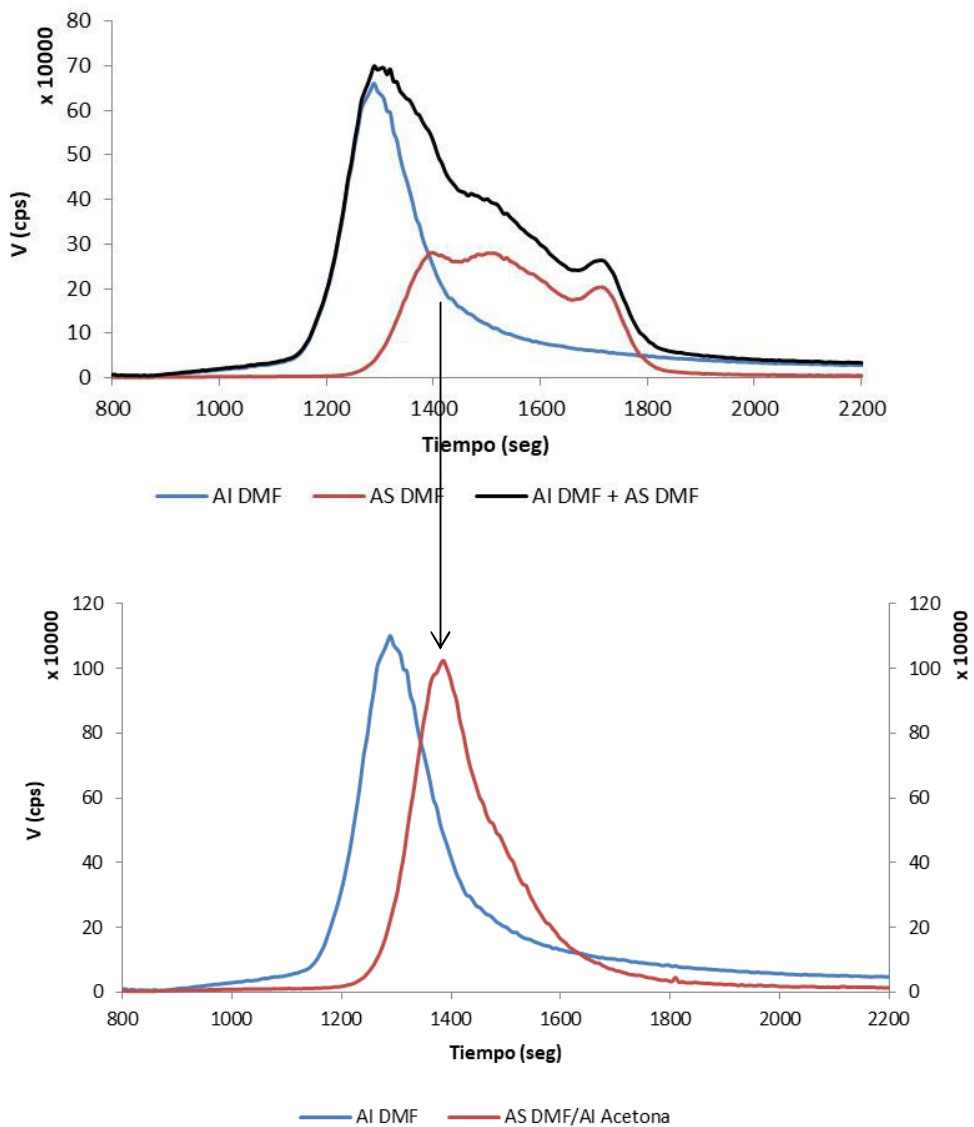


Figura 85. Comparación entre asfaltenos con HMW identificados como HMW1 y HMW2.

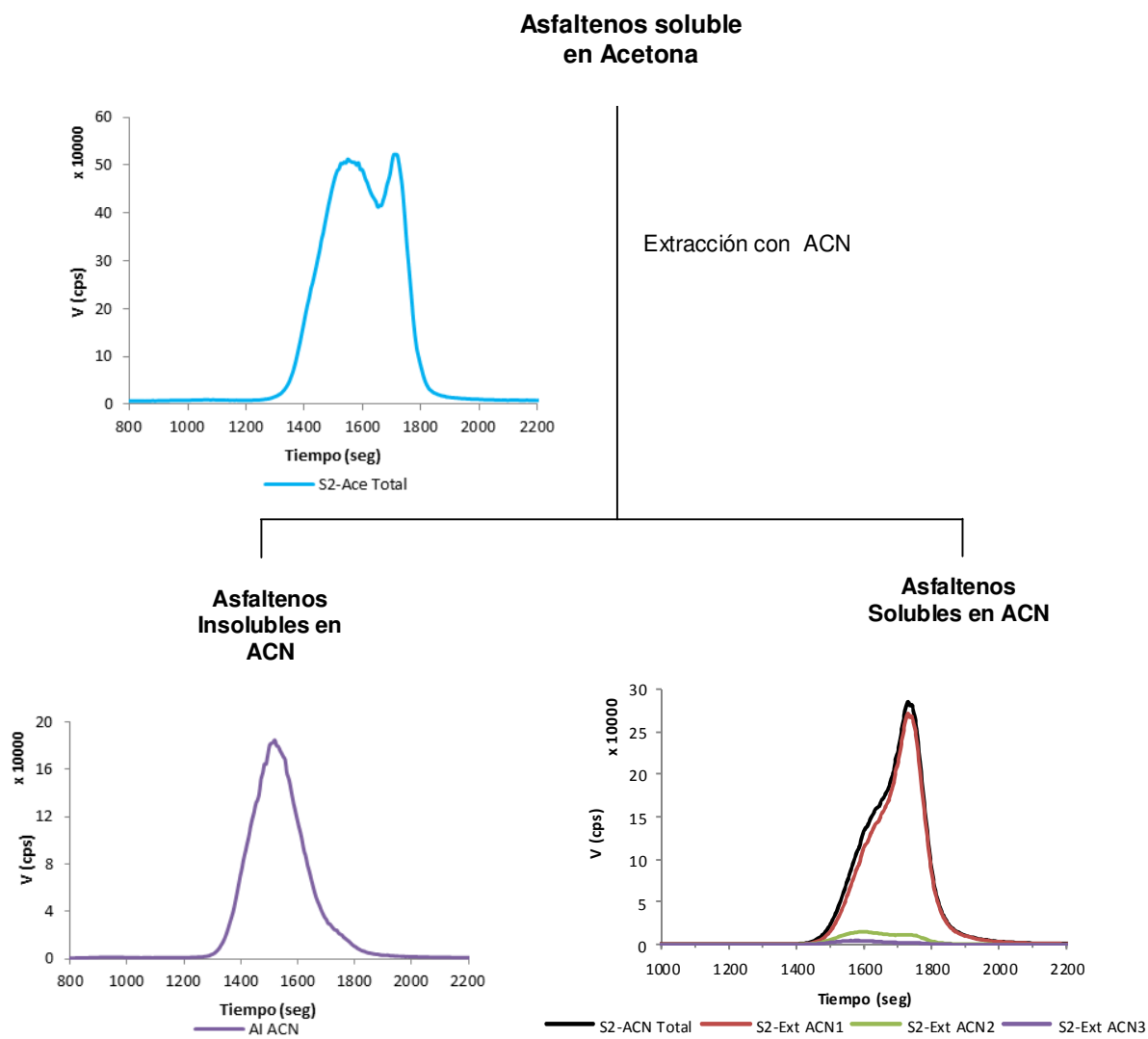


Figura 86. Separación en asfaltenos con el esquema B. Parte 3

Se observa que el ACN permite separar una parte de los compuestos con presentes en los AS con acetona, sin embargo, una pequeña fracción permanece soluble en el ACN junto a los compuestos de LMW. Igualmente se puede apreciar

que a partir de la segunda extracción, se comienzan a extraer compuestos con MMW.

Los resultados definitivos de la extracción se muestran en las figuras 87-89. En estas, se puede observar como mediante el empleo de la metodología usada en el esquema B de este trabajo, es posible obtener hasta 4 fracciones de los asfaltenos en función de su peso molecular.

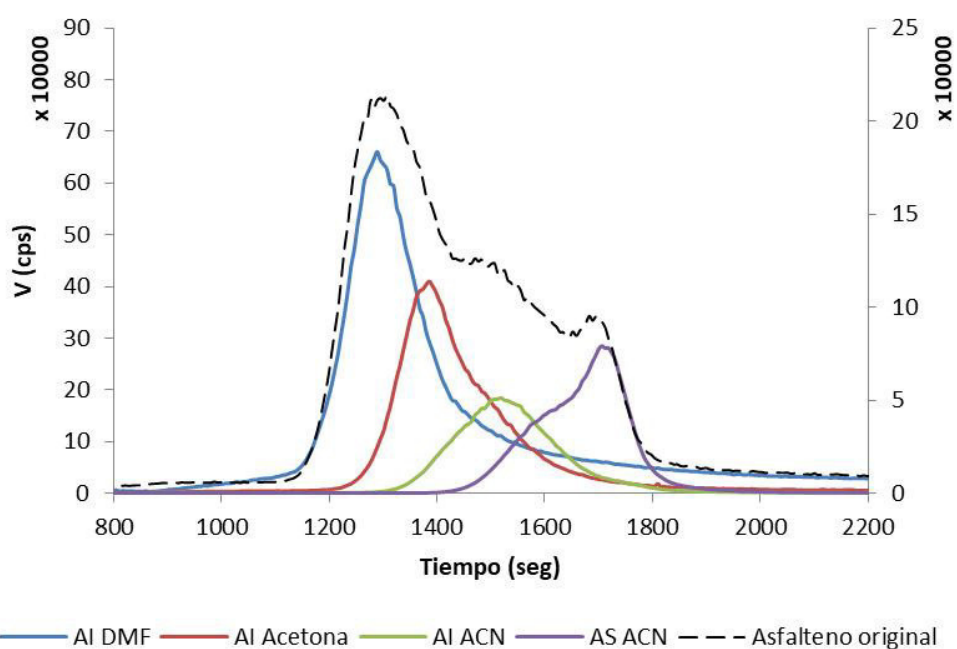


Figura 87. Fracciones separadas de asfaltenos conteniendo V empleando el esquema B.

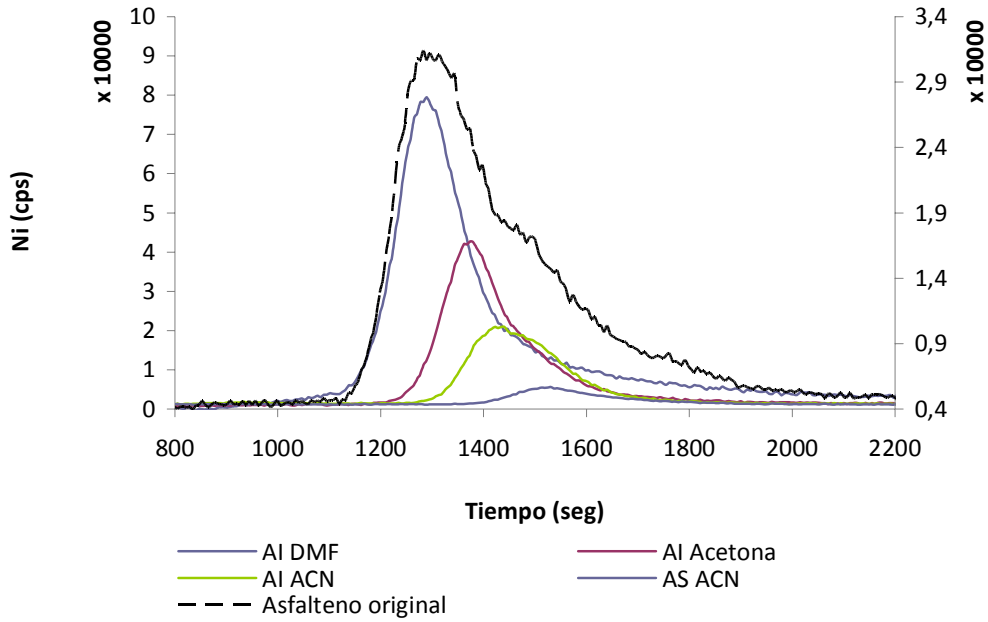


Figura 88. Fracciones separadas de asfaltenos conteniendo Ni empleando el esquema B.

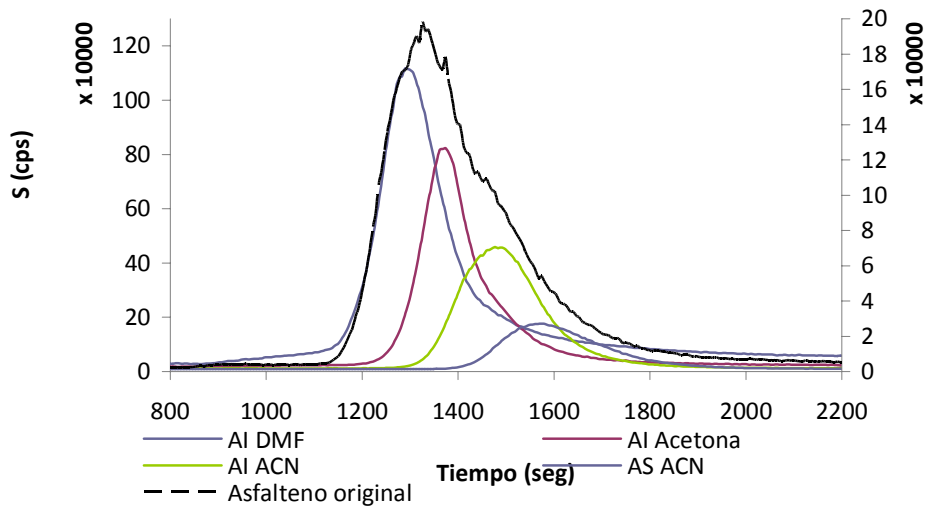


Figura 89. Fracciones separadas de asfaltenos conteniendo S empleando el esquema B.

Capítulo III. Conclusiones y comentarios

Se encontró que la separación llevada a cabo con el esquema B, permite separar los diferentes compuestos que contienen V, Ni y S presentes en los asfaltenos en función de su peso molecular. Adicionalmente, se pudo discriminar dos tipos de asfaltenos con HMW, unos de mayor peso molecular que otro.

Así, encontramos que los asfaltenos insolubles en DMF representan la fracción asfaltenos (~40%), constituida principalmente por los compuestos de mayor peso molecular (HMW1). Por su parte, los asfaltenos solubles en DMF en caliente pero no en acetona, constituyen la segunda fracción de asfaltenos de alto peso molecular (HMW2).

Por último, se observa que la extracción con ACN en caliente a los AS en acetona, permite separar a estos asfaltenos en compuestos de LMW (solubles en ACN) y MMW (insolubles en ACN).

Por tanto, hasta donde tenemos conocimiento, por vez primera en la literatura, es posible separar a los asfaltenos en 4 fracciones en función del peso molecular de sus compuestos constituyentes (moléculas o agregados).

Capítulo IV

**Estudio por GPC ICP MS de maltenos obtenidos con diferentes alcanos.
Evidencia de asfaltenos solubles tipo agregados**

Capítulo IV. Resumen

La distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S en diferentes maltenos obtenidos con diferentes alcanos, ha sido determinada usando cromatografía de permeación en gel con plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas (GPC-ICP MS). Los resultados muestra la presencia de compuestos con altos pesos moleculares (HMW), pesos sin duda, típico de nanoagregados de asfaltenos.

El estudio ha demostrado también que el área total (y porcentaje) de estos compuestos con V, Ni y S presentes en sus respectivos maltenos varía linealmente con el parámetro de solubilidad del solvente. Igualmente, se ha determinado que aproximadamente un 7% de los compuestos solubles en maltenos obtenidos con n-heptano son insolubles en un exceso de n-pentano.

Con respecto a estos compuestos solubles, observamos que el perfil de V, Ni y S por GPC-ICP-MS es muy similar al observado para los asfaltenos insolubles en el malteno respectivo durante la precipitación de los mismos.

Con respecto a la concentración y perfil de los compuestos que contienen V en función de la relación heptano:crudo usado durante la precipitación de asfaltenos, los resultados muestran que la cantidad de asfalteno solubles es constante para relaciones mayores de 60:1. En este punto puede considerarse la solución como insaturada.

Chapter IV. Abstract

The size distributions of compounds containing sulfur (S), vanadium (V), and nickel (Ni) corresponding to different maltenes obtained with different alkanes, were determined using gel permeation chromatography with inductively coupled plasma and mass spectrometry (GPC-ICP MS). The results show the presence of compounds with high molecular weights (HMW), suggesting weights typical of nanoaggregates of asphaltenes.

Also, the study has shown that the total area (and percentage) of these compounds with V, Ni and S present in their respective maltenes varies linearly with the solubility parameter of the solvent. Likewise, it has been determined that approximately 7% of the maltene-soluble compounds obtained with n-heptane are insoluble in an excess of n-pentane.

With respect to these soluble compounds, we observed that the profile of V, Ni and S determined by GPC-ICP-MS is very similar to the one observed for insolubles asphaltenes in the respective maltene during the precipitation of these.

With respect to the profile of V-containing compounds based on the heptane: crude ratio used during asphaltene precipitation, the results show that the amount of soluble asphaltene or HMW compounds is constant for ratios greater than 60:1. In this point, can consider the solution like unsaturated.

Capitule IV. Résumé

Les distributions granulométriques des composés contenant du soufre (S), du vanadium (V) et du nickel (Ni) à différents maltates obtenus avec différents alcanes ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique avec spectrométrie de masse à couplage inductif (GPC-ICP MS). Les résultats montrent la présence de composés à haut poids moléculaire (HMW), sans doute des poids typiques des nanoagrégats d'asphaltènes.

En outre, l'étude a montré que la surface totale (et le pourcentage) de ces composés avec V, Ni et S présents dans leurs maltés respectifs varie linéairement avec le paramètre de solubilité du solvant. De même, il a été déterminé qu'environ 7% des composés solubles dans le maltène obtenu avec le n-heptane sont insolubles dans un excès de n-pentane.

En ce qui concerne ces composés solubles, nous avons observé que le profil de V, Ni et S déterminé par GPC-ICP-MS est très similaire à celui observé pour les asphaltènes insolubles dans le maltène respectif lors de la précipitation de ceux-ci.

En ce qui concerne la concentration et le profil des composés contenant du V basés sur le ratio heptane: brut utilisé pendant la précipitation des asphaltènes, les résultats montrent que pour des rapports supérieurs à 60: 1, la quantité d'asphaltène soluble est constante.

Introducción

Desde un punto de vista físico-químico, los asfaltenos y maltenos son solos términos que cubren una amplia variedad de compuestos relacionados entre sí en términos de solubilidad, en especial frente a parafinas, iso-parafinas y olefinas terminales.

Con respecto al porcentaje de asfaltenos precipitado (AP) que puede obtenerse de un crudo o un residuo, es conocido que este depende principalmente de la naturaleza del solvente usado y de otros parámetros metodológicos. [59,68]

Por ejemplo, Speight y Mitchell [43] relacionaron el porcentaje de asfaltenos precipitado con el parámetro de solubilidad del solvente cuando es usado un exceso de este. (Figura 87). Estos, citando a Hildebrand, [69] calcularon el parámetro de solubilidad (δ) de ciertos solventes mediante la siguiente expresión

$$\delta = \gamma \cdot V_m^{-1/3}$$

donde γ es la tensión superficial del solvente y V_m su volumen molar.

Un segundo parámetro también fue calculado por Speight y Mitchell, [59] citando a Hildebrand, Prausnitz and Scott [70]

$$\delta_2 = (\Delta H - RT / (M/\rho))^{1/2}$$

donde ΔH es el calor de vaporización, R la constante de los gases, M la masa molecular y ρ la densidad.

En ambos casos, encontraron que por encima de cierto valor $\delta_1 \sim 4,8$ y $\delta_2 \sim 8,2$ (ver figura 90), los asfaltenos resultan totalmente solubles. Para valores por debajo de dichos límites, su solubilidad depende del SP del solvente usado, y por tanto el porcentaje de asfaltenos.

En el caso de mezcla de solventes, el efecto neto de la mezcla en la precipitación de asfaltenos viene determinado por el SP de la mezcla, el cual termina siendo aditivo. (Tabla 13).

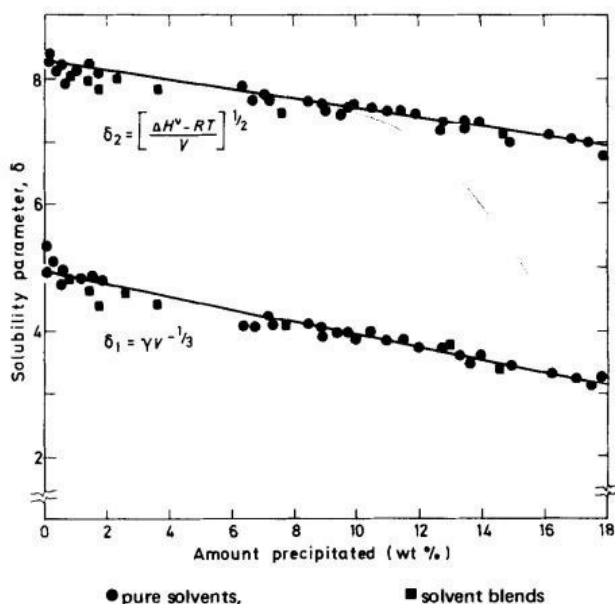


Figura 90. Relación entre la cantidad de AP y el SP de Hildebrand δ_1 y δ_2 . [59]

Tabla 13. Efecto de mezclas benceno-heptano en el SP (δ_1 y δ_2) y el % AP. [59]

| Benceno (mol) | n-penano (mol) | δ_1 | δ_2 | % AP |
|---------------|----------------|------------|------------|------|
| 0.14 | 2.09 | 3.4 | 7.2 | 14.9 |
| 0.28 | 1.99 | 3.6 | 7.3 | 12.9 |
| 0.56 | 1.78 | 4 | 7.5 | 7.9 |
| 0.67 | 1.67 | 4.2 | 7.6 | 5.7 |
| 0.78 | 1.58 | 4.3 | 7.7 | 3.8 |
| 0.84 | 1.54 | 4.4 | 7.8 | 2.3 |
| 0.90 | 1.5 | 4.5 | 7.8 | 1.9 |
| 1.01 | 1.41 | 4.6 | 7.9 | 1.3 |
| 1.12 | 1.32 | 4.7 | 8.0 | 0.9 |

Sobre las diferencias en la solubilidad observada para asfaltenos, Speight y Mitchell, [59] postularon que en el crudo existían al menos dos tipos de asfaltenos, con solubilidades diferentes. Un tipo de asfalteno, de mayor solubilidad y bajos pesos moleculares y un segundo tipo de asfalteno, de menor solubilidad, y altos pesos moleculares.

Similar planteamiento, fue propuesto por Fossen et al., quienes reportaron que los asfaltenos que forman agregados más pequeños presentan mayor solubilidad. [71]

Sin embargo, este concepto de asfaltenos de bajo peso molecular propuesto por Speight y Mitchell no ha sido ampliamente aceptado, y en su lugar, el término de resinas pesadas suele ser usado para referirse a estos compuestos solubles y de menor peso molecular (figura 90). [71-74] De hecho, el lavado de asfaltenos mediante extracciones Soxhlet suele realizar para la remoción de estos “resinas”. [68]

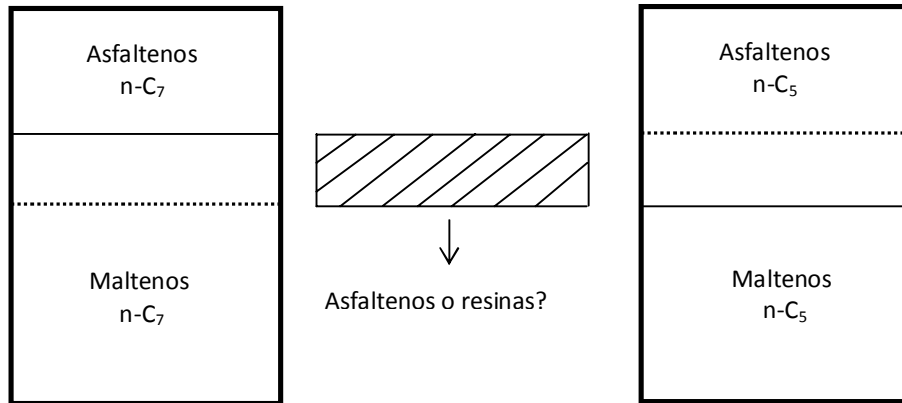


Figura 91. Diferencias en el porcentaje de asfalteno obtenido con n-C₇ y n-C₅.

Sin embargo, es de hacer notar que la diferencia entre resinas y asfaltenos, no está totalmente definida más allá de su comportamiento en solución. Así por ejemplo, es conocido que los asfaltenos tienden a agregarse y las resinas no.[15]

Por tanto, he de esperar que la presencia de compuestos con HMW en los maltenos sea indicativa de la presencia de asfaltenos y no de algún tipo de agregación entre resinas.

Capítulo IV. Metodología experimental

Instrumentación. Para las determinaciones de la distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S, se usaron los mismos equipos y condiciones mostradas en el capítulo I de este trabajo.

Muestras. Se usaron los maltenos de los crudos mencionados en el capítulo I de este trabajo.

Metodología. Para el estudio del efecto del solvente en la distribución de pesos moleculares de compuestos con V y Ni en los maltenos, se usaron los siguientes alcanos: 2-metilbutano, 2,3-dimetilbutano, pentano, 2,2, 4-trimetilpentano (iso-octano) y heptano. Todos los solvente eran marca Sigma Aldrich.

Igualmente, se evaluó el efecto de la relación solvente/crudo tanto en la precipitación de asfaltenos como en el perfil de los compuestos de V presentes en el respectivo malteno.

Identificación de Asfaltenos Solubles (AS) tipo agregados. A los maltenos obtenidos con n-heptano, le fue agregado n-pentano en una relación de 60:1 a fin de poder identificar estos compuestos como ASM o resinas en función de su distribución de pesos moleculares. Para ello, el perfil de V, Ni y S obtenido por GPC ICP MS será comparado con el de asfaltenos insolubles n-heptano (AI).

Capítulo IV. Resultados y discusión

Presencia de compuestos de V y Ni con HMW en maltenos

Los perfiles de V por GPC ICP MS para los maltenos obtenidos con n-pentano y n-heptano son mostrados en la figura 89 y 90 respectivamente. Como podrá observarse, la presencia de compuestos con HMW fue identificada en todos los maltenos. Igualmente, debe mencionarse que el mismo perfil fue obtenido para las resinas analizadas en el capítulo I.

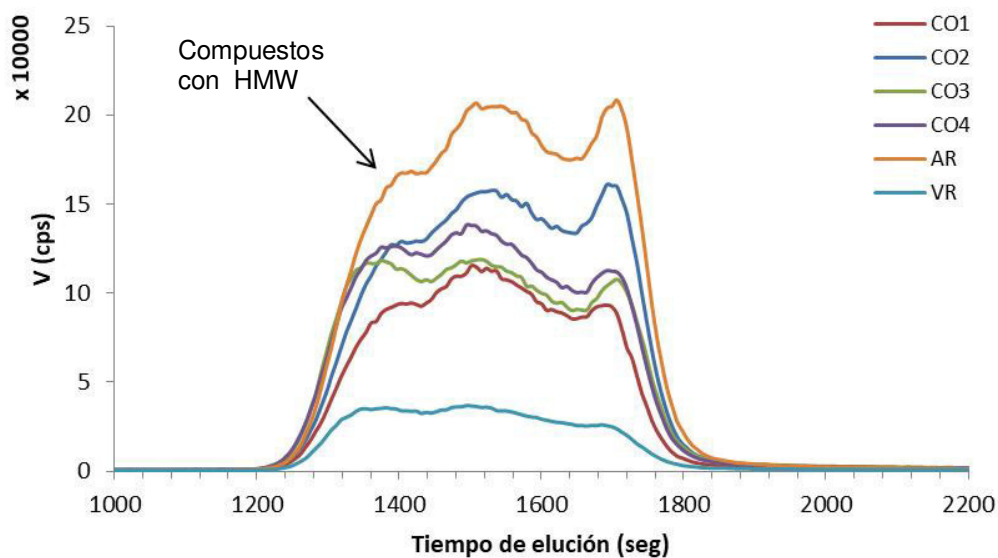


Figura 92. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con n-heptano.

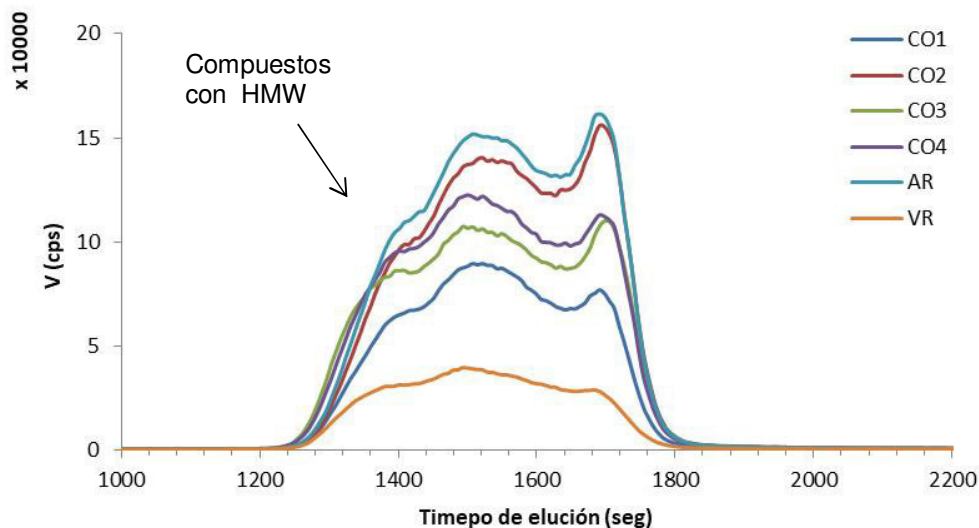


Figura 93. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con n-pentano.

Perfil de los maltenos solubles en heptano pero insoluble en pentano

A la fracción de maltenos solubles en n-heptano, pero insoluble en n-pentano (un 7%), le fue determinada la distribución de pesos moleculares para los compuestos de V, Ni y S presentes en estos “maltenos”. Los resultados se muestran en la figura 94 y como podrá observarse, la distribución obtenida para estos “maltenos” es idéntica a la distribución mostrada por los asfaltenos insolubles en heptano.

Por esta razón, se puede concluir aquí que dichos “maltenos” solubles en heptano, son en realidad asfaltenos tipo agregados solubles en maltenos (ASM), a los insolubles, es decir, precipitan con heptano se les identificó como AIM.

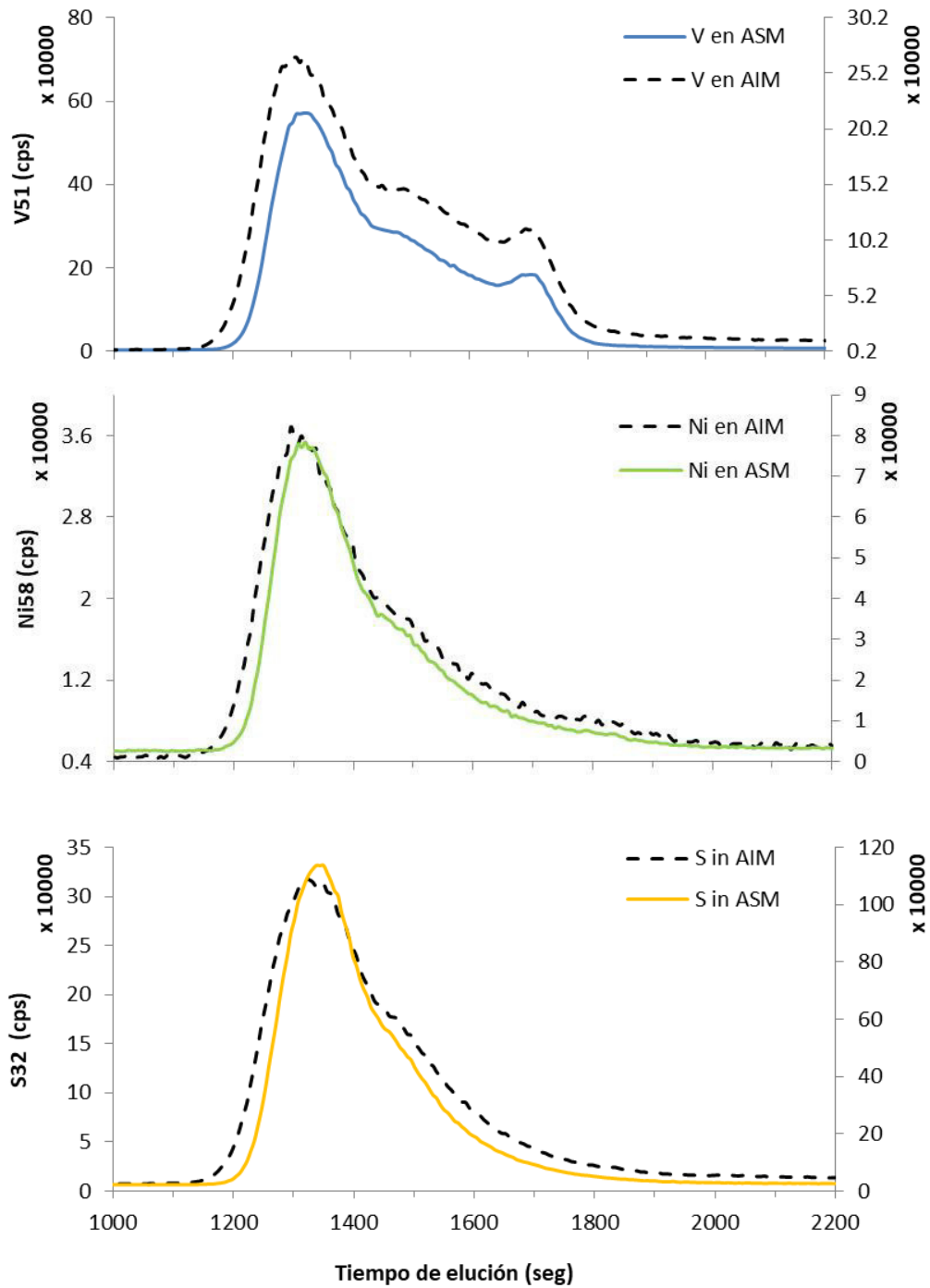


Figura 94. Comparación de perfiles por GPC ICP MS para compuestos con V, Ni y S presentes en ASM y AIM del crudo Carabobo.

Efecto de la relación heptano/crudo en la distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en sus respectivos maltenos

Los resultados obtenidos al variar la relación heptano/crudo y su efecto en la distribución de pesos moleculares para los compuestos con V, Ni y S presentes en sus respectivos maltenos se muestran en las figuras 95-97. Como podrá observarse, todos los maltenos obtenidos mostraron la misma distribución para los compuestos de V, Ni y S. Este resultado, demuestra que por encima de una relación 60:1 heptano/crudo, la disolución es insaturada y que los posibles agregados de asfaltenos son solubles.

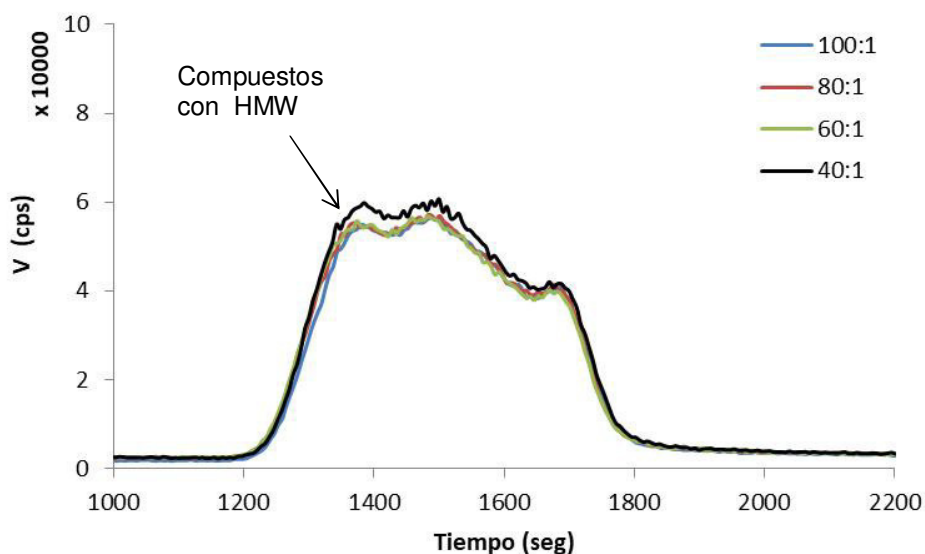


Figura 95. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo.

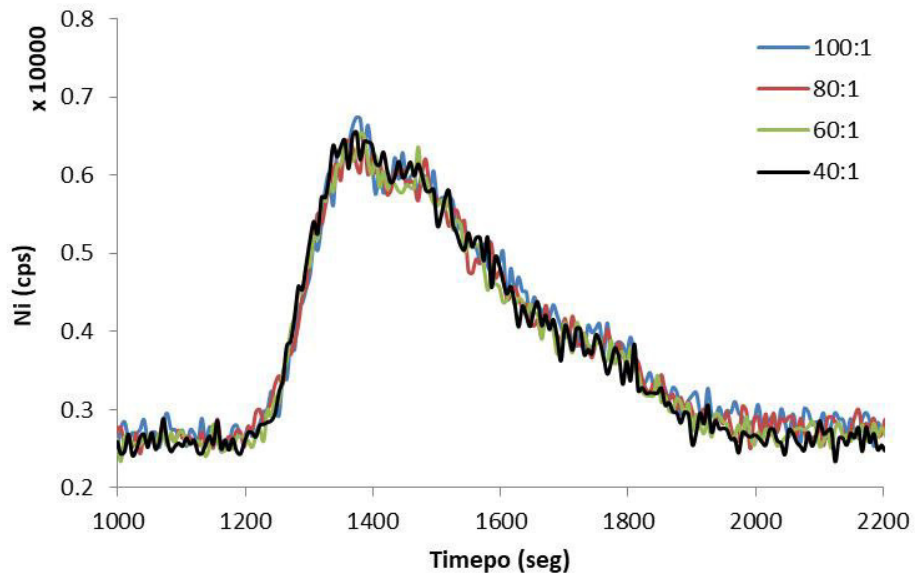


Figura 96. Perfil de Ni por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo.

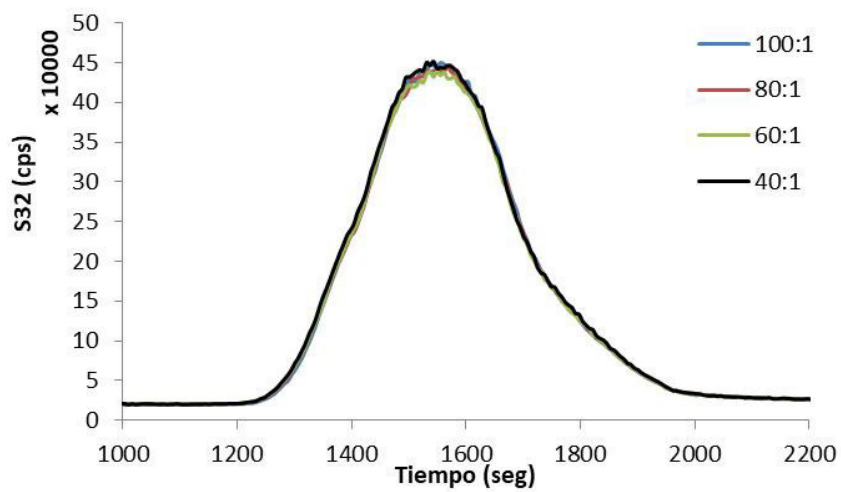


Figura 97. Perfil de S por GPC ICP MS en maltenos Tía Juana obtenidos con diferentes relaciones heptano/crudo.

Efecto del solvente en la distribución de pesos moleculares de compuestos con V, Ni y S en sus respectivos maltenos

El efecto en la distribución de pesos moleculares para los compuestos de V presentes en sus respectivos maltenos al variar la naturaleza del solvente precipitante se muestra en la figura 98. Como podrá observarse, el primer gran efecto del que podemos percatarnos está en las diferencias de la concentración total de compuestos con V, medida aquí como área total. Este efecto es consecuencia sin duda de un mayor porcentaje de AP con la disminución del SP del solvente usado. (Ver tabla 14).

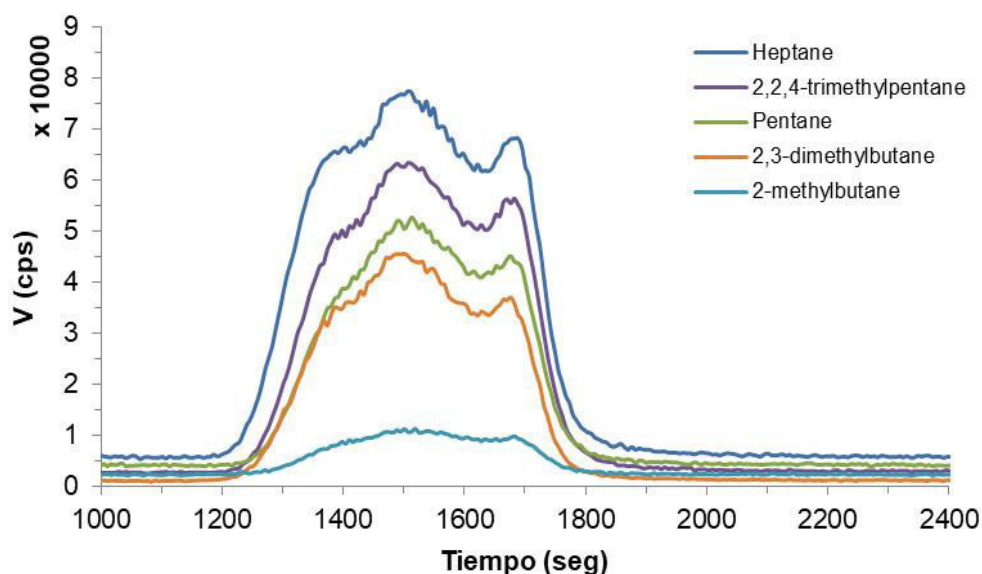


Figura 98. Perfil de V por GPC ICP MS en maltenos obtenidos con diferentes alcanos.

Tabla 14. Efecto del parámetro de solubilidad (SP) en el % AP y el área total de compuestos con V en el malteno resultante.

| Solvente | δ (MPa) ^{0.5} | % AIM | Área total de V en el malteno |
|------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|
| 2-methylbutane | 13.91 | 23 | 50971 |
| 2,3-dimethylbutane | 14.11 | 21 | 258510 |
| Pentane | 14.32 | 20 | 275361 |
| 2,2,4-trimethylpentane | 15.14 | 17 | 369411 |
| Heptano | 15.34 | 15 | 468066 |

Sobre la relación existente entre el porcentaje de compuestos de V con HMW (AS con V) en función del SP, puede observarse que existe una relación lineal entre estos valores. Dicha relación es idéntica (aunque inversa) a la relación lineal entre el SP y el % AP o AI. (Figura 99).

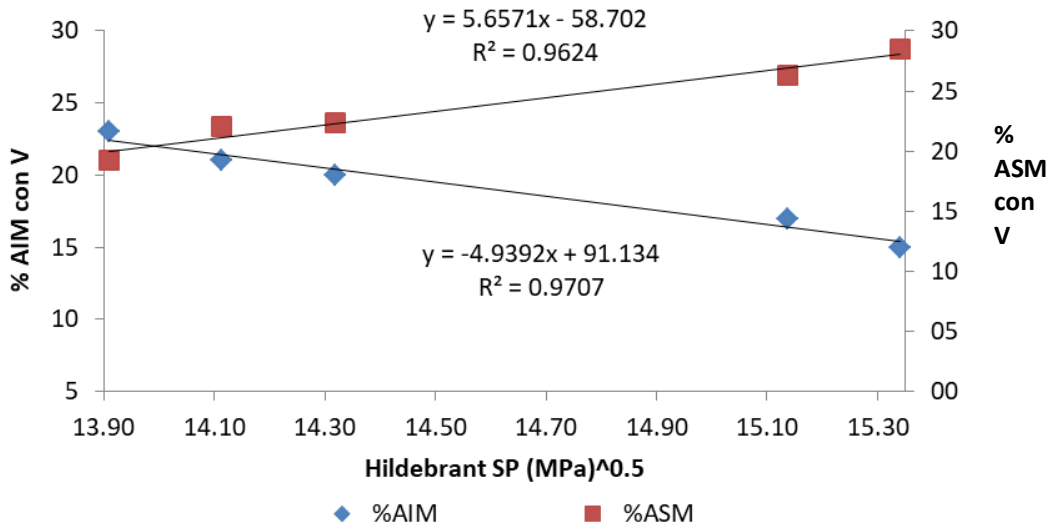


Figura 99. Relación entre el SP y el % de AIM y de ASM conteniendo V.

Lamentablemente, la determinación de la presencia de compuestos de V con HMW o de ASM con V, no es base suficiente para calcular el porcentaje de AS, ya que, en primer lugar, la relación entre asfaltenos/compuestos de V no es conocida, y en segundo lugar, no se conoce si todos los agregados de asfaltenos contienen V o Ni.

Capítulo IV. Conclusiones y comentarios

La gran similitud entre la distribución de pesos moleculares para los compuestos que contienen V, Ni y S observada para los asfaltenos insolubles en el malteno obtenido con n-heptano (AIM) y los obtenidos del malteno resultante por la precipitación posterior con n-pentano (ASM) demuestra que existen asfaltenos solubles en su respectivo malteno y que, estos no precipitan aun en un exceso del solvente precipitante (relaciones mayores de 40:1), por lo que se puede concluir que el porcentaje real de asfaltenos en el crudo viene dado por la siguiente ecuación

$$\% \text{ Asfalto total} = \% \text{ Asfalto Insoluble (AI)} + \% \text{ Asfalto Soluble (AS)}$$

Siendo el % de asfalto insoluble y el porcentaje de asfaltenos soluble dependientes del parámetro de solubilidad del solvente utilizado, más no así el porcentaje de asfalto total. Sobre los asfaltenos solubles, muy poco se conoce al respecto. Inicialmente Speight y Mitchell propusieron que los mismos eran de bajo peso molecular, más hemos demostrado que los asfaltenos que contienen V, Ni y S tiene una distribución de pesos moleculares muy parecida a la de los asfaltenos insolubles.

Adicionalmente, la correlación entre el %AIM con el SP de Hildebrand sugiere que el porcentaje de asfalto determinado para un crudo viene dado por la ecuación

$$\% \text{ AP} = \% \text{ real de asfaltenos} \cdot \alpha$$

siendo α un factor que depende del solvente, que en el caso de solvente donde los asfaltenos son completamente soluble, dicho factor es 0, y en aquellos donde es poco soluble o insoluble, dicho valor es alguno comprendido entre 0 y 1, estado dicho valor relacionado estrechamente con el parámetro de solubilidad del solvente.

Capítulo V

Caracterización de compuestos con V y Ni presentes en el petróleo

Capítulo V. Resumen

La identificación de compuestos de V y Ni en el crudo es una tarea extremadamente la difícil debido a que es imposible separar selectivamente estos compuestos del resto del crudo.

Por otra parte, aunque es cierto que en la actualidad se cuenta con técnicas con una alta resolución, tal como ICR-MS, también lo es que dicha técnica solo proporciona los pesos moleculares correspondientes a las diferentes moléculas presentes en el crudo y no, los pesos moleculares de las asociaciones de estos, por lo que el análisis de diversas fracciones con diferentes pesos moleculares debe ser evaluado con cautela.

Por otra parte, se ha publicado que los nanoagregados (por su tamaño en el orden de los nanómetros) de asfaltenos se forman a muy bajas concentraciones, sin embargo, es conocido que este valor depende del tipo de asfaleno y del solvente usado. En nuestro caso, compuestos de HMW conteniendo V fueron determinados en soluciones de asfaltenos en THF aun en soluciones diluidas 40.000 veces (25 mg/L), lo que sugiere que de manera natural en el crudo estos compuestos se encuentran como nanoagregados ya que, la concentración en estos es mayor.

Chapter V. Abstract

The identification of V and Ni compounds in the crude oil is an extremely difficult task because it is impossible to selectively separate these compounds from the rest of the matrix.

On the other hand, although it is true that currently there are techniques with a high resolution, such as ICR-MS, it is also true that such technique only provides the molecular weights corresponding to the different molecules present in the crude oil and not the molecular weights of their associations, so the analysis of various fractions with different molecular weights should be evaluated with caution, in special, the fractions with HMW and MMW obtained on the chapter 2 and 3.

Similarly, as it has been reported in the literature asphaltene nanoaggregates (by their size in the order of nanometers) are formed at very low concentrations, and that this value depends on the type of asphaltene and the solvent used. In our case, HMW compounds containing V were determined in asphaltene solutions in THF even in solutions diluted 40,000 times (25 mg / L), which suggests that naturally in the crude these compounds are found as nanoaggregates because, the concentration in these is greater.

Capitule V. Résumé

L'identification des composés de V et Ni en brut est une tâche extrêmement difficile, car il est impossible de séparer de façon sélective ces composés à partir d'autres huiles.

Par ailleurs, bien qu'il soit vrai qu'à l'heure actuelle a des techniques à haute résolution, tels que les ICR-MS, il est également que la technique ne prévoit que les différentes molécules présentes dans brute et non pas des poids moléculaires, les poids moléculaires de ces associations, de sorte que l'analyse de diverses fractions ayant des poids moléculaires différents devrait être évaluée avec prudence.

De plus, il est rapporté que nanoclusters (la taille de l'ordre de nanomètres) asphaltènes sont formées à des concentrations très faibles, cependant, il est connu que cette valeur dépend du type de solvant utilisé et asphaltènes. Dans notre cas, les composés contenant HMW V ont été déterminées dans des solutions d'asphaltènes dans du THF même dilué 40.000 fois des solutions (25 mg/L), ce qui suggère que naturellement brut ces composés sont tels que nanoagrégats que le La concentration dans ceux-ci est plus grande.

Introducción

La determinación de V y Ni en el crudo puede ser considerada una actividad sencilla frente a la separación de dichos compuestos, y más aún, de su caracterización a pesar de contar con equipos de alta resolución como espectrómetros de masa de alta resolución (FT ICR MS) ya que, se sabe que la matriz pudiera tener un efecto en la identificación de compuestos. [75,76]

Por esta razón, en capítulos previos de este trabajo, se hizo desarrollaron y evaluaron diferentes esquemas de separación para los compuestos con V y Ni presentes en el crudo, específicamente, en los maltenos y asfaltenos.

Para este aparatado, se muestra solo algunos resultados que se hicieron de la caracterización por FT ICR MS de algunas fracciones separadas aunque no se llegaron a resultados específicos, la idea es mostrar algunos resultados que pudieran permitir en un futuro cercano, mejorar las estrategias para una mejor caracterización de estos compuestos.

Adicionalmente, se realizaron determinaciones de agregados de asfaltenos en soluciones muy diluidas, aprovechando la determinación específica de V en la zona de alto peso molecular. Sobre la determinación de la concentración de nanoagregación crítica (CNAC), es conocido que los asfaltenos forman agregados (en el orden de los nanómetros) por su naturaleza [15], sin embargo, su concentración mínima de formación es ampliamente debatida.

Sobre la determinación de pesos moleculares y rol de la espectrometría de masa

Con respecto a la instrumentación, según Mullins [47] los dos principales técnicas para medir los pesos moleculares de los asfaltenos son la espectrometría de masa y la difusión molecular, a pesar de que estas técnicas dan pesos moleculares que se corresponden a simples moléculas de asfaltenos y no a sus agregados.

Sobre la determinación de la fórmula molecular de los miles de compuestos que están presentes en el crudo, la espectrometría de masa con resonancia de ion ciclotrón (ICR MS) hasta ahora resulta la técnica que brinda la mayor información posible debido a su alta resolución frente a otros filtros de masa (tabla 15). Así, para una fórmula molecular dada, la ICR MS literalmente ofrece una fórmula molecular. Evidentemente, la estructura completa se consigue a través del apoyo de resonancia magnética nuclear (RMN).

Tabla 15. Resolución de espectrómetros de masas según su filtro de masa.

| Filtro de masa | Resolución |
|--|-------------------|
| <i>Cuadrupolo</i> | 1.000 |
| <i>Trampa de iones</i> | 10.000 |
| <i>Tiempo de vuelo</i> | 10.000 |
| <i>Tiempo de vuelo de alta resolución</i> | 60.000 |
| <i>Trampa de iones de alta resolución</i> | 100.000 |
| <i>Resonancia de ion ciclotron con transformada de Fourier</i> | 1.000.000 |

En la figura 100, se muestra el fragmentograma típico obtenido para asfaltenos por ICR MS, mientras que en la tabla 16 y figura 101, la distribución de masa típica de las principales familias de metaloporfirinas identificadas en el crudo por espectrometría de masa.

Otra de las ventajas que presenta esta técnica es que, debido a que solo proporciona una fórmula molecular, es posible conocer con detalle la presencia de los átomos presentes en un compuesto determinado, y por tanto, determinar el número de átomos de carbono y grado de insaturación del compuesto (DBE).

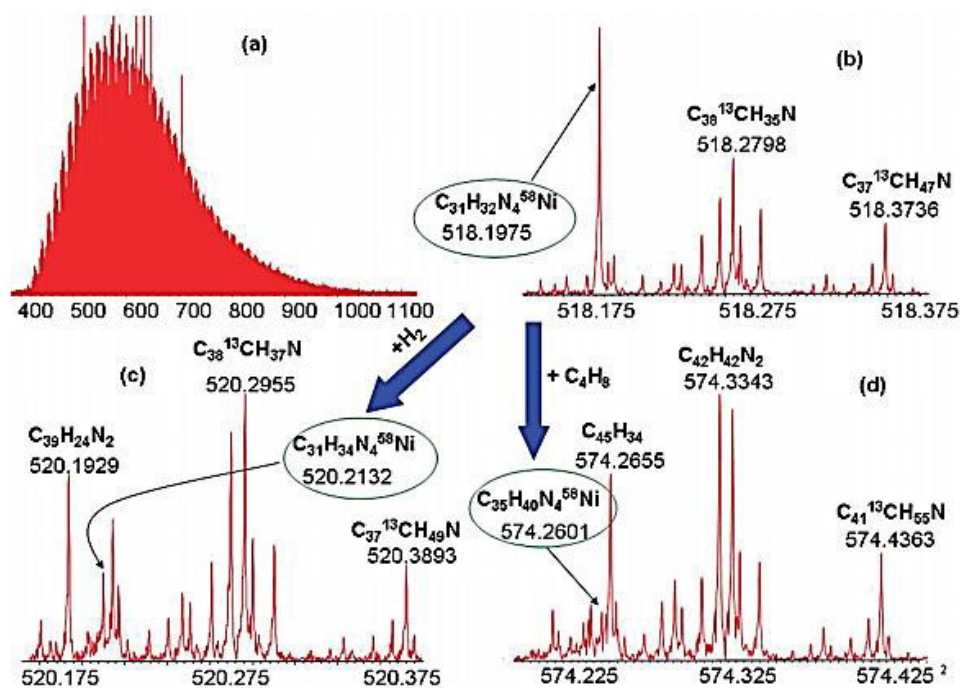


Figura 100. Espectro total de masa de a) asfaltenos; b,c y d) niquelporfirinas identificadas.[11]

Tabla 16. Distribución de masa de los principales tipo de porfirinas identificadas en el petróleo.

| Tipo de porfirina | Nº de carbon de la estructura base | Peso molecular de la estructura base |
|-------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Etio | 20 | $310 + 14n$ |
| DPEP | 22 | $336 + 14n$ |
| Di-DPEP | 24 | $362 + 14n$ |
| Rhodo-Etio | 24 | $360 + 14n$ |
| Rhodo-DPEP | 26 | $386 + 14n$ |
| Rhodo-Di-DPEP | 28 | $412 + 14n$ |

n es cualquier numero entero positivo. Representa el numero de CH₂ adicional a la estructura base

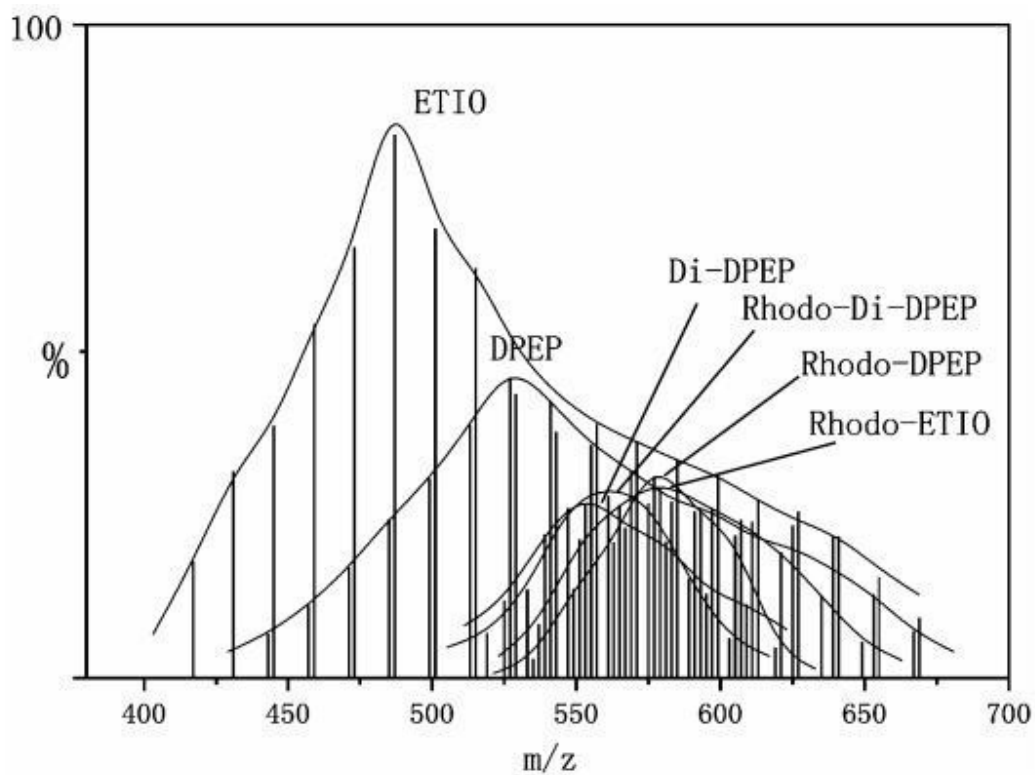


Figura 101. Espectro de masa por DIP-TOF-MS de extractos porfirínicos.[47]

Absorción en el UV-Vis

Es una técnica que suele ser utilizada para identificar la presencia de metaloporfirinas libres en el crudo, basándose en la absorción característica de estas en el UV-Vis alrededor de los 405 nm. Lamentablemente, una gran parte de los compuestos de V y Ni no son contabilizados por UV-Vis debido al estado molecular en que se encuentran (atrapados o asociados con los asfaltenos).

Cromatografía de permeación en gel con ICP MS

Es la técnica más importante para conocer las diferentes distribuciones de pesos moleculares para los compuestos de V y Ni presentes en el crudo en solución.

Sus resultados son totalmente diferentes a los obtenidos por espectrometría de masa debido a diferencias en las técnicas y el comportamiento de la muestra.

Por ejemplo, a través de la separación por cromatografía de permeación en gel, los compuestos son separados en base al volumen que ocupan las diferentes moléculas o agregados de estas en solución.

Por el contrario, por espectrometría de masa, solo es determinado el peso molecular de las diferentes moléculas y no de sus agregados.

Asociación de compuestos de V y Ni con los asfaltenos

Las primeras conjeturas acerca de la asociación de los asfaltenos datan desde inicios del siglo XX hasta mediados del mismo. En ese entonces, se

hablaban de asociaciones denominadas “micelas” conformadas por resinas y asfaltenos principalmente, [62,63],

Hoy en día, es ampliamente aceptado que los asfaltenos, son moléculas poliaromáticas altamente condensadas [6] que tienden a formar agregados de manera natural en el crudo, dando la apariencia de grandes moléculas con altos pesos moleculares [16] Estos agregados, tendrían tamaños en promedio entre los 5 y 9 nm. [67, 77]

Con respecto a la formación de agregados en sí, se ha reportado que en los mismos participan múltiples moléculas (asfaltenos, resinas, metaloporfirinas, etc) [16] en un arreglo molecular específico (figura 65 y 66). Nuestros resultados obtenidos en el capítulo 3 y 4 demuestran que dichos nanoagregados presentan diferentes solubilidades para ciertos solventes. Sobre el mecanismo exacto en la que se encuentran las metaloporfirinas en los asfaltenos, existen dos teorías al respecto, la primera es como compuestos atrapados [78], en un mecanismo similar al atrapamiento de compuestos tipo parafinas [78,79] La segunda teoría propone un enlace de coordinación entre el V (o Ni) algún N, O o S perteneciente al asfaleno.[66,80] (Figura 66)

Al respecto, Bencosme et al., [81] encontraron que en general las metaloporfirinas tienen una gran habilidad para coordinarse con bases Lewis, en especial, con ligandos nitrogenados. Igualmente, encontraron que la coordinación depende de factores estéricos.

Concentración de agregación crítica

Es conocido que la propiedad característica de los asfaltenos es su tendencia a formar agregados incluso en buenos solventes.[13]

Sobre estos agregados, se ha indicado que los mismos pueden tener forma esférica, cilíndrica o discoidal[82]. Igualmente, se ha reportado que el incremento en la concentración de asfalteno conduce a la floculación de estos agregados. [65]. Figura 102.

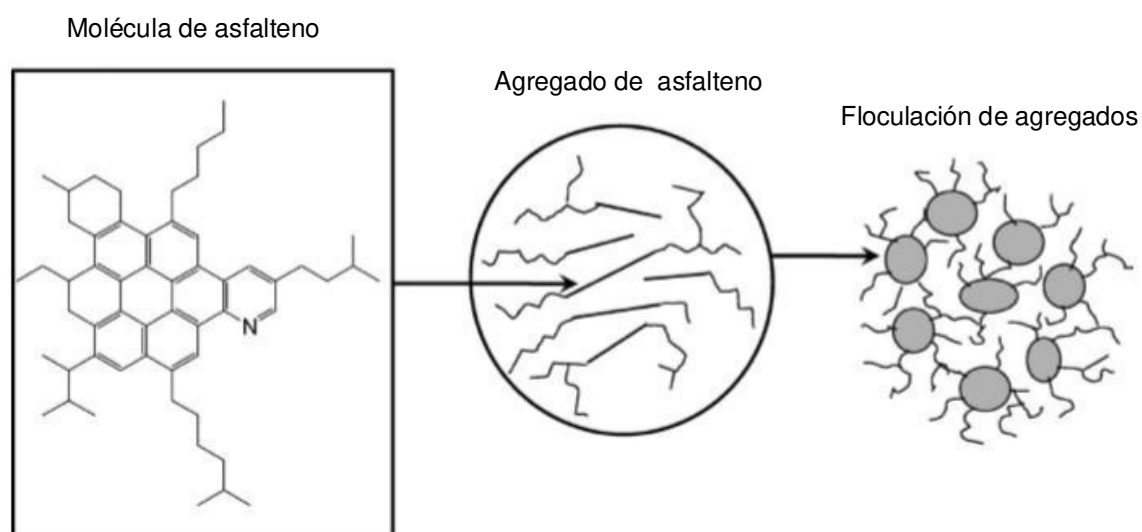


Figura 102. Floculación de agregados de asfaltenos. [65]

Sobre la determinación de esta concentración de agregación crítica (CAC), varios estudios se han enfocado en determinarla, utilizando varias técnicas como medición de tensión superficial, calorimetría, osmometría de presión de vapor y viscosidad encontrando un amplio intervalo de valores. [47,83-87] Evidentemente, el efecto del solvente es fundamental en las diferencias observadas.

Sobre estas grandes diferencias, Evdokimov et al., [83] reportaron como límite para las soluciones moleculares de asfaltenos, concentraciones de alrededor de 1-5 mg/L, teniendo lugar la agregación a mayores concentraciones.

Por otra parte, se ha reportado que por debajo de los 100 mg/L, el tamaño de estos nanoagregados (en torno a los 5 y 9 nm en promedio con un máximo de 20 nm), no disminuye. [67,88]

Capítulo V. Metodología experimental

Instrumentación. Para las determinaciones de la distribución por tamaño de compuestos con V, Ni y S, se usaron los mismos equipos y condiciones mostradas en el capítulo I de este trabajo.

Muestras. Se usaron los crudos y fracciones usadas en este trabajo en capítulos previos.

Estimación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel. A los cromatogramas obtenidos por GPC ICP MS, se le superpuso el cromatograma obtenido para la 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfina vanadilo (IV) de 600 Da y la 2,9,16,23-tetrafenoxi-29H,31H-ftalatocianina de vanadilo (IV) de 948 Da.

Efecto de la concentración de asfaltenos en la determinación de compuestos con HMW (agregados) conteniendo V. A fin de determinar el efecto de la concentración en la determinación de compuestos de V, se prepararon soluciones de asfaltenos del crudo Urdaneta debido a su alta concentración de V a diferentes concentraciones (desde 25 a 10.000 ppm).

Análisis por ICR MS a extractos de asfaltenos y maltenos obtenidos con ACN. Los análisis por FT ICR MS con APPI (Atmospheric Pressure Photo Ionization) se realizaron en un SolariX 12T Bruker. La muestra fue preparada a una concentración de 1 mg/ml en tolueno en un intervalo de masa de 147-300 m/z

Capítulo V. Resultados y discusión

Estimación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel.

Para la estimación de pesos moleculares por cromatografía de permeación en gel, solo se estimó el peso para la región de LMW al no disponer de compuestos de V o Ni con pesos moleculares para la zona de altos y bajos pesos moleculares. Los resultados se muestran en la figura 103. La estimación de los pesos moleculares mediante la calibración con estándares de poliestireno no se realizó en este trabajo debido a la gran diferencia estructural con los asfaltenos.

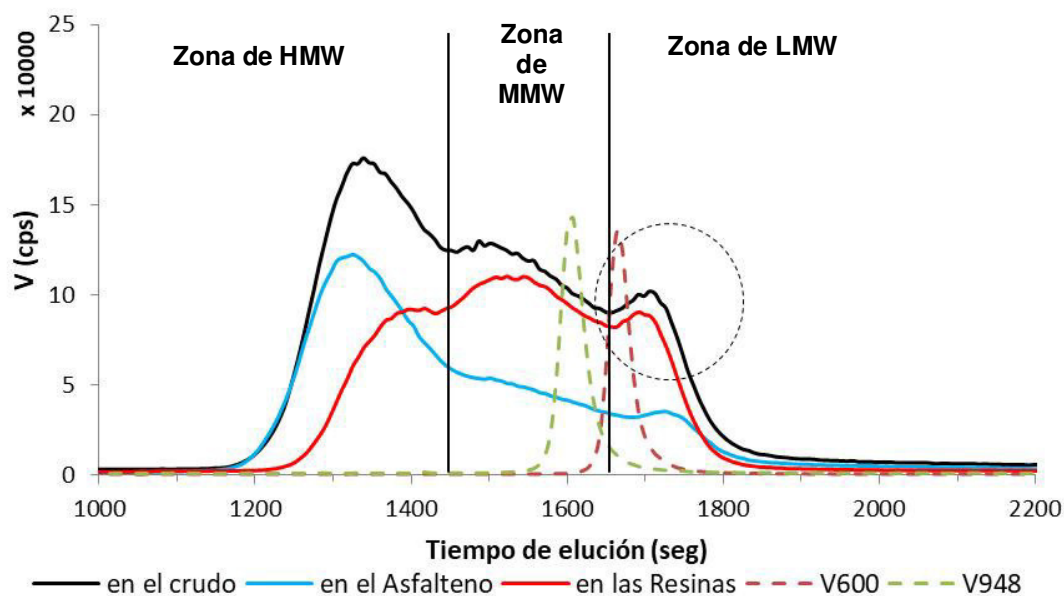


Figura 103. Perfil de V por GPC ICP MS para el crudo Carabobo, sus asfaltenos, resinas y par de estándares porfirínicos de V.

Como podrá observarse, por la superposición de ambos compuestos de v con 600 y 948 de peso molecular respectivamente, se puede decir observar que la zona de bajos pesos moleculares con V o Ni, corresponde a pesos moleculares típicos de metaloporfirinas (~ 600 Da) tanto en crudos como en asfaltenos y resinas.

Para confirmar estos resultados, se compararon los fragmentogramas obtenidos por FT ICR MS para las fracciones de LMW obtenidas tanto para los asfaltenos como los maltenos (figura 104).

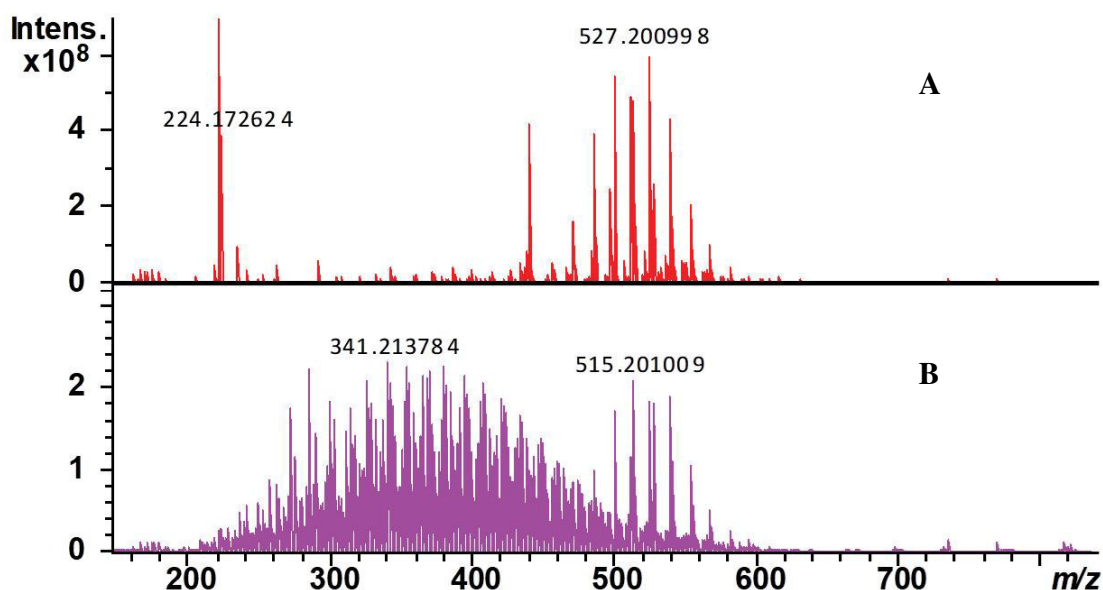


Figura 104. Espectro de masa de a) asfaltenos solubles en ACN y b) maltenos soluble en ACN.

Como puede observarse, en ambas fracciones, el peso molecular máximo determinado fue de ~ 600 Da.

Evidentemente, la diferencia entre ambos fragmentogramas en la zona comprendida entre los 200 y 500 Da es producto de que en el extracto obtenido de los maltenos, existen compuestos solubles junto a las metaloporfirinas en ACN de bajos pesos moleculares.

Igualmente, se compararon las señales en función del doble enlace equivalente y el número de átomos de carbono (figura 105). Claramente puede observarse la presencia de compuestos conteniendo N4V1O1 en su fórmula molecular con un mayor grado de insaturación en el extracto obtenido de los asfaltenos.

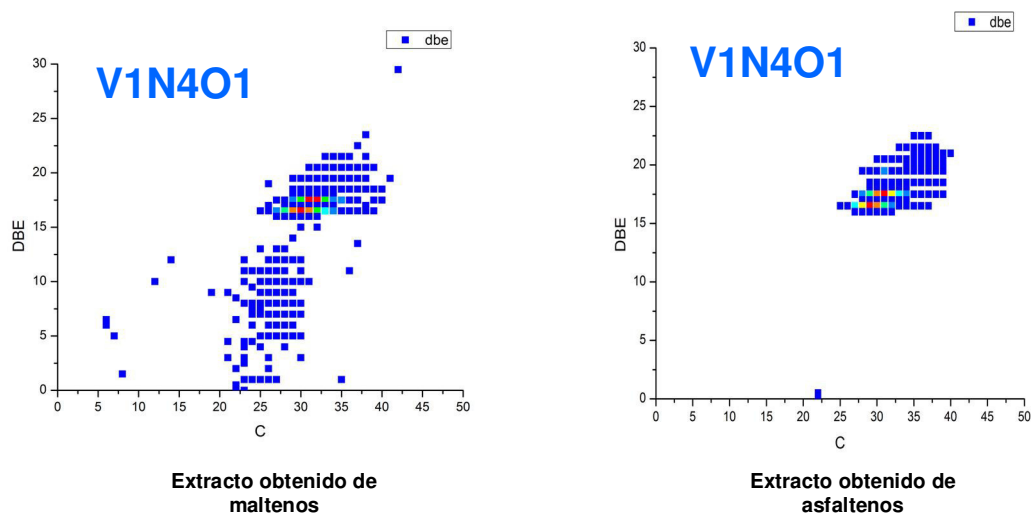


Figura 105. Comparación de DBE y número de átomos de carbonos para compuestos conteniendo N4V1O1 obtenidos de asfaltenos y maltenos con ACN.

Asignando posibles estructuras para los compuestos extraídos, puede verse como en los asfaltenos predominan compuestos derivados de la vanadiloporfirina base, aunque se aprecian algunos vanadiloclorinas (derivadas reducida la porfirina). En la literatura han sido publicadas algunas posibles metaloporfirinas identificadas por ICR MS (figura 5), mas es la primera vez que se observan y reportan derivados reducidos de las metaloporfirinas.

Es de resaltar, la presencia de una cantidad apreciable de este tipos de compuestos reducidos en varios de sus anillos, por tanto, menos polares (menos grado de instauración) en la fracción extraída de los maltenos, así como otros compuestos de identidad desconocida con bajo grado de instauración.

Efecto de la concentración en la determinación de compuestos con HMW

A fin de descartar que la determinación de compuestos de altos pesos moleculares conteniendo V y Ni fueran debido a agregados de asfaltenos por el uso de soluciones concentradas, se procedió a determinar el efecto de la concentración en la distribución de tamaños para los compuestos con V y S, por ser estos los elementos de mayor concentración (figuras 106 y 107).

Como podrá observarse en ambas figuras, los compuestos con HMW conteniendo V y S fueron observados incluso en soluciones de asfaltenos de 25 ppm en THF (diluidas 40.000 veces), lo que demuestra que a esta concentración y en THF, los asfaltenos del crudo Urdaneta se encuentran como agregados y no muestran ninguna disminución de su tamaño al disminuir la concentración. Al respecto, diversos autores ya habían notado que en concentraciones menores a los 100 ppm (0,1 g/L), el tamaño de los agregados de asfaltenos se ve poco influenciado. [67,88]

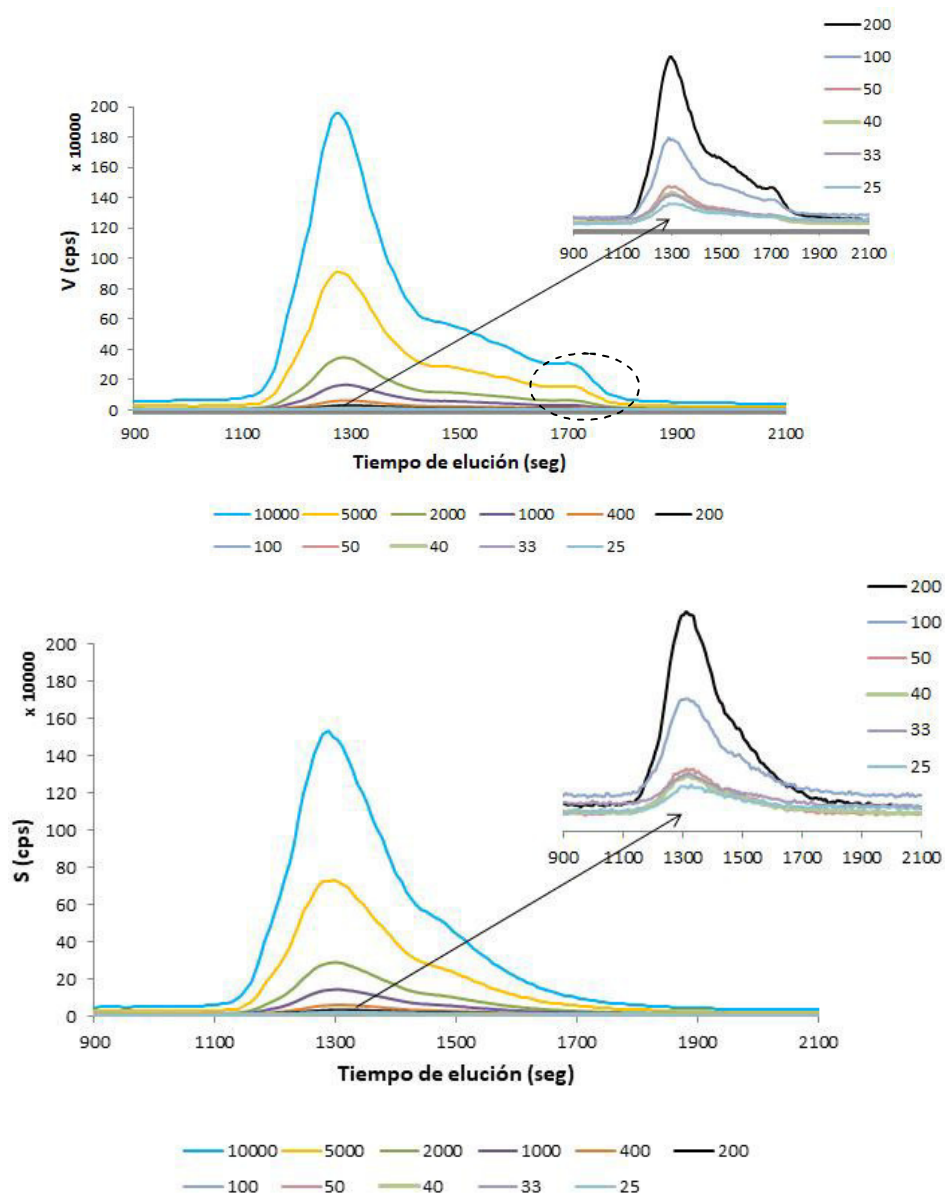


Figura 107. Perfil de compuestos de V y S por GPC en asfaltenos Carabobo a diferentes concentraciones.

Capítulo V. Conclusiones y comentarios

La caracterización de compuestos con V y Ni en el crudo es un labor extremadamente difícil que requiere de estrategias y técnicas avanzadas y de alta resolución. Por los momentos, la información obtenida por FT ICR MS no ha permitido conocer la estructura de los agregados de asfaltenos, mas si de las estructura base de algunos compuestos conteniendo V y Ni, específicamente, se han identificado en este trabajo, compuestos porfirínicos y tipo porfirínicos (derivados reducidos de la porfirina).

En este punto, mucho podrá aportar el análisis de las diferentes fracciones de asfaltenos obtenidas en este trabajo en función de su distribución de pesos moleculares, a fin de poder correlacionar la data obtenida con el comportamiento en solución de dichas fracciones.

Sobre la estimación de los pesos moleculares de los agregados presentes en el crudo mediante cromatografía de permeación en gel, se ha evidenciado que la superposición del cromatograma obtenido para compuestos con una estructura conocida, (en este caso, una metaloporfirina) al cromatograma de la muestra es un excelente método para estimar el peso molecular de los compuestos que contienen V en solución, no obstante, la falta de compuestos adecuados con altos pesos moleculares es una limitante en este aspecto.

Sin duda que este comportamiento es más congruente con el verdadero comportamiento de los asfaltenos en solución, y permitiría abordar de mejor manera, las diferentes estrategias de desmetalización que podrían ser tomadas en función de los diferentes compuestos presentes en el crudo que contienen V y Ni y que terminan influenciado en el catalizador, posiblemente de diferentes maneras.

Publicaciones de este trabajo

- Gascon, G., Vargas, V., Feo, L., Castellano, O., Castillo, J., Giusti, P., ... & Bouyssiere, B. (2017). Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 31(8), 7783-7788.
- ASAP. Simplification of heavy matrices by liquid-liquid extractions: how to separate LMW, MMW and HMW compounds in maltenes fractions for V, Ni and S compounds
- ASAP. Simplification of heavy matrices by liquid-solid extractions: how to separate LMW, MMW and HMW compounds in asphaltenes fractions for V, Ni and S compounds

Referencias bibliográficas

- [1] BP: Workbook of historical data, London, 2012
- [2] Dubois R. A. (2005). Introducción a la refinación del petróleo. Ed. Eudeba,
- [3] Calleja Pardo, G. (2008). Introducción a la Ingeniería Química. Ed. Síntesis.
- [4] Lluch-Urpí, J. (2008). Tecnología y margen de refino del petróleo. Ed. Díaz de Santos.
- [5] Ancheyta, J.; Speight, J. G. (Eds.). (2007). Hydroprocessing of heavy oils and residua. CRC Press.
- [6] Speight, J. G. (2007). The chemistry and technology of petroleum. CRC press.
- [7] Rana, M. S., Samano, V., Ancheyta, J., Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel, 86(9), 1216-1231.
- [8] Groenzin, H., Mullins, O. C. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. Energy & Fuels, 14(3), 677-684
- [9] Pomerantz, A. E., Hammond, M. R., Morrow, A. L., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2008). Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes. Journal of the American Chemical Society, 130(23), 7216-7217.
- [10] Hortal, A. R., Hurtado, P., Martínez-Haya, B., Mullins, O. C. (2007). Molecular-weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption/ionization experiments. Energy & Fuels, 21(5), 2863-2868.

- [11] Qian, K., Edwards, K. E., Mennito, A. S., Walters, C. C., Kushnerick, J. D. (2009). Enrichment, resolution, and identification of nickel porphyrins in petroleum asphaltene by cyclograph separation and atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 82(1), 413-419.
- [12] McKenna, A. M., Purcell, J. M., Rodgers, R. P., Marshall, A. G. (2009). Identification of vanadyl porphyrins in a heavy crude oil and raw asphaltene by atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 23(4), 2122-2128.
- [13] Winniford, R. S. (1963). The evidence for association of asphaltenes in dilute solutions. *Journal of Institute of Petroleum*, 49, 215.
- [14] Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. (2000). Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy & Fuels*, 14(1), 6-10.
- [15] Rogel, E. (2008). Molecular thermodynamic approach to the formation of mixed asphaltene– resin aggregates. *Energy & Fuels*, 22(6), 3922-3929.
- [16] Dickie, J. P., Yen, T. F. (1967). Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical chemistry*, 39(14), 1847-1852.
- [17] Yarranton, H. W., Ortiz, D. P., Barrera, D. M., Baydak, E. N., Barré, L., Frot, D., Becerra, M. (2013). On the size distribution of self-associated asphaltenes. *Energy & Fuels*, 27(9), 5083-5106.
- [18] Goulon, J., Retournard, A., Friant, P., Goulon-Ginet, C., Berthe, C., Muller, J.F., Poncet, J.L., Guillard, R., Escalier, J.C., Neff, B. (1984). Structural characterization by X-ray absorption spectroscopy (EXAFS/XANES) of the

vanadium chemical environment in Boscan asphaltenes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 1095-1103.

[19] Miller, J. T., Fisher, R. B., Van der Eerden, A. M. J., & Koningsberger, D. C. (1999). Structural determination by XAFS spectroscopy of non-porphyrin nickel and vanadium in Maya residuum, hydrocracked residuum, and toluene-insoluble solid. *Energy & fuels*, 13(3), 719-727.

[20] Biggs, W. R., Fetzer, J. C., Brown, R. J., Reynolds, J. G. (1985). Characterization of vanadium compounds in selected crudes I. Porphyrin and non-porphyrin separation. *Liquid Fuels Technology*, 3(4), 397-421.

[21] Park, J. I., Al-Mutairi, A., Marafie, A. M., Yoon, S. H., Mochida, I., Ma, X. (2016). The characterization of metal complexes in typical Kuwait atmospheric residues using both GPC coupled with ICP-MS and HT GC-AED. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 34, 204-212.

[22] Lewan, M. D., Maynard, J. B. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2547-2560.

[23] Barwise, A. J. G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy & Fuels*, 4(6), 647-652.

[24] Dunning, H. N., Moore, J. W. (1957). Porphyrin research and origin of petroleum. *AAPG Bulletin*, 41(11), 2403-2412.

[25] Filby, R. H., Van Berkel, G. J. (1987). Geochemistry of metal complexes in petroleum, source rocks, and coals: an overview. Chapter 1, 2-39. In: Filby, R. H., & Branthaver, J. F. (Eds.). (1987). *Metal complexes in fossil fuels: geochemistry, characterization, and processing*. American Chemical Society.

- [26] Yen, T. F. (1975). The role of trace metals in petroleum, Ed. Ann Arbor Science Publishers
- [27] Khuhawar, M. Y., Mirza, M. A., Jahangir, T. M. (2012). Determination of metal ions in crude oils. In Crude oil emulsions-Composition stability and characterization. InTech.
- [28] Amorim, F. A., Welz, B., Costa, A. C., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. (2007). Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta*, 72(2), 349-359.
- [29] Skoog, D. A.; Holler, James F.; Nieman, Timothy, A. 2001. Principios de análisis instrumental. Mc Graw-Hill / Interamericana de España.
- [30] Mello, P. A., Pereira, J. S., Mesko, M. F., Barin, J. S., Flores, E. M. (2012). Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. *Analytica chimica acta*, 746, 15-36.
- [31] Quann, R. J., Ware, R. A., Hung, C. W., Wei, J. (1988). Catalytic hydrodemetallation of petroleum. In *Advances in chemical engineering* (Vol. 14, pp. 95-259). Academic Press.
- [32] Barwise, A. J. G., Whitehead, E. V. (1980). Characterization of vanadium porphyrins in petroleum residues. *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.;*(United States), 25(CONF-800303-(Vol. 25No. 2)).
- [33] Desprez, A., Bouyssiere, B., Arnaudguilhem, C., Krier, G., Vernex-Loset, L., Giusti, P. (2014). Study of the size distribution of sulfur, vanadium, and nickel compounds in four crude oils and their distillation cuts by gel permeation chromatography inductively coupled plasma high-resolution mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 28(6), 3730-3737.

- [34] Ellis, J., Rechsteiner, C., Moir, M., Wilbur, S. (2011). Determination of volatile nickel and vanadium species in crude oil and crude oil fractions by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(8), 1674-1678.
- [35] Reynolds, J. G., Biggs, W. R. (1986). Effects of asphaltene precipitation and a modified D 2007 separation on the molecular size of vanadium-and nickel-containing compounds in heavy residua. *Fuel science & technology international*, 4(6), 749-777.
- [36] Woods, J., Kung, J., Kingston, D., Kotlyar, L., Sparks, B., McCracken, T. (2008). Canadian crudes: A comparative study of SARA fractions from a modified HPLC separation technique. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 63(1), 151-163
- [37] Hajibrahim, S. K. (1982). Fingerprinting of crude oils for pollution control. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 12(2), 123-130.
- [38] Fish, R. H., Komlenic, J. J., Wines, B. K. (1984). Characterization and comparison of vanadyl and nickel compounds in heavy crude petroleums and asphaltenes by reverse-phase and size-exclusion liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 56(13), 2452-2460.
- [39] Galimov, R. A., Krivonozhkina, L. B., Abushaeva, V. V., Romanov, G. V. (1993). Extraction of vanadylporphyrins from petroleum asphaltenes. *Neftekhimiya*, 33(6), 552-556.
- [40] Ali, M. F., Perzanowski, H., Bukhari, A., Al-Haji, A. A. (1993). Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Energy & Fuels*, 7(2), 179-184

- [41] Pearson, C. D., Green, J. B. (1993). Vanadium and nickel complexes in petroleum resid acid, base, and neutral fractions. *Energy & fuels*, 7(3), 338-346.
- [42] Ysambertt, F., Marquez, N., Rangel, B., Bauza, R., De La Cruz, C. (1995). Isolation and characterization of metalloporphyrins from a heavy crude oil by Soxhlet adsorption chromatography and HPLC-SEC. *Separation science and technology*, 30(12), 2539-2550
- [43] Pena, M. E., Manjarrez, A., Campero, A. (1996). Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil. *Fuel processing technology*, 46(3), 171-182.
- [44] Márquez, N., Ysambertt, F., De La Cruz, C. (1999). Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. *Analytica chimica acta*, 395(3), 343-349.
- [45] Xu, H., Yu, D., Que, G. (2005). Characterization of petroporphyrins in Gudao residue by ultraviolet–visible spectrophotometry and laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry. *Fuel*, 84(6), 647-652.
- [46] Yin, C. X., Stryker, J. M., Gray, M. R. (2009). Separation of petroporphyrins from asphaltenes by chemical modification and selective affinity chromatography. *Energy & Fuels*, 23(5), 2600-2605.
- [47] Gao, Y. Y., Shen, B. X., Liu, J. C. (2012). The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil. *Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects*, 34(24), 2260-2267.
- [48] Zhao, X., Liu, Y., Xu, C., Yan, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Shi, Q. (2013). Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil. *Energy & Fuels*, 27(6), 2874-2882

- [49] Milordov, D. V., Usmanova, G. S., Yakubov, M. R., Yakubova, S. G., Romanov, G. V. (2013). Comparative Analysis of Extractive Methods of Porphyrin Separation from Heavy Oil Asphatenes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 49(3), 232-238.
- [50] Liu, T., Lu, J., Zhao, X., Zhou, Y., Wei, Q., Xu, C., Ju, L. (2015). Distribution of vanadium compounds in petroleum vacuum residuum and their transformations in hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, 29(4), 2089-2096.
- [51] Vargas, V., Castillo, J., Torres, R. O., Bouyssière, B., Lienemann, C. P. (2017). Development of a chromatographic methodology for the separation and quantification of V, Ni and S compounds in petroleum products. *Fuel Processing Technology*, 162, 37-44.
- [52] Gascon, G., Vargas, V., Feo, L., Castellano, O., Castillo, J., Giusti, P., Lienemann, C.P., Bouyssiére, B. (2017). Size Distributions of Sulfur, Vanadium, and Nickel Compounds in Crude Oils, Residues, and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Determined by Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 31(8), 7783-7788.
- [53] Galagovsky, L. K. *Química orgánica: fundamentos teóricos-prácticos para el laboratorio*. Eudeba, Buenos Aires, 2002
- [54] Mamardashvili, G. M., Mamardashvili, N. Z., Golubchicov, O. A., Berezin, B. D. (2001). The influence of alkyl bridge substitution on the porphyrin solubility. *Journal of Molecular Liquids*, 91(1-3), 189-191.
- [55] Ozawa, T., Hanaki, A. (1988). Axial ligation of some Lewis bases to oxo-metalloporphyrins. *Inorganica chimica acta*, 141(1), 49-51.

- [56] Freeman, D. H., Swahn, I. D., Hambright, P. (1990). Spectrophotometry and solubility properties of nickel and vanadyl porphyrin complexes. *Energy & fuels*, 4(6), 699-704.
- [57] Boussingault, M. (1836). XCI. On the constitution of bitumens. *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 9(57), 487-488.
- [58] Linton, L. A. (1894). On the technical analysis of asphaltum. *Journal of the American Chemical Society*, 16(12), 809-822.
- [59] Mitchell, D. L., Speight, J. G. (1973). The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. *Fuel*, 52(2), 149-152.
- [60] Katz, D. L., & Beu, K. E. (1945). Nature of asphaltic substances. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(2), 195-200.
- [61] Mack, C. (1932). Colloid chemistry of asphalts. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(12), 2901-2914.
- [62] Pfeiffer, J. P., Saal, R. N. J. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139-149.
- [63] Nellensteyn, F. I. In *The Science of Petroleum*; Dunstan, A. E., Ed.; Oxford University Press: London, U.K., 1938; Vol. 4.
- [64] Yen, T. F., Erdman, J. G., Pollack, S. S. (1961). Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11), 1587-1594.
- [65] Mullins, O. C. (2010). The modified Yen model. *Energy Fuels*, 24(4), 2179-2207.

- [66] Gray, M. R., Tykwinski, R. R., Stryker, J. M., Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25(7), 3125-3134.
- [67] Dechaine, G. P., Gray, M. R. (2010). Membrane diffusion measurements do not detect exchange between asphaltene aggregates and solution phase. *Energy & Fuels*, 25(2), 509-523.
- [68] Speight, J. G.; Long, R. B.; Trowbridge, T. D. *Fuel* 1984, 63(5), 616-620.
- [69] Hildebrand, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1919, 41, 1067
- [70] Hildebrand, J. H., Prausnitz, J. M. and Scott, R. L. *Regular Solutions*, Van Nostrand-Reinhold Co., New York, 1970, p27
- [71] Fossen, M.; Kallevik, H.; Knudsen, K. D.; Sjoblom, J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 1. Interfacial tension and solvent properties. *Energy Fuels* 2007, 21, 1030–1037.
- [72] Franco, C. A., Lozano, M. M., Acevedo, S., Nassar, N. N., Cortés, F. B. (2015). Effects of resin I on asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltenes/resin isotherms. *Energy & Fuels*, 30(1), 264-272.
- [73] Hammami, A., Ferworn, K. A., Nighswander, J. A., Over, S., Stange, E. (1998). Asphaltenic crude oil characterization: An experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes. *Petroleum science and technology*, 16(3-4), 227-249.
- [74] Zhao, B., Becerra, M., Shaw, J. M. (2009). On asphaltene and resin association in Athabasca bitumen and Maya crude oil. *Energy & Fuels*, 23(9), 4431-4437.

- [75] Klein, G. C., Angström, A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G. (2006). Use of saturates/aromatics/resins/asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & fuels*, 20(2), 668-672.
- [76] Cho, Y., Na, J. G., Nho, N. S., Kim, S., Kim, S. (2012). Application of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry equipped with atmospheric pressure photoionization. *Energy & Fuels*, 26(5), 2558-2565.
- [77] Acevedo, S., Rodríguez, P., Labrador, H. (2004). An electron microscopy study of crude oils and maltenes. *Energy & fuels*, 18(6), 1757-1763.
- [78] Acevedo, S., Cordero T, J. M., Carrier, H., Bouyssiere, B., Lobinski, R. (2009). Trapping of paraffin and other compounds by asphaltenes detected by laser desorption ionization- time of flight mass spectrometry (LDI- TOF MS): role of A1 and A2 asphaltene fractions in this trapping. *Energy & Fuels*, 23(2), 842-848.
- [79] Acevedo, S., Guzmán, K., Labrador, H., Carrier, H., Bouyssiere, B., Lobinski, R. (2012). Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: a size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study. *Energy & Fuels*, 26(8), 4968-4977
- [80] Dechaine, G. P., Gray, M. R. (2010). Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal. *Energy & Fuels*, 24(5), 2795-2808.
- [81] Bencosme, C. S., Romero, C., Simoni, S. (1985). Axial interaction of vanadyltetraphenylporphyrin with Lewis bases. *Inorganic Chemistry*, 24(10), 1603-1604.

- [82] Priyanto, S., Mansoori, G. A., Suwono, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, 56(24), 6933-6939.
- [83] Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Y., Akhmetov, B. R. (2003). Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy: II. Concentration dependencies of absorptivities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 37(3-4), 145-152.
- [84] Andreatta, G., Bostrom, N., & Mullins, O. C. (2005). High-Q ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the critical micelle concentration of standard surfactants. *Langmuir*, 21(7), 2728-2736.
- [85] Andersen, S. I., Speight, J. G. (1993). Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes. *Fuel*, 72(9), 1343-1344.
- [86] Yarranton, H. W., Alboudwarej, H., & Jakher, R. (2000). Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(8), 2916-2924.
- [87] Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Pereira, J. C., Castillo, J., Fernández, A., Perez, P., Caetano, M. (1999). Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent–solute aggregate formation. *Fuel*, 78(9), 997-1003.
- [88] Dechaine, G. P. (2010). Solubility and diffusion of vanadium compounds and asphaltene aggregates.