

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Mayra Guadalupe Pérez Cortez, mayor de edad, con domicilio ubicado en C. Andador Nevado de Toluca, #421, col. Insurgentes, C.P. 89347, Tampico, Tamaulipas, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE CRUDO TIPO "BUENA VISTA", CARACTERIZADO MEDIANTE RMN ¹H, RMN ¹³C Y CG-MASAS, UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE NI-FE-MO COMO CATALIZADORES quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrá por clausulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE CRUDO TIPO "BUENA VISTA", CARACTERIZADO MEDIANTE RMN ¹H, RMN ¹³C Y CG-MASAS, UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE NI-FE-MO COMO CATALIZADORES, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a 23 días del mes de junio de 2020.

Autor de la Tesis



ING. MAYRA GUADALUPE PÉREZ CORTEZ
PECM930521MTRSRRY06

Asesor de la Tesis



DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
MEBA690701HVZLNR06



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE CRUDO TIPO “BUENA VISTA”,
CARACTERIZADO MEDIANTE RMN ^1H , RMN ^{13}C Y CG-MASAS,
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE NI-FE-MO COMO CATALIZADORES.

Que para obtener el Grado de
Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Mayra Guadalupe Pérez Cortez
G11070746

Director de Tesis
Dr. José Aarón Melo Banda

Co-director de Tesis
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Cd. Madero, Tams., a **22 de Mayo de 2020**

OFICIO No.: U.028/20
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. MAYRA GUADALUPE PÉREZ CORTEZ
No. DE CONTROL GT1070746
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestra en Ciencias en Ing. Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE CRUDO TIPO "BUENA VISTA", CARACTERIZADO MEDIANTE RMN ¹H, RMN ¹³C Y CG-MASAS, UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE Ni-Fe-Mo COMO CATALIZADORES"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA

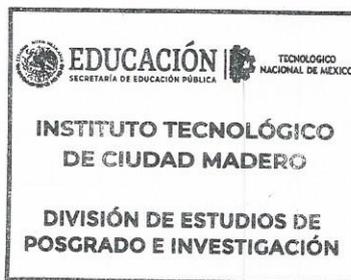
Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por mi patria y por mi bien"®*

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
c.c.p.- Archivo

JAMB 'MCIQ' 'MACG*'



Índice

Resumen	IV
Abstract.....	V
Simbología y nomenclatura.....	VI
Introducción.....	1
1. Marco Teórico.....	3
1.1 Reseña histórica del petróleo.....	3
1.2 Definición y composición del crudo.....	11
1.3 Propiedades del crudo.....	22
1.4 Análisis más comunes realizados al petróleo crudo.....	28
2. Antecedentes.....	33
3. Metodología Experimental.....	44
3.1 Análisis SARA.....	44
3.1.2 Fundamento teórico de la técnica.....	44
3.1.1 Procedimiento de análisis.....	45
3.2 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	52
3.3 Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas.....	59
3.4 Medición de gravedad API y densidad relativa.....	62
4. Resultados y Discusión.....	64
4.1 Análisis SARA y gravedad API.....	64
4.2 RMN ^1H & ^{13}C	65
4.4 Cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	76
5. Conclusiones.....	80
Bibliografía.....	81
Anexo A “Análisis de regresión de la composición ARA vs factores FHA y FCA”.....	89
Anexo B “Compuestos obtenidos de la técnica CG-MS”.....	92
Anexo C “Diagrama de flujo general del proyecto”.....	107

Índice de Tablas y Figuras

Tablas

1.1 Composición Elemental del Crudo (Roussel y Boulet, 1995) ^[5]	11
1.2 Clasificación del crudo ^[36]	23
3.1 Programación del horno en la activación de la atapulguita y sílica gel.....	48
3.2 Eluyentes usados para la separación de fracciones de saturados aromáticos y resinas.....	52
3.3 Datos para distintos isótopos ^[73]	53
3.4 Condiciones para el análisis RMN.	57
4.1 Composición SARA para el crudo Buena Vista antes y después de reacción.	64
4.2 Factores de H ¹ (FHA) y C ¹³ (FCA) RMN.	70
4.3 Regiones alifáticas para 13 C RMN ^[81]	75
4.4 Lista de compuestos del crudo Buena Vista antes y después de la reacción.....	77
B.1 Lista de compuestos del crudo Buena Vista sin reaccionar.	92
B.2 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 2:1:1.	96
B.3 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 1:0.5:1.	100
B.4 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 1:1:0.5.	103

Figuras

1.1 Compuestos de azufre encontrados en el petróleo ^[26]	18
1.2 Compuestos de azufre encontrados en el petróleo (continuación) ^[26]	19
1.3 Compuestos de oxígeno encontrados en el petróleo (continuación) ^[29]	20
1.4 Compuestos de nitrógeno encontrados en el petróleo (continuación) ^[32]	21
3.1 Esquema del análisis SARA ^[71]	44
3.2 Equipo de extracción Soxhlet usado para la extracción de asfáltenos.	46
3.3 Sistema para la destilación del tolueno.	47
3.4 Columna para cromatografía.	49
3.5 Sistema para la destilación de n-heptano.....	50

3.6 Columnas cromatográficas.	51
4.1 Análisis RMN ¹ H.....	65
4.2 Análisis RMN ¹ H (desfasado).	66
4.3 Análisis RMN ¹³ C, C13GD.	67
4.4 Análisis RMN ¹³ C, C13GD (ampliación).....	68
4.5 Factor aromático de hidrógeno (FHA) vs ARA.	69
4.6 Factor de carbono aromático (FCA) vs ARA.....	70
4.13 Análisis RMN ¹³ C DEPTQ.....	73
4.14 Análisis RMN ¹³ C DEPTQ (desfasado).	74
4.15 Análisis RMN ¹³ C DEPTQ.....	75
4.16 Cromatogramas crudo antes y después de reaccionar.	78
A.1 Regresión aromáticos vs FHA	89
A.2 Regresión resinas vs FHA	89
A.3 Regresión asfáltenos vs FHA	90
A.4 Regresión aromáticos vs FCA	90
A.5 Regresión resinas vs FCA	91
A.6 Regresión resinas vs FCA	91
C.1 Diagrama de flujo general del proyecto.....	107

Resumen

En este proyecto de investigación, se llevó a cabo la caracterización del crudo Buena Vista antes y después de la reacción de hidropesamiento con los nanocatalizadores NiFeMo 2:1:1, 1:0.5:1 y 1:1:0.5. Mediante la aplicación de la técnica convencional SARA, resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y gravedad API, con el objetivo principal de reducir el tiempo de análisis de 15 días (técnica convencional) a 20 – 25 minutos (técnica RMN y CG-MS).

A partir de los análisis RMN se calcularon los factores de aromaticidad (FHA y FCA). Haciendo uso de estos factores y los resultados de la técnica SARA, se desarrollaron ecuaciones de predicción para calcular la composición SARA del crudo. Siendo las ecuaciones RMN ^1H , las que mostraron un alto grado de ajuste ($R^2 = 99\%$).

De la técnica CG-MS y RMN ^{13}C , método DEPTQ, se obtuvieron los principales compuestos saturados que conforman el crudo y los tipos de enlace, respectivamente. Sirviendo esta información como base en trabajos de investigación futuros.

Abstract

In this research a characterization of Buena vista crude oil was carried out before and after hydroprocessing reaction with NiFeMo 2:1:1, 1:0.5:1 and 1:1:0.5 nanocatalyst. Through the conventional technique SARA, NMR, GC-MS and API density, with the main objective of reducing the analysis time from 15 days (conventional technique) to 20-25 minutes (NMR and CG-MS technique).

From NMR analysis the aromatic factors (FHA & FCA) were calculated. By means of these factors and SARA technique results predictive equations were developed to calculate the crude oil composition. Being the ^1H NMR equations, the ones who showed a high adjustment grade ($R^2 = 99\%$).

From CG-MS and ^{13}C NMR, DEPTQ method, the principal saturated compounds and bond types, respectively, were obtained. This information could be use for future research.

Simbología y nomenclatura.

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

CGEM: Cromatografía de gases-espectrometría de masas)

DEMEX: Desasfaltado por extracción

FVCCL: Fondo de vacío del crudo Caño Limón.

HMDS: Hexametildisiloxano.

DEPT: Mejoramiento sin distorsión por transferencia de polarización.

F_{HA} = Factor de aromaticidad de 1H RMN.

F_{CA} = Factor de aromaticidad de ^{13}C RMN.

H_{al} = Hidrógeno alifático total.

H_{ar} = Hidrógeno aromático total.

C_{al} = Carbono alifático total.

C_{ar} = Carbono aromático total.

Introducción

Se estima que para el año 2030 el crudo representará el 30% del consumo global de energía ^[1]. En combinación, el petróleo pesado y extrapesado representan el 40% de las reservas totales de petróleo en el mundo ^[2]. Donde para el caso particular de México, aproximadamente el 55% de las reservas totales de petróleo son crudo pesado ^[3].

El futuro de la recuperación y procesamiento de petróleo pesado depende en gran medida del desarrollo de tecnologías de extracción y de caracterización, debido a que esta última es esencial para el modelado de comportamiento de fase, la simulación de procesos de producción y refinación, así como el mejoramiento del crudo pesado ^[1].

Un desafío para las refinerías es transformar grandes cantidades de crudo pesado en productos específicos para suplir la demanda del mercado. Para una refinería es importante conocer la química del crudo y de esta manera poder tener unidades que transformen las fracciones obtenidas en los productos deseados, con una alta pureza. Tener la información composicional oportunamente también puede aportar información relevante sobre los productos de reacción, que dan pauta al mejoramiento del hidroprocesamiento del crudo.

Los procedimientos analíticos caracterizan el crudo en términos de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos (análisis SARA), mediante precipitación y adsorción. En una primera etapa, los asfáltenos son separados y cuantificados por precipitación en solventes no polares y en una segunda etapa los saturados, aromáticos y resinas son obtenidos por adsorción en una cama porosa adsorbente de arcilla o sílica gel seguida de una elución con una mezcla de solventes apropiados y su posterior evaporación. Los resultados se obtienen en 15 días aproximadamente.

La técnica de Resonancia Magnética Nuclear provee información acerca de la naturaleza química de átomos individuales de hidrógeno y carbono y mezclas complejas de crudo además de las propiedades fisicoquímicas de hidrocarburos. En promedio, el tiempo de análisis consta de 20 – 25 minutos.

En este proyecto de investigación, se caracterizó el crudo pesado “tipo buena vista” antes y después de la reacción de hidroprocesamiento, mediante Resonancia Magnética Nuclear, Cromatografía de gases-Espectrometría de masas y la técnica convencional SARA. Así mismo, a partir de los resultados de RMN y la técnica SARA se desarrollaron ecuaciones de predicción para la composición del crudo.

1. Marco Teórico.

1.1 Reseña histórica del petróleo.

El petróleo significa literalmente aceite de piedra, pero se le ha designado a lo largo de la historia con diferentes nombres: aceite mineral, nafta, betún, asfalto, pez de Trinidad, etc. Su conocimiento no es nuevo remontándose su uso a los orígenes mismos de la humanidad. En la antigüedad diversas culturas adoraron el fuego que surgía del suelo y se mantenía permanentemente encendido alimentado por gas natural procedente de yacimientos profundos. Usaron el petróleo que afloraba naturalmente para mantener el fuego sagrado en los templos antiguos y las rocas asfálticas para la construcción de sus viviendas.

Los habitantes del Tigris y el Éufrates perfeccionaron múltiples usos para el petróleo: combustible, medicina, pintura y decorado de templos, y construcción. Los egipcios lo usaron para el embalsamiento de los cadáveres, los chinos llegaron a perforar pozos, con profundidades de hasta 3.500 pies, de los cuales extraían y conducían por tuberías de Bambú. Los persas y los árabes avanzaron en el perfeccionamiento de tecnologías que permitían destilar el petróleo en sus fracciones más ligeras, para emplearlo con fines guerreros. En América, los pueblos indígenas lo usaron en múltiples oficios inclusive como combustible para alumbrarse en sus viviendas, para calafatear sus canoas, reforzar sus vasijas y con diversos fines medicinales. Para la cultura occidental del siglo XIX, la preocupación por obtener una fuente de energía lumínica la llevaría a establecer las posibilidades del petróleo en este campo.

Hacia mediados del siglo XIX un abogado de Nueva York, llamado George Bisell, se preguntaba si una sustancia que se conocía como “aceite mineral” que rezumaba en las colinas de Oil Creek en Pennsylvania, se podría explotar en grandes cantidades como combustible para lámparas. Bisell descubre en el método de perforación para la obtención de sal la posibilidad de explotar industrialmente los pozos de petróleo y decide aplicarlo. Contrata así a E. L. Drake, para que llevara a cabo las labores de extracción en Titusville (Pennsylvania). El “coronel” Drake emprende las actividades de perforación, aplicando nuevas técnicas y dos años más tarde logra extraer petróleo de un pozo, convirtiéndose así en el primer y más reconocido perforador en la historia de la industria petrolera. En abril de 1861 los perforadores dieron con el primer pozo surgente que expulsaba petróleo a un asombroso ritmo de 3.000 barriles al día. Así, la

producción de Pennsylvania pasó de 45.000 barriles en 1860 a 3 millones en 1862 disipando las preocupaciones respecto al nivel de producción.

Todo esto condujo a una frenética oleada de prosperidad y a un ambiente de comercialización en el que los precios subían y bajaban a ritmos vertiginosos. Se inicia así lo que se denominaría “La Carrera por el Petróleo”, que se caracterizaría por la búsqueda de pozos, la explotación inmediata y la producción acelerada, lo que conducía al agotamiento prematuro de la producción Standard Oil Company. La idea de Rockefeller era conseguir la estabilización del sector petrolero haciendo que el negocio del petróleo fuera seguro y rentable, pero bajo el control absoluto de su empresa. Así, la empresa funcionaba de acuerdo a los despiadados métodos de la codicia desenfrenada del capitalismo de finales del siglo XIX. Para finales de la década del 70, la Standard controlaba todos los oleoductos y refinerías dentro y fuera de las regiones petrolíferas y adquirió el dominio total sobre el comercio petrolero mundial, arrasando a su paso con cualquier tipo de competencia y absorbiendo a todas aquellas empresas que ponía en peligro sus intereses.

Sin embargo, a finales del siglo XIX, un nuevo y poderoso espíritu de reforma, “El Progresivismo”, se estaba gestando en Norteamérica. Sus principales objetivos eran la reforma política, la protección del consumidor, la justicia social, mejores condiciones de trabajo y el control y la regulación de las grandes empresas. Entre estas, por supuesto estaba la Standard Oil Co., que había sido acusada de monopolizar la producción petrolífera. La única manera de controlarlas era a través del sistema político y los tribunales. Pero la Standard se defendió recurriendo a la figura de los “Trustes”, esto es la falsa unión de varias empresas que supuestamente asociadas funcionaban en conjunto y no como una sola empresa, el monopolio era un hecho. La economía norteamericana se había transformado de ser descentralizada y competitiva, compuesta por muchas pequeñas empresas industriales, en otra dominada política y económicamente por grandes combinaciones industriales llamadas trustes, muchas de ellas con inversores y directores compartidos.

Los principales representantes del progresivismo, entre los que destacaban los medios de comunicación, atacaron fuertemente a la Standard, recurriendo al gobierno para que reinstaurase la competencia, controlase los abusos y reintegrase el poder económico y político de los trustes. Así, la problemática fue llevada a los tribunales y en 1909, el Tribunal Federal dictó sentencia

a favor del gobierno y ordenó la disolución de la Standard Oil Co. Esta apeló ante el tribunal supremo quien en 1911 confirmó la decisión del Tribunal federal.

Así, la Standard se dividió en varias entidades separadas: la mayor fue la antigua compañía matriz, la Standard Oil of New Jersey, con casi la mitad del patrimonio neto total; con el tiempo pasaría a llamarse EXXON y nunca perdería su posición de líder. La siguiente fue la Standard de Nueva York que pasaría a llamarse MOBIL, la de California, llamada después CHEVRON, de las demás surgieron la SHOIO (que luego sería la rama norteamericana de la BP), la AMOCO, la CONOCO, la ARCO y la SUN. Sin embargo, aunque estaban separadas y no compartían sus consejos de administración, generalmente respetaron los mercados de los demás y mantuvieron sus antiguas relaciones comerciales con lo cual la competencia entre ellas se desarrolló con gran lentitud.

En general la empresa petrolera en el mundo se desarrolló igualmente caracterizada por una fuerte competencia por el dominio de los territorios petrolíferos y del mercado mundial, en parte promovido por las políticas despiadadas de la Standard Oil Co.

Como ya se dijo, para 1870 el comercio mundial no solo estaba dominado por un solo estado (U.S.A.) sino por una sola empresa, la Standard. Esta descartaba la posibilidad de cualquier competencia ya que en ninguna otra parte del mundo se habían encontrado una fuente de petróleo barata e importante.

A finales de siglo, comenzaron a establecerse empresas en el imperio ruso, constituyéndose en la mayor competencia a la que tuvo que enfrentarse con agresividad la Standard sin que pudiera realmente evitar su crecimiento. Las petroleras rusas abrieron mercados en Europa.

A finales del siglo XIX nace otra de las grandes empresas, la SHELL, que en inglés significa concha, en honor al padre de su fundador, Marcos Samuel, quien era un comerciante de conchas. La rápida subida de la producción rusa, la posición de líder de la Standard Oil, la lucha por los mercados establecidos y nuevos, son algunos de los factores que determinaron lo que se llegaría a conocer como “Las Guerras del Petróleo”. Pero estas no serían las únicas empresas que participarían en esta lucha.

En Estados Unidos, la Standard Oil veía minada su posición dados los nuevos descubrimientos de petróleo en los campos de la costa del golfo y en la zona continental en Texas. Estas nuevas fuentes combinadas con los mercados que nacían con tanta rapidez para el aceite combustible y para la gasolina, abrieron la puerta a una legión de nuevos competidores entre las que estaban la Gulf Oil Company de William Mellon y la Texas Oil Company, TEXACO. Aunque los niveles de ventas habían aumentado para la Standard Oil, el porcentaje de participación disminuía al igual que su control sobre la producción del crudo.

Otra empresa petrolera fue la holandesa Royal Dutch, constituida hacia 1890 bajo el proteccionismo del propio rey holandés Guillermo III. Un acuerdo de asociación entre la Royal Dutch, la Shell y la Bnito (rusa), llevaría a la Royal al puesto de líder frente a las otras empresas europeas. Posteriormente se fusionarían la Shell con la Royal Dutch. En el medio oriente, la empresa Anglo-Persian, inicio la explotación petrolera en 1901, gracias a la concesión obtenida en Persia y al apoyo del gobierno británico, quien demostró su preocupación por que otras firmas extranjeras obtuvieran el control de la explotación del petróleo en la región, lo cual tendría efectos tanto comerciales como políticos contrarios a los intereses de la Gran Bretaña en Persia. La Anglo-Persian compraría más tarde una empresa comercializadora inglesa cuyo nombre era la British Petroleum, con la cual se daría a conocer mundialmente.

La preocupación de las grandes potencias respecto a cuestiones estratégicas y políticas y la posición relativa frente a otras potencias se haría más evidente en el sector petrolero con la amenaza de la guerra. El petróleo dejó de ser solamente un rico recurso energético, especialmente para el gobierno inglés que ya iniciaba una carrera para cambiar sus buques con propulsión a carbón utilizando el petróleo como fuente de combustible.

Durante la guerra el petróleo se convirtió en un elemento vital que generó nuevas alianzas entre los países comprometidos, en materia de producción y distribución del petróleo y en una condición estratégica para quien tuviera su control. Las firmas petroleras que antes eran atacadas por los gobiernos debido a los trustes, pasaron a ser importantes socios en las políticas económicas y de guerra de los gobiernos. Así por ejemplo la antes odiada Standard Oil of New Jersey, en cabeza de su director, Alfred Bedford, conformó con otras firmas el Comité Nacional de Servicio del Petróleo en Guerra, encargado de organizar los suministros de petróleo a la guerra en Europa.

El papel del petróleo durante la guerra fue determinante, los alemanes perdieron en gran medida por la insuficiencia para suministrar el combustible necesario para sus aviones y vehículos en tierra. Y los británicos y en general los aliados se encargarían de cortar las posibilidades de suministro.

Después de la guerra y reconocido ya el nuevo papel del petróleo frente a los intereses de las potencias, se dio comienzo a la gran lucha por las nuevas fuentes de petróleo ya no como fuente de riqueza sino de poder. En el futuro, la competencia por los nuevos terrenos petrolíferos ya no se limitaría a una batalla entre emprendedores y agresivos hombres de negocios. La gran guerra había dejado en claro que el petróleo se había convertido en un elemento esencial en la estrategia de las naciones; y los políticos y burócratas estaban ahora en el centro de las luchas arrastrados a la competencia por una idea común: el mundo de la posguerra iba a necesitar todavía mayores cantidades de petróleo para la prosperidad económica y el poder de las naciones.

Durante la posguerra los aliados entraron en franca lucha por la repartición de los posibles centros productores de petróleo. Así por ejemplo los franceses y los británicos firmaron un acuerdo (el acuerdo de San Remo) que tenía mutuas concesiones respecto a la explotación del recurso petrolero en la Mesopotamia. Por supuesto, la solidez de los intereses petroleros de los Estados Unidos se vio amenazada con este tipo de tratos que lo dejaban fuera del negocio. Aunque inicialmente se dieron muchas tensiones en las relaciones de los británicos y los norteamericanos, repentinamente los británicos adoptaron una actitud muy conciliadora y se mostraron muy abiertos a su participación en Mesopotamia. Los motivos: intereses económicos y estratégicos con Estados Unidos y preocupación por el sentimiento antibritánico que se había generado entonces. La repartición del planeta en términos petroleros se iniciaba.

La historia de los países latinoamericanos correría la misma suerte que las demás naciones petroleras, se convertirían en el foco de los intereses de las potencias y en el centro de sus luchas.

En México, la Mexican Eagle consiguió las primeras producciones en 1901 comenzando con el fabuloso Potrero del Llano 4, que producía a un ritmo de 110.000 barriles por día y se le consideraba el mayor pozo petrolero del mundo. México se convirtió pronto en uno de los mayores productores del planeta alcanzando el segundo puesto para 1921. Pero el ambiente social y político del país polarizó los intereses de las partes comprometidas dejando de un lado

a los nacionalistas y revolucionarios, y a las compañías petroleras de otro. El problema de la soberanía y la propiedad era el tema candente: ¿a quién pertenecían los beneficios del petróleo?

Hasta 1984 los recursos del subsuelo habían pertenecido primero a la corona y posteriormente a la nación. El régimen de Porfirio Díaz había alterado la tradición legal otorgando su propiedad a los propietarios de las tierras superficiales quienes a su vez aceptaban encantados el capital extranjero que llegó a controlar el 90% de las propiedades petrolíferas del país. Finalmente, la revolución logró que en la constitución de 1917 se restableciese el principio de propiedad nacional convirtiéndose en el centro de batalla. México había reconquistado el petróleo, pero no podía extraerlo o comercializarlo sin capital extranjero, mientras que los inversionistas no querían correr el riesgo sin tener contratos seguros y la posibilidad de obtener beneficios. Los banqueros norteamericanos mientras tanto estaban interesados en que México cumpliera con los pagos de su deuda externa por lo cual apoyaron sus esfuerzos por obtener mayores beneficios del producto petrolero, en contra de las compañías petroleras de Estados Unidos, quienes llegaron a pedir al gobierno norteamericano que aplicara sanciones e interviniera militarmente para proteger las “vitales” reservas petrolíferas de propiedad norteamericana en México.

Cuando Washington miraba hacia el sur veía inestabilidad, inseguridad, bandidaje, anarquía, incumplimiento de los contratos y una peligrosa amenaza del tráfico de un recurso estratégico. En 1934 llegaría al poder el general Lázaro Cárdenas, hombre de inclinaciones izquierdistas quien fomentó la reforma de las tierras, la educación y un costoso programa de obras públicas. Después de muchas confrontaciones con las empresas petroleras, el 18 de marzo de 1938, Cárdenas nacionalizó el petróleo mexicano. En su lucha posterior los mexicanos demostrarían al mundo que las compañías petroleras no eran tan omnipotentes como se jactaban de serlo y que los países podían desafiar con éxito su dominio financiero y económico, y que las empresas estatales podían manejar con eficiencia las operaciones petroleras como lo hizo la Compañía Nacional Mexicana de Petróleos, PEMEX, encargada de los yacimientos y refinerías nacionalizados. El caso de Venezuela sería diferente. Dados los beneficios que se podían obtener, el temor a la escasez y el nuevo papel del petróleo en el poder de las naciones, desencadenaron lo que la Royal Dutch/Shell, denominó en su memoria anual de 1920 “la lucha por la nueva producción... no podemos permitir que nos despojen en esta lucha por obtener nuevos territorios... nuestros geólogos están en todas aquellas partes donde hay la más remota

posibilidad de éxito”. Venezuela estaba en la cabeza de la lista. Bajo la dictadura corrupta del general Juan Vicente Gómez, quien durante veintisiete años gobernara Venezuela, las compañías petroleras encontraron un buen ambiente para invertir en exploración. La primera fue la Royal Dutch/Shell que para 1922, después de nueve años de presencia en el país y a pesar de las malas proyecciones dadas por los geólogos norteamericanos a la producción venezolana, comenzaba la explotación de petróleo en el Lago Maracaibo. El descubrimiento del pozo Barroso con una producción de casi 100.000 barriles por día, inauguró una gran fiebre de petróleo. Más de 100 grupos principalmente norteamericanos y algunos británicos pronto estuvieron activos en el país.

Para 1929, Venezuela producía 137 millones de barriles y ocupaba el segundo lugar después de Estados Unidos en la producción total. El petróleo dominaría hacia los años treinta el 90% de la economía venezolana, haciéndose necesaria, después de la caída de Gómez, una regulación del sector y una revisión de los acuerdos contractuales entre la nación y las compañías que producían su petróleo. Esto desencadenó enfrentamientos entre las partes. El gobierno norteamericano intervino directamente para evitar otro México y salvaguardar lo que en medio de la guerra era un premio estratégico. Venezuela con un fuerte espíritu nacionalista, pero con un sentido práctico de los negocios logró durante el gobierno de Rotulo Betancourt (1945-1947) y siendo ministro de desarrollo Juan Pablo Pérez Alfonso, un razonable acuerdo de beneficios con las petroleras del cincuenta por ciento para ambas partes (aunque ya se había realizado Venezuela solo recibía el cuarenta por ciento). El gobierno venezolano recibió un siete por ciento más de los que recibió México con la nacionalización y su producción era seis veces mayor.

Uno de los ejemplos más claros de lo que podían hacer las empresas petroleras en el ejercicio de su poder, especialmente frente a débiles y corruptos gobiernos, fue el desarrollo petrolero en Colombia. Las dos principales concesiones del país otorgadas hacia 1905 fueron la de Mares y la Barco. Ambas serían adquiridas hábilmente durante la década de 1910 por las compañías norteamericanas Exxon y Gulf Oil Company respectivamente. La primera explotó ampliamente los yacimientos con el objetivo primordial de exportación sin preocuparse por las necesidades de combustible internas, y la segunda ni siquiera inició la explotación de los yacimientos, sino que los mantuvo como reservas. Así pues, Colombia recibía un escaso 10% de regalías por ricos

yacimientos que afloraban naturalmente, en contratos que durarían treinta años. Durante la década de 1920, a pesar de la lucha que algunos dirigentes y de los trabajadores petroleros, por obtener un miserable 5% adicional de regalías, las empresas petroleras se mostraron inflexibles y la elite colombiana incapaz de confrontarla dada su posición en favor de los Estados Unidos. Esta actitud se afianzaría aún más durante la década de 1930, cuando asumió Enrique Olaya Herrera para quien las regalías eran asunto secundario. Creía que la clave para sacar a Colombia adelante era rehacerla a imagen de los Estados Unidos, atraer la inversión de sus compañías y obtener los necesarios empréstitos de la banca norteamericana. Y sería esta última conjuntamente con el gobierno estadounidense quienes determinarían las condiciones de las políticas petroleras, al condicionar dichos empréstitos a la aprobación de favorables proyectos de ley hacia las compañías petroleras. En 1931, Olaya Herrera lograba la aprobación de la ley 37 que cubrió a las compañías petroleras con privilegios y beneficios y excluía las cláusulas nacionalistas que aparecían en los proyectos de ley anteriormente presentados por el ministro de minas Montalvo.

La nueva ley reducía las regalías para nuevos hallazgos, disminuía impuestos, eliminaba requisitos y no obligaba a las compañías a presentar informes regulares al gobierno como tampoco a contratar colombianos en cargos ejecutivos. Aún así algunas compañías norteamericanas no quedaron contentas y crearon un ambiente hostil que impidió la entrada de los tan anhelados empréstitos. La reducción de las exportaciones hacia los Estados Unidos, además, obligó a la reducción de salarios y despidos por parte de la Exxon que tenía un monopolio sobre la producción, refinación y distribución colombianas. Se negaba así todas las falsas promesas referentes a la prosperidad que la nueva legislación colombiana habría de traer al país.

La lucha de los trabajadores petroleros y algunos líderes nacionalistas hizo posible en la década de 1940 la creación de una empresa estatal que se encargara de la concesión de Mares cuyo contrato pronto habría de expirar. En 1951, se creó finalmente la Empresa Colombiana de Petróleos, ECOPETROL, que sería la encargada de regular la producción petrolífera del país sin desprenderse completamente de la influencia de las compañías extranjeras y del gobierno norteamericano.

La historia del petróleo siempre ha estado caracterizada, en términos de Daniel Yergin, por una “lucha voraz por el dinero y el poder”, en la que los débiles han llevado la peor parte. Las presiones económicas, políticas y hasta militares, el incumplimiento de los contratos, el fomento de políticas petroleras con beneficios unilaterales y de la corrupción en la clase dirigente, así como la afectación del medio ambiente, la cultura y la estabilidad social de los “pequeños” países productores, dejaron profundas huellas en países como los latinoamericanos, buscaron afanosamente una salida a sus problemas económicos en la producción petrolera ^[4].

1.2 Definición y composición del crudo.

El crudo es una mezcla líquida compleja hecha de un vasto número de compuestos hidrocarbonados que consisten principalmente de carbono e hidrógeno en diferentes proporciones. Adicionalmente, pequeñas cantidades de compuestos orgánicos conteniendo azufre, oxígeno nitrógeno y metales como vanadio, níquel, hierro y cobre.

La relación hidrógeno o-carbono afecta las propiedades físicas del crudo. Conforme la relación hidrógeno -carbono disminuye, la gravedad y el punto de ebullición de los compuestos hidrocarbonados incrementa. Aunado a que, entre mayor sea la relación hidrógeno-carbono en la alimentación mayor será su valor para refinar debido a que menor hidrógeno es requerido.

La composición del crudo, en una base elemental, cae dentro de ciertos rangos independientemente de su origen. La Tabla 1.1 muestra que los contenidos de carbono e hidrógeno varían dentro de rangos estrechos. Es por esta razón que el crudo no se clasifica en base al contenido de carbono.

Tabla 1.1 Composición Elemental del Crudo (Roussel y Boulet, 1995) ^[5].

Elemento	Composición (%)
Carbono	83.0 – 87.0
Hidrógeno	10.0 – 14.0
Azufre	0.05 – 6.0
Nitrógeno	0.1 – 0.2
Oxígeno	0.05 – 2.0
Ni	< 120 ppm
V	< 1200 ppm

A pesar de sus bajas concentraciones, las impurezas como el azufre, nitrógeno, oxígeno y los metales, son indeseables debido a que afectan la calidad de los productos elaborados. El envenenamiento catalítico y la corrosión son los efectos más notables durante el refinamiento del petróleo.

Existen 3 clases principales de hidrocarburos. Estos están basados en el tipo de enlace carbono-carbono presente. Estas clases son las siguientes.

- Hidrocarburos saturados, contienen solamente enlaces sencillos carbono-carbono, son conocidos como parafinas o alcanos si son acíclicos y naftalenos o cicloalcanos si son cíclicos.
- Hidrocarburos Insaturados, contienen múltiples enlaces carbono-carbono (doble, triple o ambos enlaces). Son insaturados por que contienen menos hidrógenos por carbono que las parafinas. Los hidrocarburos insaturados que contienen un doble enlace son conocidos como olefinas y los que contienen un triple enlace carbono-carbono son como alquinos.
- Hidrocarburos Aromáticos, son una clase especial de compuestos cíclicos similares en estructura al benceno ^[5].

1.2.1 Parafinas.

Las parafinas son productos cerosos derivados del petróleo; este término proviene del latín “parum affinis” que significa que tiene poca afinidad, pues estas son un material inerte y muy estable. A su vez constituyen una familia de hidrocarburos conocidos como alcanos o parafínicos. Están caracterizadas por tener longitudes de C18 hasta C60. Su peso molecular oscila entre 320 y 800 y presentan consistencia sólida a temperatura ambiente ^[6].

De acuerdo a su estructura las parafinas se clasifican de la siguiente manera.

- Parafinas de cadena lineal (n-parafinas): Son alcanos saturados cuya estructura molecular es prácticamente lineal. Su fórmula química es $C_n H_{2n+2}$, donde $n > 20$.

- Isoparafinas o de cadena ramificada: Son hidrocarburos saturados (alcanos) en cuya estructura molecular predominan las cadenas ramificadas. Estas ramificaciones están principalmente constituidas por radicales lineales, C1-C6, o bien ciclos de 5 ó 6 carbonos ^[7].

Las parafinas también se clasifican en ceras parafínicas y ceras microcristalinas, las cuales presentan un mecanismo de daño diferente si llegan a depositarse, debido al tamaño de sus cristales.

Las ceras parafínicas son depósitos procedentes de un aceite crudo, éstas se encuentran comprendidas por parafinas que contienen entre 16 a 30 carbonos en cadena lineal. La estructura molecular que se forma se conoce como macro-cristales, los cuales tienen forma de agujas, que al conglomerarse constituyen grandes depósitos de cera que ocasionan diversos problemas en las líneas de producción de pozos petroleros y en la formación.

Las ceras microcristalinas se encuentran en las parafinas que contienen entre 30 a 60 carbonos, con pesos moleculares entre 450 y 800 uma. Son compuestos de cadena lineal con ramificaciones y grupos cíclicos a lo largo de la cadena principal. A diferencia de las ceras parafínicas (macro-cristalinas), sus cristales son pequeños e irregulares lo que hace que no tiendan a aglomerarse, permaneciendo dispersos y sin formar depósitos ^[8].

1.2.2 Olefinas.

Los alquenos son llamados comúnmente olefinas, dada las propiedades que presentan, en especial el eteno debido a su factibilidad para producir óleos, dicho nombre proviene del latín óleum, que se refiere a líquidos grasos, su fórmula general es C_nH_{2n} .

En las olefinas es muy fácil indicar su estado de agregación y por ende su propiedad física de acuerdo al número de átomos, por ejemplo, los primeros tres compuestos de los alquenos (eteno, propeno, buteno) son gases a presión y a temperatura ambiente; los demás son líquidos, posteriormente, a partir de la molécula de 16 átomos de carbono en adelante, son sólidos ^[9].

Comúnmente las olefinas se clasifican de dos maneras diferentes, las cuales se describen a continuación.

- Como olefinas cíclicas o acíclicas (alifáticas), en las que el doble enlace está ubicado entre los átomos de carbono que forman parte de un ciclo (anillo cerrado) o de una agrupación de cadenas abiertas, respectivamente.
- Como monoolefinas, diolefinas, triolefinas, etc., en las que el número de dobles enlaces por molécula es, respectivamente, uno, dos, tres o algún otro número ^[10].

Actualmente las principales fuentes de olefinas son el craqueo térmico en fase vapor, el craqueo catalítico en lecho fluidizado y la deshidrogenación catalítica. En el caso particular de la producción de etileno a partir de etano, la misma se lleva a cabo a través de procesos de deshidrogenación térmicos o catalíticos ^[11].

1.2.3 Naftenos (cicloalcanos).

Los hidrocarburos saturados que tienen, al menos, un anillo formado por átomos de carbono se conocen como cicloalcanos. Se encuentran dentro del grupo de compuestos alicíclicos (compuestos alifáticos cíclicos) y, al igual que los hidrocarburos alifáticos, pueden ser saturados o no saturados. Los primeros se denominan cicloalcanos y los del segundo tipo cicloalquenos, cicloalquinos, cicloalcadienos, etc. La fórmula molecular de los cicloalcanos es C_nH_{2n} ^[12].

Las moléculas de los cicloalcanos son más simétricas y regulares que las de los alcanos; por ello, las atracciones intermoleculares son mayores y también la compactación y la capacidad de empaquetamiento. En consecuencia, los cicloalcanos tienen densidades mayores y temperaturas de ebullición y fusión más altas que los correspondientes alcanos ^[13].

Los cicloalcanos también son conocidos como naftenos, hay muchos tipos de naftenos presentes en el crudo de petróleo; pero excepto para los compuestos de peso molecular más bajo, no se tratan generalmente como compuestos individuales ^[14].

En refinería, a menudo se suele considerar el contenido total de naftenos (N) y aromáticos (A) como un indicador del octanaje que se puede producir a partir de una determinada alimentación. Este indicador generalmente se expresa como $N+A$ o $N+2A$. Existen varias correlaciones, según

las cuales, a partir de cargas nafténicas se obtiene números de octano y rendimientos mayores en la nafta reformada ^[15].

1.2.4 Aromáticos.

Los hidrocarburos llamados aromáticos forman una gran familia de compuestos que tienen un núcleo común, el núcleo bencénico, cuya estructura suele representarse como la del 1,3,5 ciclohexatrieno, aunque sus propiedades no correspondan a dicha estructura. A causa de la estructura cíclica insaturada también se les llama arenos. El nombre “Hidrocarburos aromáticos” proviene del siglo XIX, cuando se conocieron varios productos (bálsamos, resinas, esencias) con aromas intensos y resultó que contenían el núcleo bencénico. Los compuestos aromáticos o arenos son derivados sustitutos del benceno o formados por la unión de varios núcleos bencénicos ^[16].

En general, los aromáticos no solamente son las materias químicas más usadas, sino también las más importantes. En Europa occidental, en 1976, constituían en peso el 31% de todos los plásticos, el 66% de todos los productos de caucho sintético y el 77 % de todas las fibras sintéticas.

Aun cuando en principio es posible la síntesis de aromáticos a partir de moléculas simples alifáticas, como, por ejemplo, benceno de acetileno o xilenos de di-i-buteno, hasta ahora ninguno de estos procesos ha encontrado aplicación industrial.

Las materias primas adecuadas para la extracción y obtención rentable de aromáticos, se obtienen solo por procesos de transformación térmica o catalítica en las coquerías y refinerías ^[17].

El benceno y los hidrocarburos que con él tienen relación, resultan como subproductos de la obtención, a partir de la hulla, del coque, necesario para la siderurgia. Calentada la hulla a elevada temperatura, da un residuo de coque, un gas que se usa para alumbrado, etc. (gas de hulla). La redestilación del alquitrán suministra una serie de hidrocarburos aromáticos como benceno (C_6H_6), naftaleno ($C_{10}H_8$) y antraceno ($C_{14}H_{10}$); algunos de estos compuestos son el

punto de partida para la obtención de colorantes sintéticos, plásticos, insecticidas (DDT), sulfamidas y otras drogas ^[18].

1.2.5 Compuestos Sulfurados.

La calidad y el precio del crudo dependen del contenido de azufre. El crudo dulce contiene un máximo de 0.50 % de azufre total, mientras que el crudo amargo contiene un máximo de 2.99 % de azufre total ^[19]. En la práctica se mide la cantidad de azufre total (bajo todas las formas) contenida en los crudos determinando la cantidad de SO₂ formada por la combustión de una muestra de crudo, y se tiene en cuenta esta cantidad para evaluar su precio. A veces también se determina el azufre elemental y H₂S disuelto, cuando están presentes. Los compuestos sulfurados se clasifican en seis grupos químicos diferentes.

a) Azufre libre.

Raramente presente en los crudos, pero puede encontrarse en suspensión o disuelto. El crudo de Goldsmith (Texas, Estados Unidos) es el más rico en azufre libre (1% en peso, para un contenido en azufre total de 2.17 %). Proviene de los componentes de la roca almacén por reducción de los sulfatos ^[20].

b) Sulfuro de hidrógeno H₂S.

Se forma cuando el azufre oxida a un hidrocarburo, tal como parafina caliente o al reaccionar con cualquier otro agente reductor hidrogenado. También se produce por tratamiento de casi todos los sulfuros de elementos. Es un gas que se condensa a -62 °C y se congela a -83 °C, muy por debajo de los correspondientes puntos de fusión y de ebullición del agua ^[21].

El sulfuro de hidrógeno, es un gas venenoso y que puede ser causa de graves accidentes durante la manipulación del crudo por la formación de atmósferas cuya presencia puede hacerlas irrespirables y con consecuencias fatales. La determinación del contenido en sulfuro de hidrógeno puede realizarse mediante la norma UOP 169 o norma equivalente ^[22].

c) **Tioles o mercaptanos.**

Estos compuestos son los análogos sulfurados de los alcoholes y fenoles. Por su estructura electrónica los tioles no forman puentes de H y sus puntos de ebullición son mucho más bajos que los de los alcoholes y más cercanos a los de los hidrocarburos del mismo peso molecular.

Tienen olores muy desagradables y penetrantes (A huevos podridos) que se detectan en el aire en proporción de 1 mg/50 m³ [23].

Los mercaptanos en el petróleo se determinan fácilmente por coulombimetría. Se disuelve la muestra de petróleo en una mezcla de benceno y de metanol acuoso y se regula el pH de la disolución con amoníaco y nitrato amónico. Un electrodo de plata genera al reactivo valorante, los iones de plata; el electrodo auxiliar es de platino, sumergido en una disolución de nitrato amónico. A medida que son generados iones de plata; estos reaccionan con los iones mercapturo, la reacción es cuantitativa. El punto final se reconoce con el par constituido por un electrodo de plata-sulfuro de plata y un electrodo de vidrio, par que indica la concentración del ion de plata cuando aparece en exceso después de la eliminación de los mercaptanos [24].

d) **Sulfuros.**

Los sulfuros son químicamente neutros, tienen una estructura lineal o cíclica. Para un mismo número de átomos de carbono, su temperatura de ebullición es más elevada que la de los mercaptanos. Constituyen la mayoría de los hidrocarburos sulfurados de los cortes medios (queroseno y gasóleo).

e) **Disulfuros.**

Estos productos son difíciles de separar y es la razón por la que muy pocos se han podido identificar (disulfuro dimetílico, disulfuro dietílico). Solo recientemente se ha comenzado a poder identificar productos más complejos del tipo trinaftenodifenildisulfuro.

f) **Tiofeno y derivados.**

La presencia del tiofeno y de sus derivados en los crudos fue detectada en 1899, pero hasta 1953, fecha en la que los metiltiofenos fueron identificados en el queroseno derivado del crudo iraní Agha Jari, se creía que provenía de la degradación de los sulfuros en el curso de las operaciones

de refino. Por fin su presencia dejo de plantear dudas tras la identificación de los benzotiofenos y sus derivados y más recientemente los naftenobenzotiofenos en los cortes pesados.

La mayor parte del azufre contenido en un crudo se encuentra concentrada en los cortes pesados y en los residuos, bajo forma de compuestos sulfurados de hidrocarburos de tipo naftenofenantreno, naftenoantraceno o bajo forma de benzotiofenos, es decir, moléculas con uno o varios ciclos nafténicos y aromáticos y que encierran frecuentemente un solo átomo de azufre ^[25].

En las figuras 1.1 y 1.2 se muestran ejemplos de estos compuestos.

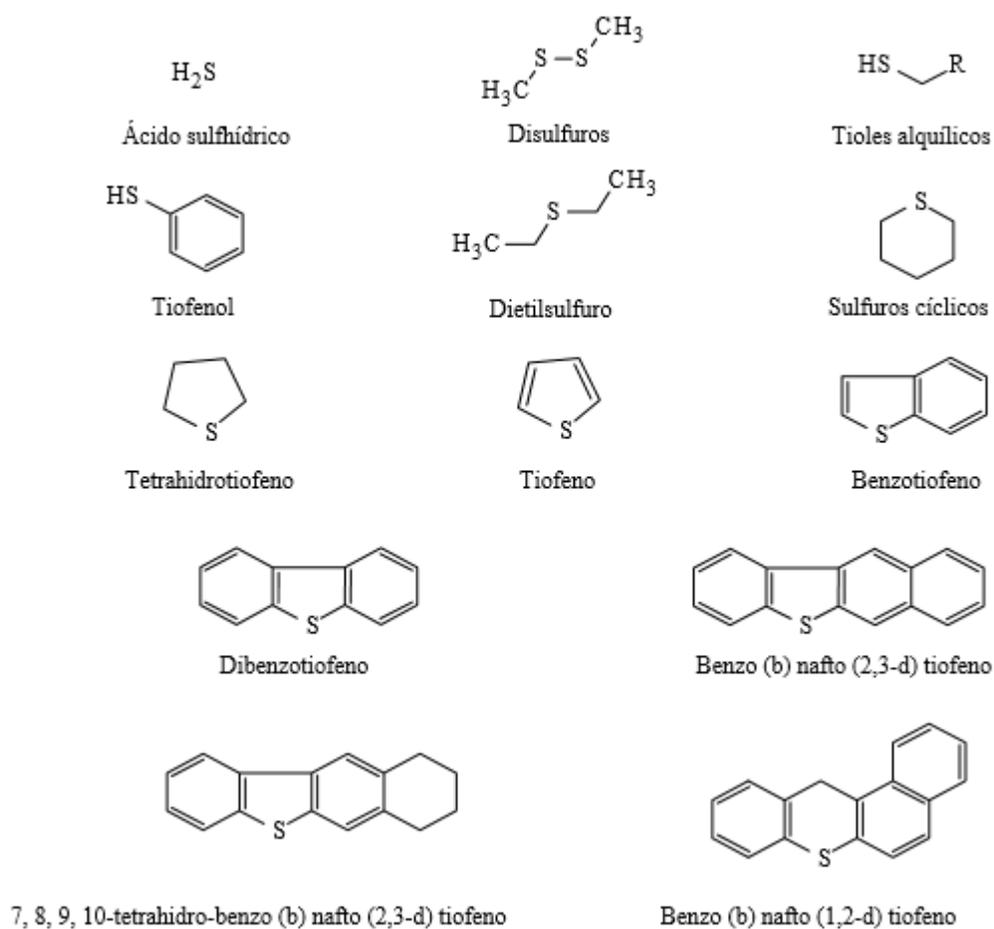


Figura 1.1 Compuestos de azufre encontrados en el petróleo ^[26].

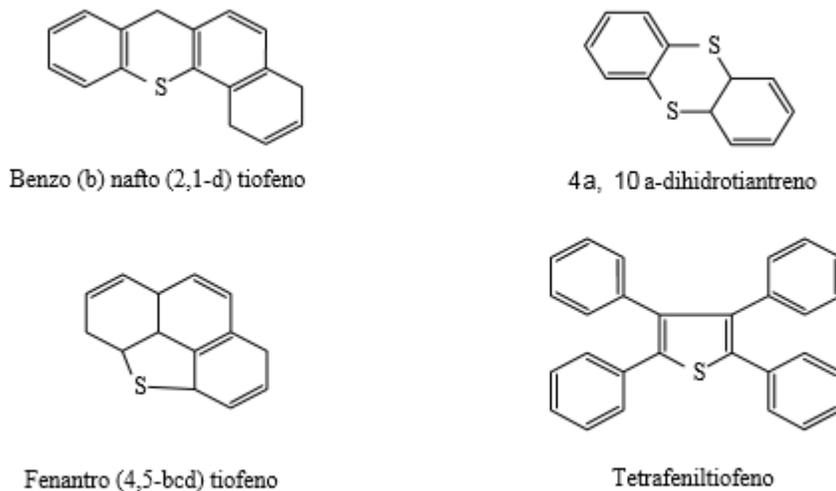


Figura 1.2 Compuestos de azufre encontrados en el petróleo (continuación) ^[26].

1.2.6 Compuestos de oxígeno.

El oxígeno en los petróleos crudos (0-2%) se encuentran principalmente en las fracciones de destilación por encima de 400°C, y constituye parte de los fenoles, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, lactonas y éteres ^[27].

El oxígeno se encuentra en los siguientes compuestos.

a) Fenoles

Formados por la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo, OH, en un anillo aromático.

b) Furanos y benzofuranos

En los cuales un anillo oxigenado es condensado en uno o más anillos aromáticos.

c) Ácidos carboxílicos

R-COOH, donde R es un radical alquilo, un anillo aromático, o un anillo saturado. En este caso, son ácidos nafténicos para los cuales el grupo carboxílico esta enlazado a una molécula de ciclopentano o ciclohexano. Los ácidos nafténicos causan problemas de corrosión.

d) Ésteres

R-COO-R', donde R y R' son radicales alquilo o aromáticos ^[28].

Ejemplos de estos compuestos se muestran en la figura 1.3.

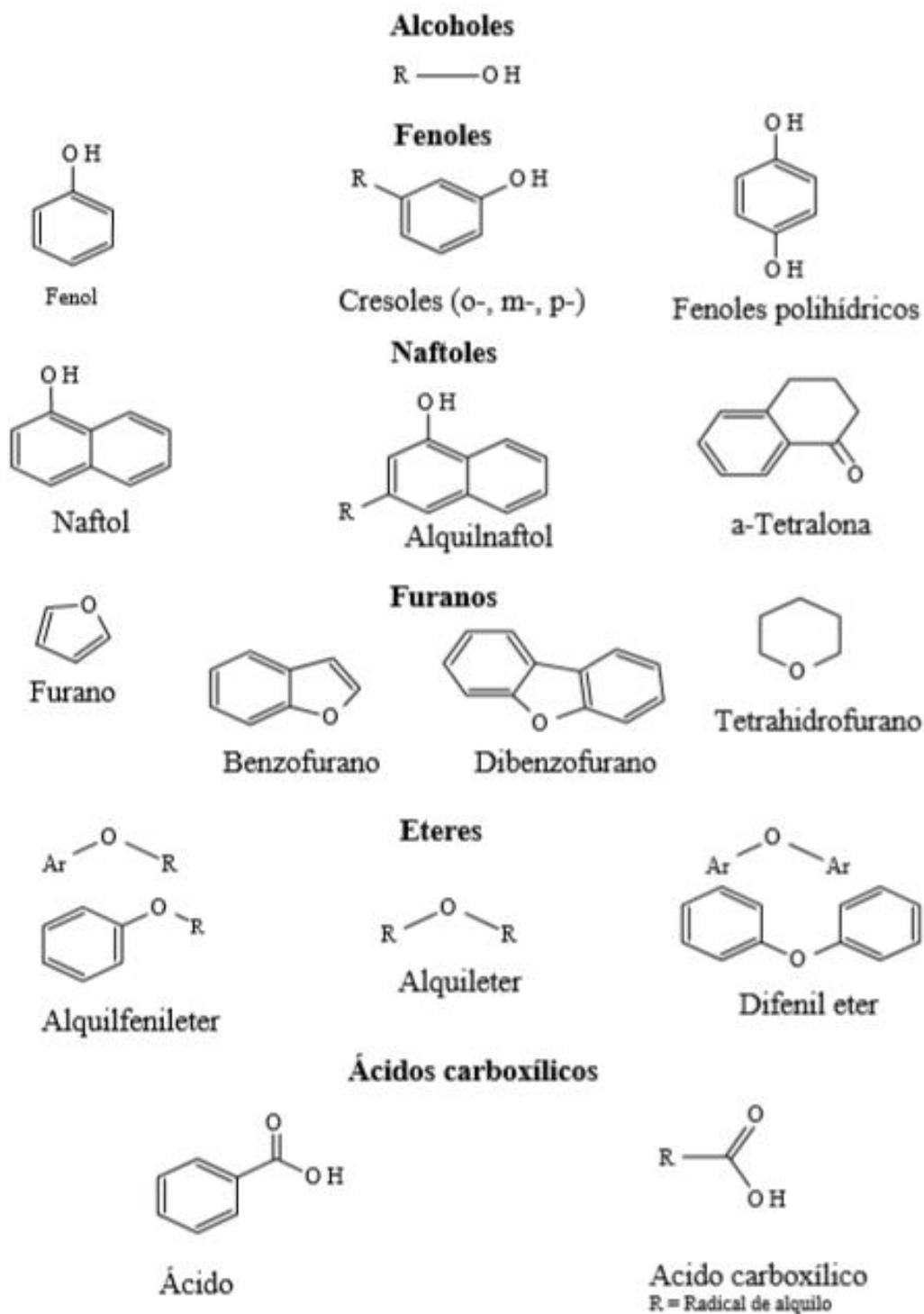


Figura 1.3 Compuestos de oxígeno encontrados en el petróleo (continuación) ^[29].

1.2.7 Componentes de nitrógeno.

El nitrógeno que se encuentra en el petróleo es de tipo orgánico y se localiza mayoritariamente en compuestos aromáticos tipo piridina y en heterociclos aromáticos como el indol [30].

Un contenido alto de nitrógeno es indeseable ya que los compuestos orgánicos nitrogenados son causa de serios envenenamientos en los catalizadores utilizados en el procesado. Los crudos que contienen nitrógeno en cantidades superiores al 0.25% en peso requieren procesados especiales para eliminar al nitrógeno [31].

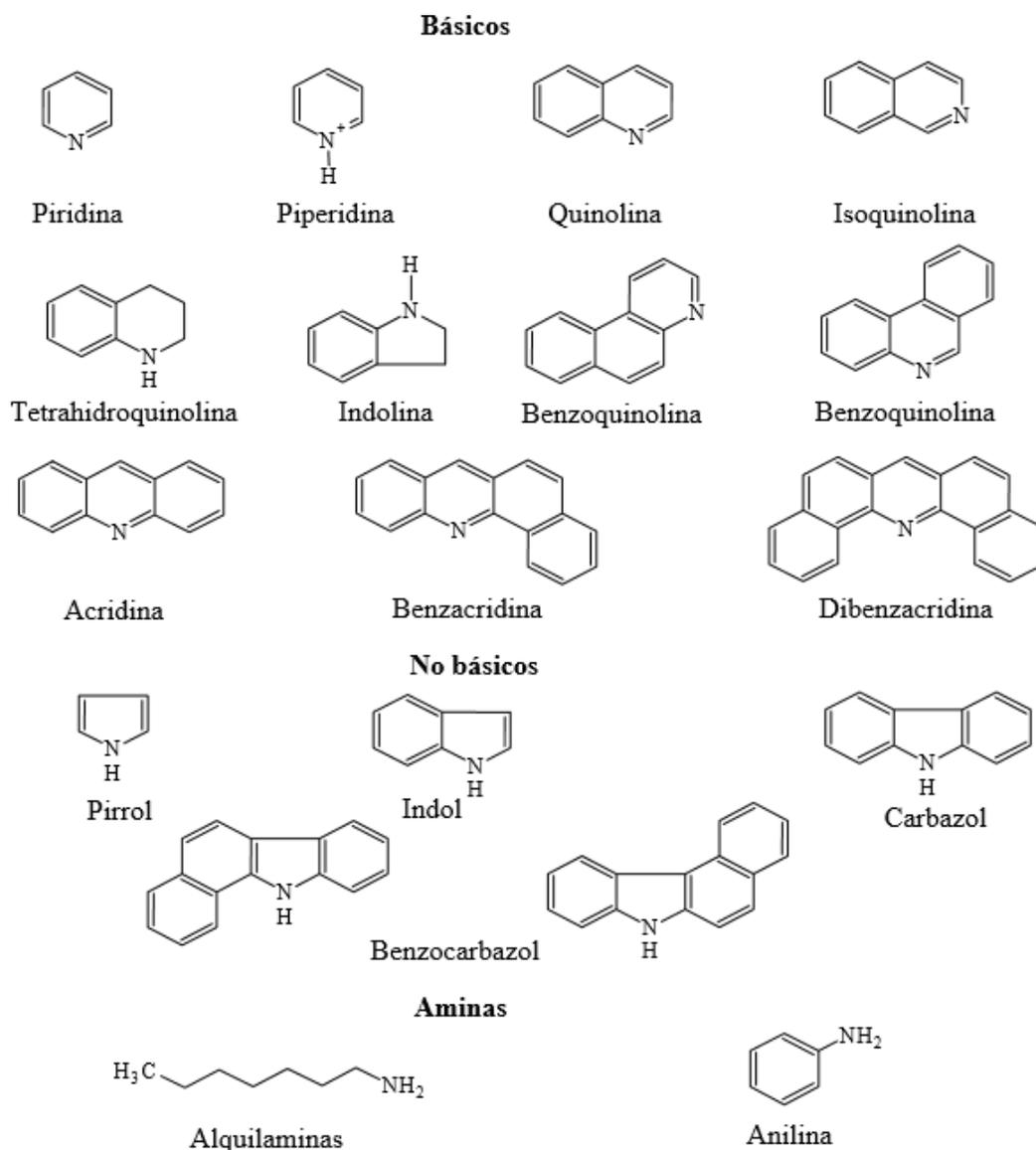


Figura 1.4 Compuestos de nitrógeno encontrados en el petróleo (continuación) [32].

1.3 Propiedades del crudo.

1.3.1 Punto de fluidez.

Es la temperatura más baja que el petróleo fluye cuando se somete a enfriamiento progresivo, bajo condiciones prescritas [33].

El punto de fluidez de un crudo refleja la capacidad de la parafina dentro del crudo para desarrollar una red cristalina lo suficientemente resistente para retener e inmovilizar la fase aceite. Al enfriar un producto del petróleo se alcanza un punto en donde algunos de los compuestos que lo constituyen empiezan a solidificar y si el enfriamiento continúa, el producto no fluirá.

El punto de escurrimiento es la temperatura 5° F (3° C) mayor que la temperatura a la cual el producto deja de fluir [34].

1.3.2 Gravedad API.

Las normas americanas ASTM miden la densidad relativa o peso específico de los productos del petróleo en grados API (American Petroleum Institute), pudiéndose pasar de densidad (60°/60°F) a grados API y viceversa mediante las siguientes fórmulas de conversión.

$$SG = 141.5 / (\text{Grados API} + 131.5) \text{ [ec. 1.1]}$$

$$\text{Grados API} = 141.5 / SG - 131.5 \text{ [ec. 1.2]}$$

En las medidas de densidades relativas (Normas ASTM) la temperatura “standard” para el aceite es de 60°F y también para el agua 60°F; expresándose por 60°/60°F [35].

La gravedad API puede tener un rango de 8.5 para crudos muy pesados a 44 para crudos ligeros. El crudo puede generalmente ser clasificados de acuerdo a la gravedad, como se muestra en la Tabla 1.2 [36].

Tabla 1.2 Clasificación del crudo ^[36].

Tipo de Crudo	Grados API
Crudos Ligeros	API > 38
Crudos Medios	38 > API > 29
Crudos Pesados	29 > API > 8.5
Crudos Extrapesados	API < 8.5

Los estándares ASTM D 287 y D 6822 describen métodos estándar de prueba para determinar la gravedad API por medio de un hidrómetro. De acuerdo con los principios de la flotación, el hidrómetro alcanza una posición de reposo que depende de la densidad del líquido. El vástago tiene una escala calibrada para tomar en forma directa la lectura de densidad, gravedad específica o gravedad API ^[37].

1.3.3 Residuo de carbón.

Está relacionado al contenido de asfalto del crudo y a la calidad de la fracción de base lubricante que puede ser recuperado. En la mayoría de los casos, los crudos con menores valores de residuo de carbón son los de mayor valor ^[38].

1.3.4 Contenido en sales.

Los yacimientos de petróleo se suelen encontrar junto a grandes depósitos de sal, que es extraída junto con el crudo. Durante las operaciones de extracción y, sobre todo, durante su almacenaje y proceso de refinado, se pueden producir grandes daños por corrosión y contaminación de cloruros en el equipo usado, salvo que la sal sea eliminada. Para ello es absolutamente necesario que el contenido de sal en el crudo sea medido de forma precisa.

Para determinar la cantidad de sal disuelta en el crudo ASTM ha desarrollado un método basado en la conductividad de la mezcla. El rango de concentración cubierto por el método es de 0 a 500 mg/kg como concentración de cloruros por volumen de petróleo crudo ^[39].

1.3.5 Factores de caracterización.

El factor de caracterización K_{UOP} fue introducido por los investigadores de la sociedad “Universal Oil Products Co”. Dicho factor parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C (por tanto, a su carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono.

Así, se ha definido un factor de caracterización K_{UOP} (o K_W) para los hidrocarburos puros que depende únicamente de su punto de ebullición y de su densidad.

$$K_{UOP} = \frac{(T/1.8)^{1/3}}{S} \quad [\text{ec. 1.3}]$$

Siendo T la temperatura de ebullición en Kelvin y S la densidad relativa estándar. Así, la K_{UOP} de los hidrocarburos puros es de:

- 13 para parafinas,
- 12 para hidrocarburos en los que el peso relativo de las cadenas y de los anillos son equivalentes,
- 11 para naftenos puros,
- 10 para aromáticos puros.

Para extender la aplicación de este factor de caracterización a las mezclas complejas de hidrocarburos como son las fracciones del petróleo, se introduce el concepto de temperatura media ponderada de ebullición, calculada a partir de las curvas de destilación ASTM o TBP.

La temperatura media ponderada (TMP) se define a partir de la temperatura a la que destila 10, 20, 50, 80 o 90% del producto estudiado ^[40].

1.3.6 Intervalo de destilación.

El intervalo de ebullición del crudo proporciona una indicación de los distintos productos presentes. El tipo más útil de destilación, se conoce como una destilación de punto de ebullición verdadero (PEV, siglas inglesas TBP) y generalmente se refiere a una destilación realizada en un equipo que logra un grado de funcionamiento razonable. No existe ningún ensayo específico utilizado para una destilación PEV, aunque las destilaciones Hempel del U.S. Bureau of Mines y las ADTM D-285 son los ensayos más comúnmente utilizados. Ninguno de los dos especifica el número de platos o la razón de flujo utilizada y, como consecuencia, hay una tendencia hacia el uso de los resultados de una destilación 15:5 más que de una PEV. La destilación 15:5 se lleva a cabo utilizando 15 platos teóricos a una razón de reflujo de 5:1.

El intervalo de destilación del crudo tiene también que ser correlacionado con las destilaciones ASTM ya que las especificaciones del producto se basan generalmente en las destilaciones ASTM simples, ensayos D-86 y D-158 ^[41].

1.3.7 Viscosidad.

La medición de la viscosidad del crudo a diferentes temperaturas es particularmente importante para el cálculo de la caída de presión en tuberías y en sistemas de bombeo en refinerías, así como para la especificación de bombas e intercambiadores.

El cambio en la viscosidad con la temperatura no es el mismo para todos los crudos.

La viscosidad de un crudo parafínicos incrementa rápidamente con el decremento de temperatura, por el contrario, para los crudos nafténicos, el incremento en la viscosidad es más gradual.

La viscosidad es determinada midiendo el tiempo que le toma al crudo fluir a través de un tubo capilar de una longitud dada a una precisa temperatura. Esto se conoce como viscosidad cinemática, expresada en mm^2/s . Está definida por los estándares, NF T 60-100 o ASTM D 445. La viscosidad también puede ser determinada midiendo el tiempo que le toma al crudo fluir a través de un orificio calibrado: estándar ASTM D 88 ^[42].

1.3.8 Índice de refracción.

Es uno de los ensayos más precisos que se pueden realizar en una fracción del petróleo. Así, el método ASTM D 1298 tiene una reproducibilidad excepcional del 0,00006. Por ello, aparte de su uso en el método ndM, la medida del índice de refracción es muy utilizada porque permite conocer pequeñas diferencias en la calidad de los productos, que no se podrían detectar por otros métodos. El único límite de aplicación es el color de la muestra que debe ser inferior a 5 en la escala ASTM D 1500 ^[43].

1.3.9 Punto de congelación.

En condiciones de bajas temperaturas, del crudo pueden precipitar los hidrocarburos parafínicos de alto punto de congelación. El punto de congelación o de vertido de un crudo es una indicación de la mínima temperatura a que un crudo puede ser trasegado con una bomba o almacenado en estado líquido. Para determinados crudos, altamente parafínicos, esta temperatura puede ser superior a la ambiental en determinadas latitudes y épocas del año, en cuyo caso hay que prever cuando se procede a su transporte o almacenamiento, el adecuado calentamiento con serpentines o traceado con vapor u otros sistemas y la necesaria calorifugación de líneas y tanques para evitar pérdidas de calor.

La determinación del punto de congelación en crudos se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM D 5853, pudiéndose utilizar también la ASTM D 97 o norma equivalente ^[44].

1.3.10 Presión de vapor de Reid.

La presión de vapor Reid (PVR) de un crudo, es la presión que ejerce el vapor sobre el líquido del cual se liberó dentro de ciertas cámaras especiales de líquido y de vapor, al someter una muestra de crudo a la prueba de laboratorio propuesta por Reid, misma que se encuentra influenciada por el vapor de agua a 37.8 °C (100°F), la cual está especificada en el

procedimiento A del ASTM D323-89, la PVR es un parámetro que se utiliza en la determinación de la calidad del petróleo crudo ^[45].

1.3.12 Número de octano.

El índice o número de octano de un combustible (NO) es un número que se corresponde con la proporción (en %) de isooctano que debe haber en una mezcla de isooctano-heptano, que tenga la misma tendencia a la detonación que el combustible. El índice de octano de un combustible puede ser mayor de 100 o menor de 0. Las gasolinas comerciales, gracias a los aditivos que se les incorporan, suelen tener un índice de octano que varía entre 90 y 98 ^[46].

1.3.13 Numero de cetano.

La facilidad de ignición de un gasóleo se expresa mediante el número de cetano (N.C.). De entre los hidrocarburos principales que componen el gasóleo, el cetano, de fórmula $C_{16}H_{34}$, es de mayor facilidad de inflamación y se le asigna el N.C. = 100. Por el contrario, el alfa-metil-naftaleno, de fórmula $C_{11}H_{10}$, es de difícil inflamación y se le asigna N.C. = 0 ^[47].

1.3.14 Punto de inflamación.

El punto de inflamación mide la mínima temperatura a la que una llama produce la inflamación de los gases producidos por la evaporación superficial del combustible confinado en un vaso abierto o cerrado. Da una indicación de la cantidad de componentes ligeros presentes y de las condiciones de seguridad que deben adoptarse en la utilización del combustible para prevenir accidentes. La norma ASTM D 93 permite la determinación de esta característica. La especificación exige un valor superior a 55 °C ^[48].

1.4 Análisis más comunes realizados al petróleo crudo.

1.4.1 Análisis Elemental.

El contenido de carbono, hidrogeno y nitrógeno de una fracción de petróleo o crudo, puede ser determinado por un análisis elemental. La muestra es quemada para dar dióxido de carbono, dióxido de azufre, agua y óxidos de nitrógeno. Los gases son separados y sus cantidades determinadas por diferentes métodos.

De suma importancia es la determinación del contenido de azufre debido a que determina el esquema de procesamiento del crudo y el valor en el mercado de los productos. Los métodos analíticos para la determinación de azufre son muchos y dependen del nivel de azufre en la muestra.

Los más amplios métodos son basados en la combustión y rayos X fluorescentes. El análisis elemental puede ser estimado por la ASTM D5251.

El contenido de metales como el níquel, fierro y vanadio pueden ser determinados también por análisis elemental. Los métodos usados están en la categoría de rayos X fluorescentes, absorción atómica y plasma de argón. ASTM D5708 puede usarse para la determinación de metales. El azufre puede encontrarse en el método de rayos X por la ASTM D2622.

1.4.2 Residuo de carbono.

El residuo de carbono del crudo, el crudo pesado o residuo es el porcentaje peso del coque que queda después de la evaporación y cracking de la muestra en ausencia de aire. Dependiendo del procedimiento de prueba utilizado, el resultado es reportado como un residuo de carbono Conradson o Ramsbottom en porcentaje peso. El residuo de carbono indica el contenido de asfalto en el crudo o la cantidad de aceite lubricantes que pueden ser producidos del procesamiento del crudo. Se mide por la ASTM D189.

1.4.3 Análisis Detallado de Hidrocarburos.

Los análisis detallados de compuestos pueden realizarse en los gases de petróleo o fracciones de nafta por cromatografía de gases, usando diferentes columnas en una secuencia prescrita. Un estándar interno es usado para proveer las concentraciones de los diferentes componentes. Un cromatograma puede ser usado para calcular el contenido de parafinas, isoparafinas, olefinas y aromáticos (PIONA), la ASTM D5445 puede ser utilizada en este caso.

1.4.4 Análisis de familias de hidrocarburos.

A pesar que la cromatografía de gases puede ser utilizada para la determinación de compuestos individuales en las fracciones de nafta, esto no puede realizarse para cortes pesados. Análisis de familias de hidrocarburos por espectroscopia de masas (MS) provee información de las cantidades relativas de diferentes tipos de hidrocarburos saturados y aromáticos. Ejemplos de familias de hidrocarburos son parafinas, monocicloparafinas, alicíclicos, diaromáticos, contenido de azufre y familias de compuestos como tiofenos.

Los resultados pueden ser útiles para cálculos, debido a que las correlaciones para los diferentes procesos contienen parámetros relacionados al tipo de familia hidrocarbonada. La ASTM D5368 puede ser utilizada en este caso.

1.4.5 Contenido de carbono aromático.

La aromaticidad de un corte de petróleo es definida como la fracción molar de carbono aromático en una muestra, determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) por carbono-13. La ASTM D5292 puede ser utilizada en este caso.

1.4.6 Análisis SARA.

El análisis SARA determina el contenido de aromáticos saturados, resinas y asfáltenos en el crudo, así como cortes pesados y residuos. Esta información es útil en el diseño y operación de

la refinería. El análisis es también preparativo, significando que esta prueba brinda suficientes de las primeras cuatro clases de compuestos para futuras pruebas y análisis por los métodos químicos de pruebas y análisis mencionados anteriormente.

La separación de estas cuatro clases de compuestos es realizada en diferentes etapas. Primero, los asfáltenos son precipitados por n-heptano. El crudo desasfaltado llamado malteno es sometido a cromatografía de líquidos. Los principios de la cromatografía de líquidos son similares a los de la cromatografía de gases en la que los compuestos son eluidos a través de una columna empacada por una sustancia de barrido, en este caso sería un líquido en lugar de un gas. Los hidrocarburos son eluidos por n-heptano, los aromáticos por una mezcla con relación 2:1 para el volumen de n-heptano y tolueno, en el caso de las resinas, mediante una mezcla volumétrica equitativa de diclorometano, tolueno y metanol. La ASTM D4124 puede ser utilizada en este caso ^[49].

1.5 Hidroprocesamiento del crudo.

El hidroprocesamiento de crudo pesado y residuos está siendo cada vez más importante en la operación de refinación, debido al incremento en la demanda de crudos ligeros. Existen diversas tecnologías para mejorar las propiedades de este tipo de crudo y entre ellas, uno de los procesos más atractivos es el hidrotratamiento, sin embargo, el hidroprocesamiento de crudo pesado no es tan simple como el del crudo ligero, debido a que el primero contiene un alto porcentaje de asfáltenos y compuestos metálicos. Estos compuestos poseen estructuras grandes y complejas, en consecuencia, los catalizadores usados para dicho proceso son desactivados rápidamente por la presencia de asfáltenos y moléculas metálicas ^[50].

1.5.1 Nanocatalizadores.

El uso de catalizadores no soportados, también llamados ultradispersos, se considera prometedor para un mejor hidrotratamiento de crudos pesados. Debido a que en éste tipo de catalizadores no se cuenta con un soporte, sólo está presente la fase activa. Las partículas deben ser lo más pequeñas posible con el fin de aumentar su eficiencia durante la reacción y las nanopartículas

cumplen con éste requerimiento ^[51]. El uso de pequeñas partículas no soportadas presenta ventajas como una mayor área superficial, reducción en los problemas de desactivación, se evitan o reducen los problemas de difusión, existe una alta densidad de partículas por unidad de volumen, que incrementa la probabilidad de interacción entre la fase activa y los reactantes y una menor tendencia a la sedimentación.

Entre las ventajas que presenta el uso de nanocatalizadores ultradispersos, se encuentran las siguientes.

1. El tamaño pequeño de los catalizadores ofrece una razón de área de superficie a volumen muy grande, lo cual resulta en un mejor desempeño catalítico para propósitos de hidroprocesamiento.
2. La probabilidad de contacto entre reactantes se incrementa, debido a que la movilización de catalizadores dentro del sistema de reacción es mayor.
3. La ausencia de poros en los catalizadores ultradispersos, evitándose la pérdida de actividad, contrario a lo que ocurre con los catalizadores soportados.
4. La propagación de los nanocatalizadores dentro del medio poroso y la reacción in situ propician una mejora en las propiedades físicas del crudo, entre ellas la viscosidad ^[52].

El procesamiento de crudo pesado in situ con nanocatalizadores multimetálicos es una tecnología prometedora en cuanto a costo beneficio y amigable con el medio ambiente para la producción de crudos de alta calidad que cumplan con las especificaciones para su transporte y refinación ^[51].

1.5.2 Metales de transición.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) define un metal de transición como "un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta".

La razón más importante de que los metales de transición sean buenos catalizadores, es que pueden intercambiar electrones dependiendo de la naturaleza de la reacción, además de su capacidad de ser estables en varios estados de oxidación, la posibilidad de cambio entre estos y

de formar complejos con los reactivos. Tienen una gran tendencia a formar complejos con multitud de aniones, amoníaco, cianuros, oxalatos, fluoruros, etc.

Los metales de transición son catalizadores especialmente buenos para las reacciones que involucran hidrógeno e hidrocarburos, debido a que estas sustancias se adsorben fácilmente sobre la superficie de estos metales ^[53].

2. Antecedentes

A continuación, se muestra un resumen de los principales artículos encontrados referentes a este proyecto.

Sánchez Minero, Ancheyta, Silva Oliver y Flores Valle (2012) caracterizaron cinco crudos con un amplio rango de gravedad API por Resonancia Magnética Nuclear (^1H NMR y ^{13}C NMR) y por composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos).

Los hidrógenos aromáticos se detectaron dentro del rango de 6 a 9 ppm en el espectro ^1H NMR y los hidrógenos alifáticos en el rango de 0.5 a 5 ppm del espectro ^1H NMR. Los carbonos aromáticos se monitorearon dentro del rango de 110 a 160 ppm en el espectro ^{13}C NMR y los carbonos alifáticos dentro del rango de 10 a 60 ppm del espectro ^{13}C NMR.

De los análisis RMN, se obtuvieron las concentraciones de hidrógeno y carbón aromático, con los cuales se calcularon los correspondientes factores de aromaticidad. Estos factores se usaron para desarrollar correlaciones para predecir la concentración SARA de los crudos. Las correlaciones desarrolladas mostraron precisión al comparar los valores calculados y experimentales ($R^2 > 0.98$) [54].

Ce Zheng, Mingming Zhu y Dongke Zhang (2015) presentaron los resultados de un estudio preliminar sobre la estructura molecular y las propiedades de los asfáltenos extraídos de un crudo de Indonesia, Buton Oil Sand. Los parámetros estructurales moleculares de los asfáltenos se determinaron utilizando un espectro de ^{13}C RMN en combinación con el método DEPT (mejoramiento sin distorsión por transferencia de polarización). La distribución del peso molecular de los asfáltenos se midió utilizando un espectrómetro de masas MALDI-TOF. Los resultados indicaron que la estructura molecular representativa de los asfáltenos de Buton Oil Sand contenía predominantemente solo un núcleo de PAH de 6 anillos con un peso molecular promedio de alrededor de 800 Da.

Los carbonos aromáticos se encontraron dentro del rango de 100 a 160 ppm en el espectro ^{13}C NMR mientras que los carbonos alifáticos en el rango de 0 a 60 ppm del espectro ^{13}C NMR.

Los resultados también mostraron que el uso de ^{13}C RMN espectro / DEPT proporcionó una herramienta poderosa y un método útil para caracterizar y predecir las estructuras moleculares de los asfáltenos ^[55].

V. Bansal, G. J. Krishna, A. Chopra y A. S. Sarpal (2007) analizaron a detalle la caracterización de hidrocarburos de las reservas de craqueo catalítico (RFCC) por técnicas espectroscópicas de RMN 1D / 2D. Se desarrolló un método directo, rápido y conveniente basado en técnicas espectroscópicas de RMN para la estimación de aromáticos totales y la proporción del contenido normal a isoparafina en las materias primas para el proceso RFCC. La realización de tres parámetros esenciales, (a) la longitud media de la cadena alquílica de los sustituyentes en compuestos aromáticos, (b) carbonos aromáticos sustituidos y (c) carbonos de anillos poliaromáticos fusionados de los análisis espectrales de ^1H RMN, forma la base del desarrollo de las ecuaciones matemáticas utilizadas para la estimación de aromáticos totales, grado de sustitución y condensación. Los contenidos normales e isoparafínicos de las fracciones saturadas y aromáticas se estimaron por el método en base a las técnicas espectroscópicas de ^{13}C RMN. Las asignaciones exactas de señales debidas a los grupos R-CH_n (n) 1 a 3 en las regiones espectrales de ^1H RMN de 2.0-4.0 ppm y la región espectral de ^{13}C RMN de 5-50 ppm de compuestos aromáticos y fracciones de saturación se han logrado mediante la aplicación de las técnicas de RMN multipulso 1D y 2D, tales como ^{13}C -DEPT y coherencia cuántica simple heteronuclear 2D con gradiente sensible a la fase. Los resultados de los aromáticos obtenidos por el método desarrollado para muestras de RFCC de diferentes fuentes han demostrado una buena correlación con los métodos estándar de separación cromatográfica en columna abierta (ASTM D-2549, $R^2 = 0.992$) y análisis SARA por cromatografía de capa fina-detección de ionización de llama (IP-469, $R^2 = 0.993$). Los datos detallados de hidrocarburos se han utilizado para el desarrollo de un modelo de proceso para predecir el perfil del producto y patrón de rendimiento ^[56].

Nikos Varotsis, Paul Guieze, 1995 realizaron la caracterización de la composición de las mezclas de hidrocarburos, parte integral del análisis de rutina del laboratorio de petróleo. Este

trabajo utilizo un GC-MS con un analizador de masas de cuadrupolo para proporcionar rutinariamente la clasificación de los picos eluidos en alcanos, iso-alcanos, naftenos y aromáticos, así como para determinar su concentración. La configuración seleccionada utilizo un solo punto de inyección y una sola columna analítica de 50 m de largo, 0.25 mm I.D., con una fase líquida de dimetil siloxano, para analizar secuencialmente muestras de gases y líquidos. Se han desarrollado procedimientos de calibración específicos para permitir la variación de las intensidades m/z de una ejecución a otra y para la conversión de las áreas de los picos en concentraciones, el tiempo de análisis fue de 35 minutos. Las concentraciones de oxígeno y nitrógeno fueron determinadas contando sus iones moleculares. El nuevo análisis de composición extendido arroja información sobre la distribución de los diferentes tipos de moléculas en el fluido del reservorio y proporciona propiedades físicas precisas para cada corte, mejorando así la comprensión del comportamiento termodinámico y reológico del petróleo ^[57].

Eliseo Avella, Sebastián Gómez y Ricardo Fierro, 2012 determinaron las condiciones adecuadas, alcances y limitaciones de la aplicación de la resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1 y de carbono-13, en fase líquida, en relación con otros datos (análisis elemental, masa molecular media en número y análisis por CGEM (cromatografía de gases-espectrometría de masas) de productos derivados de la oxidación selectiva de la muestra) para efectos de la cuantificación de los núcleos por integración de las señales en los espectros RMN ¹H e igd-RMN ¹³C de fracciones pesadas del petróleo. Para esto se utilizó la carga y los efluentes del proceso DEMEX (desasfaltado por extracción) de un fondo de vacío del crudo Caño Limón y sus fracciones SARA como muestras, para caracterizarlas en términos de las proporciones de los fragmentos estructurales determinados por ese medio, en comparación con resultados de experimentación análoga hecha con mezclas sintéticas de hidrocarburos R. A., que se usaron como muestras control.

La determinación de hidrógeno total o parcial por integración de señales en referencia con 1,4-dioxano o con HMDS (hexametildisiloxano) en espectros RMN ¹H de FVCCL (fondo de vacío del crudo Caño Limón) de sus fracciones en DEMEX y de las fracciones SARA de estos, adquiridos con $d1 = 1s$ o con $d1 = 10s$ da desviaciones relativas al valor esperado considerables y que aumentan conforme se incrementa la concentración de la muestra en la disolución que se

use para la adquisición. Mediante los resultados se prueba que la aplicación del esquema para la caracterización estructural de la muestra propuesto permite obtener información de un número mayor de fragmentos que el que se obtiene por aplicación de las normas ASTM o reproducción de los esquemas publicados por otros autores. Contrario a lo prescrito por la norma ASTM D4808-01, no resulta recomendable la adición de agente de relajación a la disolución para adquirir espectros RMN ^1H de este tipo de muestras y determinar el hidrógeno mediante la integración de sus señales.

Se cuantificó hidrógeno, para 37 categorías de asignación, en los espectros RMN ^1H , y para 30 categorías de asignación, en los espectros RMN ^{13}C de las fracciones DEMEX del FVCCL y de sus fracciones SARA y, en primera aproximación, se explora la posibilidad de complementar esta información con los resultados del análisis por CGEM de los ésteres metílicos derivados de los productos de oxidación selectiva de fragmentos alifáticos o aromáticos y con los datos aportados por experimentos RMN DOSY de las fracciones en DEMEX de FVCCL ^[58].

Virginia Valbuena, Lola De Lima, María Antonieta Ranaudo, 2015 realizaron estudios de composición y caracterización molecular de resinas se llevaron a cabo a fin de establecer una posible relación entre estas propiedades y el comportamiento de la estabilidad de asfáltenos en el crudo. Se analizaron resinas de tipo I y tipo II de cuatro crudos venezolanos de diferente estabilidad operacional mediante técnicas espectroscópicas IR, RMN de ^1H , ^{13}C NMR, VPO y análisis orgánico elemental de C, N, O y S. Los resultados mostraron que las resinas tipo I son estructuras más pequeñas y más aromáticas que las respectivas resinas tipo II, permitiéndoles establecer interacciones más efectivas con los asfáltenos, penetrar en sus micro poros y co-precipitar con ellos. La información espectroscópica recolectada en este trabajo indica que las resinas tipo II son las responsables de la dispersión de asfáltenos en la matriz del crudo, ya que la cantidad y longitud de sus sustituyentes alquílicos y/o nafténicos, representan un impedimento estérico entre ellas, inhibiendo la agregación y posterior precipitación de los asfáltenos en el crudo. Las resinas obtenidas de crudos estables presentaron grupos ácidos del tipo $-\text{COOH}$ y mayor contenido de azufre que las resinas de crudos inestables, sugiriendo mejor capacidad de interacción vía puentes de hidrógeno, entre estos grupos y los centros básicos en los asfáltenos, lo que se traduce en una mayor estabilidad de estos en el crudo ^[59].

Juan Carlos Poveda, Daniel Ricardo Molina y Edgar Francisco Pantoja Agreda, 2014 utilizaron los datos de RMN ^1H y ^{13}C para caracterizar asfáltenos y seguir sus cambios químicos cuando fueron expuestos a ruptura térmica bajo diferentes condiciones de temperatura (673, 693 y 713 K) y tiempo de reacción (10, 20 y 30 minutos). Las muestras de asfáltenos fueron obtenidas de un residuo de vacío (VR de sus siglas en inglés) de una mezcla de crudos colombianos. Las muestras fueron previamente caracterizadas mediante análisis elemental. Debido a que la caracterización de la estructura aromática es importante, se dio especial atención al análisis de aquellas regiones en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C que muestran los cambios más importantes, p.e. hidrógenos metílicos posición gamma o más a unidades aromáticas, hidrógenos metílicos en posición beta a unidades aromáticas, hidrógenos metilénicos en posición beta a unidades aromáticas, hidrógenos en unidades nafténicas beta a unidades aromáticas, hidrógenos en estructuras parafínicas y nafténicas en posición alfa unidades aromáticas, hidrógenos en unidades monoaromáticas, hidrógenos en unidades poliaromáticas, carbonos metílicos, carbonos metílicos en posición alfa a unidades aromáticas, carbonos aromáticos protonados, carbonos aromáticos pericondensados, carbonos aromáticos unidos a grupos metilo, carbonos aromáticos catacondensados, y carbonos aromáticos unidos grupos parafínicos o nafténicos. El trabajo reporta los cambios estructurales en asfáltenos observados del fraccionamiento térmico a vacío. Los resultados indican que los asfáltenos expuestos a fraccionamiento térmico, incrementaron su tamaño aromático. Experimentos adicionales son necesarios para el entendimiento del complejo mecanismo de reacción que toma lugar cuando las fracciones de crudo pesado son expuestas a tratamientos térmicos ^[60].

Lina Navarro, Mario Álvarez, Jorge Luis Grosso y Uriel Navarro, 2004 estudiaron la composición química de las fracciones pesadas del crudo Castilla, evaluaron algunos de sus parámetros moleculares y evidenciaron la interacción entre la resina extraída del crudo con los asfáltenos del crudo original. Para este propósito, se realizó, la precipitación, a nivel de planta piloto, del agregado resina-asfálteno (R-A), por adición y mezcla a condiciones controladas, de un solvente parafínico, proveniente de la refinería de Apiay, denominado Apiasol. Mediante extracción Soxhlet con el mismo solvente, se separó la resina I del agregado R-A. La resina II, definida como la fracción soluble que hace parte de los máltenos, se separó del crudo

desasfaltado, por cromatografía de columna abierta, utilizando alúmina como soporte según el método Saturado, Aromáticos, Resinas (SAR). Las fracciones de resinas y los asfáltenos obtenidos, se caracterizaron por: Resonancia Nuclear Magnética (RNM), FT-IR, Difracción de Rayos X (DRX), análisis elemental (C, H, N, S), contenido de metales (Ni y V), distribución del peso molecular por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC), y peso molecular promedio por Osmometría de Presión Vapor (VPO). Los resultados obtenidos, mostraron que la resina I que forma parte del agregado es de menor peso molecular promedio que la resina II presente en la fracción de máltenos. Adicionalmente, se encuentran algunos cambios en el análisis elemental entre las resinas. Por otro lado, y teniendo en cuenta las teorías existentes respecto a las interacciones moleculares entre estas fracciones, se encontró que las resinas I separadas del agregado R-A, al adicionarse al crudo estabilizan sus asfáltenos. Esta evaluación se realizó, analizando el punto de floculación del crudo y sus mezclas con 1,9% y 3,8% de resina I, cuando son tituladas con un agente precipitante, en una celda NIR que trabaja a alta presión y temperatura ^[61].

Eric M. Dickinson, 1980 caracterizó varios materiales derivados del petróleo estructuralmente en términos de sus hipotéticas moléculas promedio utilizando una combinación de espectroscopia RMN ¹H y ¹³C. Se tomaron medidas para garantizar obtener datos confiables del análisis RMN ¹³C, tales como la adición de un agente de relajación, acetoni acetato de cromo; usando un pulso de dos segundos. El método implicó el cálculo de parámetros moleculares promedio para las fracciones de petróleo de RMN ¹H y ¹³C, peso molecular promedio y análisis elemental. Esto se realizó más eficientemente con la ayuda de una computadora. Las estructuras de los residuos de petróleo se compararon mediante la construcción de moléculas promedio hipotéticas basadas en estos parámetros promedio. Se observaron algunas diferencias estructurales significativas para los materiales de petróleo estudiados ^[62].

Nader Nciri, Jeonghyun Kim, Namho Kim y Namjun Cho, 2016 investigaron las propiedades químicas, microestructurales, térmicas y fisico-reológicas de dos tipos de asfalto, asfalto de petróleo (PA) y el asfalto natural (NA). Los aglutinantes se investigaron exhaustivamente

mediante el uso de análisis elemental, cromatografía de capa fina con detección de ionización de flama (TLC-FID), espectroscopía de masas, desorción/ionización láser asistida por matriz acoplada a un analizador de tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman (RS), espectroscopía de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$), espectroscopía ultravioleta y visible (UV-VIS), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), penetración, punto de reblandecimiento, ductilidad y pruebas de viscosidad. Los resultados de esta investigación han revelado las distintas variaciones entre las composiciones químicas, las microestructuras y las propiedades termoreológicas de los dos asfaltos y han proporcionado un valioso conocimiento en las características de los ligantes. Dicha información ha sido efectiva para predecir el rendimiento o las dificultades del pavimento de la carretera. Siendo este documento de interés para los ingenieros de materiales en las agencias estatales de carreteras y las industrias de asfalto ^[63].

Marcia Cristina Khail de Oliveira, Humberto Lopes, Carmen da Silva Teixeira, Luiz Silvino Chinelatto Jr, Gaspar Gonzalez y Rodrigo Altoé, 2017 fraccionaron una muestra de petróleo pesado mezclando un volumen predefinido de petróleo con propano líquido por encima de su presión de saturación a diferentes proporciones de propano / aceite. Las fracciones separadas, consideradas dos fases líquidas mutuamente saturadas en equilibrio en condiciones de separación p y T, se denominaron residuo sólido y extracto líquido y se caracterizaron por métodos químicos y espectroscópicos que incluyen análisis de composición elemental y SARA, FTIR y RMN. Los resultados muestran que la cantidad producida aumenta para el residuo sólido y disminuye para el extracto líquido a medida que aumenta la relación propano / aceite y que los cuatro componentes SARA están presentes en ambas fracciones, independientemente de la relación propano / aceite utilizada en el fraccionamiento proceso. Los datos también indican que los componentes polares están presentes en el extracto líquido incluso a las diluciones más altas que corresponden a parámetros de solubilidad bastante bajos. Los resultados complementarios muestran que después del proceso de floculación y la posterior liberación de propano, el residuo sólido y el extracto líquido se recombinaron fácilmente con pérdidas mínimas al mezclar ambas fracciones. El análisis físico y químico indicó que el aceite recombinado y el original

presentaron características similares en términos de gravedad API, SARA, composición elemental, FTIR y NMR, pero diferencias sustanciales en su comportamiento reológico. La similitud entre el aceite original y el recombinado también se evidencia por ^1H DOSY NMR que muestra que hay conjuntos de agregados en los espectros para ambas muestras de aceite ^[64].

S. Akmaz, O. Iscan, M.A. Gurkaynak y M. Yasar, 2012 Investigaron la caracterización estructural de las fracciones de petróleo crudo Batiraman, que es el petróleo crudo pesado de un campo en la parte sureste de Turquía. El petróleo crudo Batiraman y sus fracciones saturadas, aromáticas, de resina y asfáltenos (SARA) se separaron. El tratamiento del petróleo crudo con n-heptano proporcionó la separación de asfáltenos. El malteno se recogió evaporando el n-heptano del filtrado. Posteriormente, el malteno se separó en saturados, aromáticos y resinas mediante la técnica SARA. El malteno se separó en fracciones saturadas, aromáticas y de resina usando cromatografía en columna. Las fracciones de SARA se cuantificaron en porcentaje en peso. Las fracciones de petróleo crudo Batiraman se caracterizaron por análisis elemental, análisis de resonancia magnética nuclear de protones (^1H NMR), espectrometría de masas por ionización por electropulverización (ESI-MS) y técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ^[65].

L. Davarpanah, F. Vahabzadeh y A. Dermanaki, Estudiaron la precipitación de asfáltenos del petróleo crudo pesado iraní (Golfo Pérsico en alta mar) utilizando n-pentano (n-C₅) y n-heptano (n-C₇) como precipitantes de alcanos ligeros. Posteriormente, se utilizaron varias técnicas analíticas, cada una siguiendo diferentes principios, para caracterizar estructuralmente los asfáltenos precipitados. El rendimiento de asfáltenos obtenido usando precipitante de n-pentano fue mayor que con el uso de n-heptano. La eliminación de asfáltenos afectó las fracciones de malteno n-C₅ y n-C₇ a temperaturas inferiores a 204 °C, como lo demuestran los datos obtenidos mediante la técnica de destilación simulada. La viscosidad del petróleo pesado está influenciada por el contenido y el comportamiento de los asfáltenos. Las muestras de petróleo pesado reconstituido se prepararon agregando diferentes cantidades de asfáltenos a los máltenos (petróleo pesado desasfaltado) y los efectos de asfáltenos fueron más pronunciados a la baja

temperatura de 25 ° C en comparación con aquellos a las temperaturas más altas. De acuerdo con el modelo de ley de potencia utilizado en este estudio, la fluidez del petróleo pesado de prueba exhibió un carácter pseudoplástico. Los resultados estructurales obtenidos de la espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) mostraron la presencia de los diferentes grupos funcionales en los asfáltenos precipitados. Por ejemplo, se confirmó la presencia de diferentes hidrocarburos (alifáticos, aromáticos y alicíclicos) en función de sus características en los espectros FTIR. Las resinas son dispersantes efectivos, y la eliminación de esta fracción del petróleo crudo perturba la naturaleza coloidal del petróleo pesado; eventualmente se producen floculación y precipitación de asfáltenos. La aparición de poros en las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó como un indicador del desprendimiento de resina. Con el uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ^1H y ^{13}C , se determinaron dos parámetros estructurales importantes de los asfáltenos. A saber, la aromaticidad (f_a) y el número promedio de átomos de carbono por cadena lateral de alquilo (n-carbón), donde f_a para los asfáltenos n-C₅ fue menor (0.39) que la obtenida con solvente n-C₇ (0.49). Además, los valores del parámetro n-carbón fueron 7.7 y 5.7 para los asfáltenos n-C₅ y n-C₇, respectivamente. El reconocimiento estructural de los constituyentes del petróleo es el prerrequisito de diferentes técnicas utilizables para la mejora de petróleo pesado [66].

D.R. Clutter, Leodinas Petrakis, R.L. Stenger Jr y R.K. Jensen, 1972 Realizaron un novedoso desarrollo en técnicas de caracterización composicional de fracciones de petróleo basadas en la espectrometría de resonancia magnética nuclear de carbono 13 y protón. Las técnicas desarrolladas tienen dos características muy atractivas: en primer lugar, proporcionan un valor directo y preciso de "aromaticidad" o carbono aromático como fracción del carbono total. En segundo lugar, proporcionan una serie de parámetros o índices de una "molécula promedio" basada completamente en el espectro de resonancia magnética nuclear, y por lo tanto ofrecen una excelente caracterización de fracciones de petróleo complejas y multicomponentes. Los tratamientos desarrollados previamente de los datos se vuelven a examinar y se describe un nuevo procedimiento mejorado que proporciona información de "huellas digitales". Está demostrado que los datos de RMN de alta calidad pueden usarse para calibrar la RMN ^1H y por

lo tanto, permiten obtener la información requerida del espectro ^1H . Se describen modificaciones relativamente económicas en un espectrómetro HA-COIL Varian convencional que nos permiten hacer CW ^{13}C RMN con desacoplamiento de ruido de protones en el modo de bloqueo interno, así como operar con un bloqueo de protones externo sin desacoplamiento. Las técnicas se ilustran en términos de algunas reservas de carga de la FCC, pero su aplicabilidad es más amplia y pueden extenderse a una gran variedad de fracciones de petróleo [67].

Vanessa Begon, Isabel Suelves, Carlos A. Islas, Marcos Millan, Christophe Dubau, M.-J. Lazaro, Robert V. Law, Alan A. Herod, Denis R. Dugwell y R. Kandiyoti, 2003 Examinaron las muestras de un extracto de carbón y sus productos hidrocraqueados mediante espectroscopía de RMN en estado de solución y en estado sólido para establecer si estos métodos podrían seguir el proceso de reacción que se espera que convierta los átomos de carbono cabeza de puente en átomos de carbono de hidrógeno sustituido. Los cambios también han sido seguidos por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), análisis elemental, titulación básica de OH y espectroscopía de fluorescencia UV. Los espectros de RMN en CDCl_3 indicaron que los productos contenían más átomos de carbono cabeza de puente que el extracto. Los espectros obtenidos usando un mejor disolvente, 1-metil-2-pirrolidinona (NMP), indicaron que el extracto contenía más átomos de carbono cabeza de puente que los productos. La medición básica de -OH indicó una rápida eliminación del grupo por hidrocraqueo; sin embargo, esta fue una corrección relativamente menor a la concentración global de carbono cuaternario. La evidencia de SEC y fluorescencia UV sugirió que las moléculas grandes que estaban indicadas para estar presentes en el extracto de carbón y los productos no dieron buenos espectros de RMN, porque los solventes no las disolvieron. Por lo tanto, los resultados de la RMN en estado de solución de tales líquidos de carbón deben considerarse solo resultados parciales y no abarcan toda la muestra. Los métodos de ^{13}C NMR en estado sólido mostraron que el disolvente del proceso no podía disolver los componentes más aromáticos del carbón, con una pérdida significativa de aromaticidad en la etapa de digestión. Los espectros de supresión no cuaternaria (NQS) del producto de microbombas indicaron la formación de grupos metilo por la formación de anillos de cinco miembros sustituidos con metilo a partir de tetralina. Los espectros ^1H en estado sólido

del extracto de carbón y los productos mostraron una disminución de hidrógeno aromático a alifático en la reacción, como se esperaba ^[68].

F. Trejo, J. Ancheyta, T.J. Morgan, A. A. Herod y R. Kandiyoti, 2007 Llevaron a cabo el hidrotratamiento del crudo Maya en diferentes condiciones de reacción en una planta piloto. Los asfáltenos se precipitaron de productos hidrotratados con n-heptano como disolvente en un sistema presurizado con calentamiento y agitación. Se han llevado a cabo estudios de caracterización estructural en asfáltenos del crudo maya. Las distribuciones de peso molecular se obtuvieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) usando tetrahidrofurano (THF) y 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) como solventes. Las técnicas sin fragmentación, como la espectrometría de masa con desorción láser (LDMS) y la espectrometría de masa con ionización / desorción asistida por matriz (MALDI-MS), también se utilizaron para determinar las distribuciones de peso molecular. Los parámetros de cristalitas de los asfáltenos se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX) después de que precipitaron. Los parámetros estructurales promedio se calcularon a partir de espectros de resonancia magnética nuclear (RMN). La influencia de las condiciones de reacción se estudia en términos de cambios estructurales en los asfáltenos ^[69].

Katrine Ellemann Nielsen, Jens Dittmer, Anders Malmendal y Niels Chr. Nielsen Demostraron que la combinación de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ¹H estándar y el análisis de datos multivariados puede emplearse para la extracción rápida y precisa de parámetros relacionados con las propiedades físicas y químicas de suspensiones complejas, como el HFO. Para 82 muestras de HFO de origen conocido, se obtuvieron buenos modelos de predicción para una gran cantidad de parámetros de caracterización, incluidos el índice de aromaticidad calculado, la densidad, los valores caloríficos brutos y netos, y el contenido de agua y azufre, así como el residuo de microcarbono ^[70].

3. Metodología Experimental.

La metodología que se siguió para la realización del trabajo experimental del presente proyecto se muestra a continuación.

3.1 Análisis SARA.

3.1.2 Fundamento teórico de la técnica.

El análisis SARA determina el contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos en el crudo, cortes pesados y residuos. Esta información es útil en el diseño y operación de una refinería.

La separación de estas cuatro clases de componentes es realizada en diferentes etapas, en la figura 3.1 se muestra un diagrama esquemático.

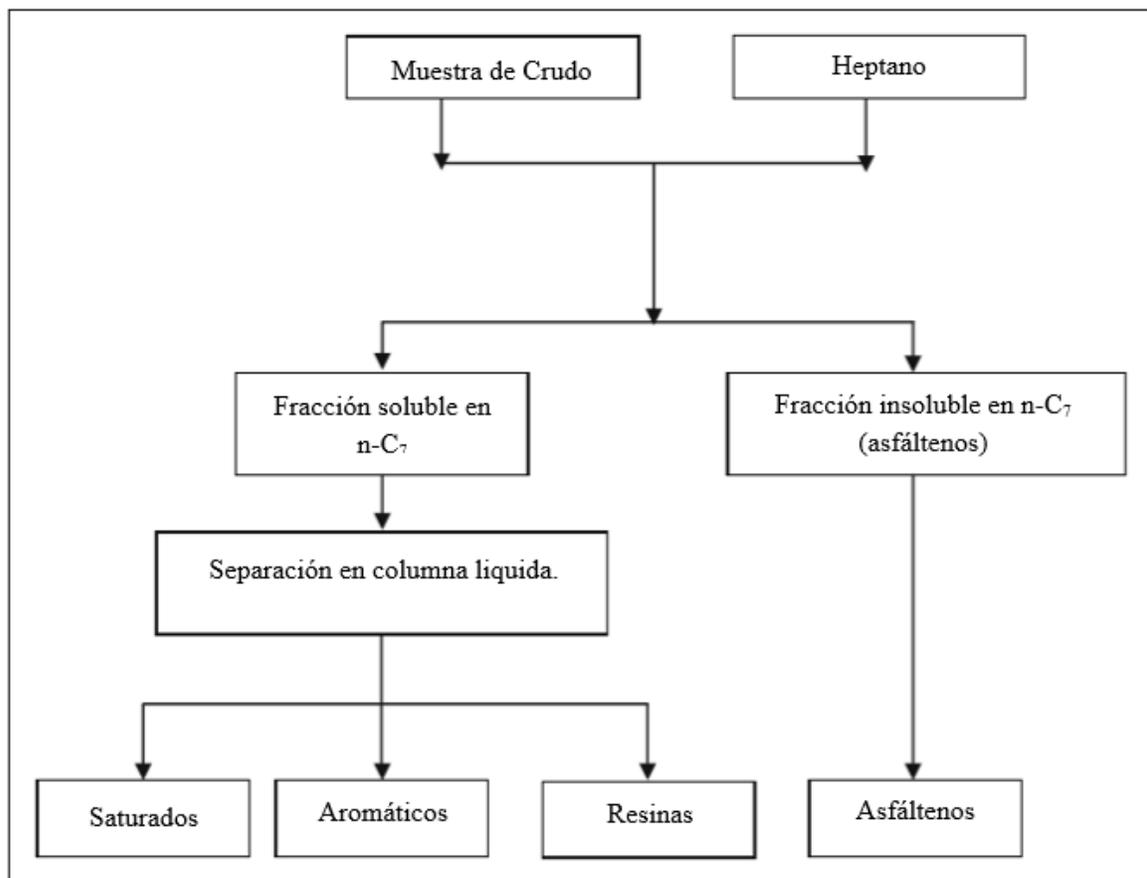


Figura 3.1 Esquema del análisis SARA ^[71].

La cromatografía líquida está precedida por una precipitación de los asfáltenos y después se aplica la cromatografía a los máltenos. La separación entre hidrocarburos saturados y aromáticos no plantea ningún problema, debido a su diferente carácter químico, al contrario de lo que ocurre entre hidrocarburos aromáticos y se distinguen más bien por su alto contenido en heteroelementos (lo que justifica las expresiones anglosajonas “polar compounds” o “N, S, O compounds” también utilizados para referirse a las resinas) ^[72].

3.1.1 Procedimiento de análisis.

El análisis SARA se llevó a cabo en base a la metodología expuesta en la norma ASTM D-2007-98, “Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method”.

La separación de las fracciones se realizó mediante el método de cromatografía en columna por eliminación previa de los asfáltenos. Las etapas en las que se llevó a cabo el fraccionamiento se describen a continuación.

- **Separación de asfáltenos.**

Para la separación de los asfáltenos se utilizó un equipo de extracción llamado Soxhlet, el cual se muestra en la figura 3.2 y como solvente n-heptano.

En un matraz balón de fondo plano se colocaron 4 g de crudo y 160 ml de n-heptano. El equipo Soxhlet se colocó sobre una parrilla eléctrica, la cual contiene un baño de aceite a 112°C. Al iniciar el reflujo se contabilizaron dos horas, una vez transcurridas las dos horas se dejó enfriar la muestra sin desmontar el equipo, debido a que pueden existir pérdidas de las fracciones restantes de petróleo.

Posteriormente se realizó un primer filtrado con un cartucho de celulosa de 30 mm de diámetro. Después el cartucho de celulosa se colocó en el equipo de extracción Soxhlet y nuevamente se inició el calentamiento a 112 °C, el cual fue de 1 hora después de haber iniciado el primer reflujo, al término se dejó enfriar.



Figura 3.2 Equipo de extracción Soxhlet usado para la extracción de asfáltenos.

El contenido de esta segunda extracción se filtró 2 veces usando el cartucho de celulosa que se utilizó con anterioridad. Los máltenos contenidos en el matraz se reservaron para la separación de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas (S.A.R.). El cartucho de celulosa se colocó nuevamente en el equipo de extracción Soxhlet usando como solvente 130 ml de tolueno. Se aplicó calor durante 1 hora después de haber comenzado el primer reflujo con una temperatura en el aceite de 130 °C, una vez transcurrido este tiempo se dejó enfriar. El contenido del matraz de balón de fondo plano se vertió en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se montó el sistema para la destilación del tolueno (véase figura 3.3), esta destilación se debe hacer con flujo de un gas inerte (preferentemente nitrógeno) a 400 mm de Hg para evitar la oxidación de los asfáltenos.

El cartucho de celulosa fue reservado para su secado a condiciones ambientales y posteriormente pesado para la cuantificación de los asfáltenos retenidos en el cartucho. Los asfáltenos contenidos en el matraz Erlenmeyer se secaron en una estufa de vacío a una temperatura de 100°C durante una semana. Al transcurrir este tiempo, los asfáltenos son retirados y pesados

para su cuantificación por diferencia de peso entre el matraz Erlenmeyer limpio y con la fracción de asfáltenos.



Figura 3.3 Sistema para la destilación del tolueno.

- **Activación de atapulguita.**

La atapulguita forma parte del empacado de la columna cromatográfica para la separación de las fracciones restantes de los grupos de saturados, aromáticos y resinas (S.A.R.). Para la activación de la atapulguita se pesaron 80 g de atapulguita y se introdujeron dentro de un tubo de cuarzo, colocando lana de vidrio en ambos extremos. El tubo de cuarzo se colocó dentro de un horno eléctrico Thermolyne 79400 hasta alcanzar una temperatura de 840 °C durante 30 minutos con un flujo de aire extra seco.

- **Activación de sílica gel.**

Se pesaron 70 gramos de sílica-gel para cromatografía en columna los cuales se depositaron dentro de un tubo de cuarzo colocando lana de vidrio en ambos extremos. El tubo de cuarzo se colocó dentro de un horno eléctrico Thermolyne, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 265 °C durante 16 horas.

Las condiciones del horno para la activación de la atapulguita y sílica gel, se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Programación del horno en la activación de la atapulguita y sílica gel.

Parámetro	Atapulguita	Sílica gel
Set Point	30	30
°C/min	5	10
Temperatura Máxima (°C)	840	265
Tiempo de calcinado (min)	30	960
°C/min	5	10
Alarma	840	265

- **Empaque de columna cromatográfica.**

Se colocó un tapón de lana de vidrio en el extremo inferior una columna de 4.4 cm de diámetro y 1 m de largo y una reducción con un diámetro de 1 cm y 4 cm de largo (véase figura 3.4).

Se pesaron 50 g de sílica gel activada y 60 gramos de atapulguita activada, ambas se humedecieron por separado con 300 ml de n-heptano hasta lograr una pasta homogénea.

La atapulguita humedecida fue vertida en el interior de la columna cromatográfica, poco a poco, sometiénola a vibración. Durante este proceso, se fue colocando una marca en la columna conforme la altura del soporte disminuía. La vibración se suspendió al no haber cambio en la altura. Este proceso impidió en gran medida la formación de grietas.

La sílica gel se añadió al quedar aproximadamente 6 cm de n-heptano, esto sirvió de amortiguamiento evitando la formación de grietas en la atapulguita ya colocada. Se repito el proceso de empaqueo descrito para la atapulguita.

Una vez que el empaqueo concluyo, se dejó reposar la columna en un soporte hasta que todo el n-heptano excedente fue colectado.

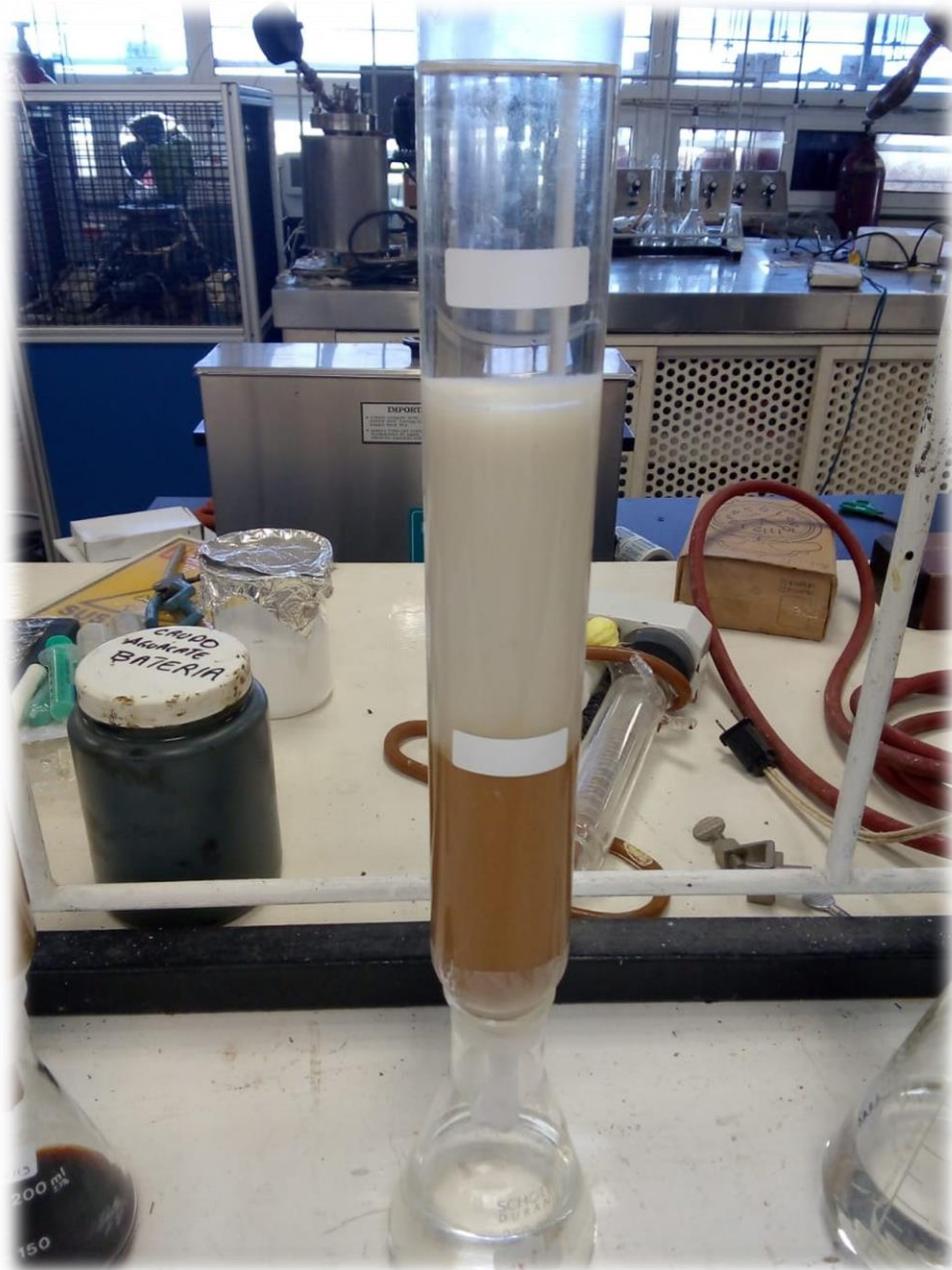


Figura 3.4 Columna para cromatografía.

3.1.5 Destilación de máltenos.

El residuo obtenido después de haber finalizado el segundo ciclo de los lavados en el equipo de extracción soxhlet es la fracción de los máltenos, compuesta por las fracciones de saturados, aromáticos y resinas. Debido a que esta fracción contienen un exceso de n-heptano es

conveniente separar este exceso de los máltenos, por lo que se utilizó un sistema de destilación para este propósito (véase figura 3.5).



Figura 3.5 Sistema para la destilación de n-heptano..

3.1.6 Separación de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas.

Para la cuantificación de las fracciones restantes se midió el volumen resultante de la destilación de máltenos, y se tomó una alícuota de 25 ml la cual fue vertida en la columna cromatográfica.

Posteriormente se vertieron los eluyentes de acuerdo a la tabla 3.2. Finalmente, las soluciones eluyentes se sometieron a evaporación en una estufa eléctrica de vacío a una temperatura de 100 °C, durante una semana.

En la figura 3.6 se observan tres columnas cromatográficas. La segunda corresponde a una columna recién empacada, donde la sílica y atapulguita se encuentran en la zona superior e inferior respectivamente. El resto de las columnas corresponden a etapas más avanzadas del análisis, donde ya se han colectado las fracciones ARA de la alícuota de máltenos previamente colocada.



Figura 3.6 Columnas cromatográficas.

Tabla 3.2 Eluyentes usados para la separación de fracciones de saturados aromáticos y resinas.

Eluyente	Compuestos	Composición de la mezcla (% volumen)	Volumen del eluyente gastado (ml)	Fracción a separar del crudo a analizar
1	n-heptano	100	150	Saturados
2	n-heptano ciclohexano	50 50	200	Saturados
3	n-heptano ciclohexano tolueno	47.50 47.50 5	200	Aromáticos
4	n-heptano ciclohexano tolueno	35 35 30	300	Aromáticos
5	n-heptano ciclohexano tolueno	7.50 7.50 85	400	Aromáticos
6	Metanol Tolueno	50 50	200	Resinas

3.2 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

3.2.1 Fundamento de la técnica.

La espectroscopia RMN es una técnica utilizada para analizar la estructura de muchas moléculas químicas, principalmente compuestos orgánicos. Un compuesto típico estaría formado por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno.

La forma más simple de un experimento de RMN consta de 3 etapas:

1. Colocar la muestra en un campo magnético estático.
2. Excitar los núcleos de la muestra con un pulso de radiofrecuencia.
3. Medir la frecuencia de las señales emitidas por la muestra.

A partir de las frecuencias emitidas, los analistas pueden deducir información acerca de los enlaces y la disposición de los átomos en la muestra.

Los núcleos activos en RMN de la muestra resuenan a diferentes frecuencias llamadas “frecuencias de resonancia”. Estas son las frecuencias emitidas por los núcleos cuando son excitados por el pulso de radiofrecuencia entrante.

1. Tipo de núcleo.

Cada isótopo tiene una combinación particular de protones y neutrones en su núcleo. La estructura nuclear determina, en gran parte, el valor de la frecuencia de resonancia. Así cada isótopo muestra una “frecuencia de resonancia básica”.

El núcleo de ^{13}C tendrá una frecuencia de resonancia básica diferente en comparación con la del núcleo ^1H etc.

En la tabla 1.3 se observa la gran variación entre las frecuencias de resonancia básicas de los distintos isotopos.

Tabla 3.3 Datos para distintos isótopos ^[73].

Núcleo	Activo en RMN	Frecuencia de resonancia básica (aprox.) [MHz]	Abundancia natural [%]
^1H	si	500	99.98
^2H	si	77	0.015
^3H	si	533	tracce
^{12}C	no	---	98.89
^{13}C	si	126	1.11
^{35}Cl	si	49	75,77
^{37}Cl	si	41	24.23

2. Entorno atómico local.

A la frecuencia de resonancia básica se le suma el efecto provocado por el entorno atómico local en el que el isótopo está situado. El valor exacto de la frecuencia de resonancia de un núcleo de ^1H en un compuesto determinado dependerá de los átomos a los que este enlazado y de los que

este rodeado. El núcleo está rodeado de electrones que se pueden representar como cargas eléctricas en movimiento con campos magnéticos asociados. Estos electrones actúan como fuente de apantallamiento magnético para los núcleos.

La magnitud de apantallamiento dependerá del entorno atómico local exacto y la magnitud de las variaciones del campo local normal (que darán como resultado una variación de frecuencia emitida) dependerán del isótopo y de la intensidad del campo magnético en el que se sitúa la muestra.

Las señales de RMN habitualmente se representan en forma de espectros y se analizan en relación a dos características, frecuencia e intensidad. Convencionalmente en RMN la frecuencia se representa en el eje horizontal, y aumenta hacia la izquierda^[73].

- **Adquisición de un espectro RMN.**

Como el efecto RMN no se observa en la ausencia de un campo magnético aplicado, un imán es un componente esencial de cualquier espectrómetro RMN. Los imanes para RMN, deben ser permanentes, electroimanes, o en instrumentos modernos basados en solenoides superconductores enfriados por helio líquidos. Todos los imanes usados para la espectroscopia RMN comparten las siguientes características.

1. El campo magnético debe ser fuerte, esto es debido al hecho de que la sensibilidad del experimento RMN incrementa conforme la fuerza del imán incrementa, pero más importante esto asegura una dispersión adecuada de señales, en el caso de ^1H RMN también es importante la simplificación del espectro.
2. El campo magnético debe ser extremadamente homogéneo, de esta manera todas las porciones de la muestra experimentan el mismo campo magnético. Cualquier falta de homogeneidad del campo magnético resulta en una ampliación y distorsión de bandas espectrales. Para la determinación de la estructura de componentes orgánicos, se desea el más alto grado de homogeneidad de campo magnético alcanzable, debido a que importante información puede ser perdida, si el ancho de las líneas espectrales excede cerca de 0.2 Hz.

3. El campo magnético debe ser muy estable, para que no se desvíe durante la adquisición del espectro, la cual puede tomar desde varios segundos hasta varias horas.

- **Cambio químico en espectroscopia ^1H RMN.**

El uso real de la espectroscopia RMN en química está basado en un fenómeno secundario, el cambio químico y acoplamiento spin-spin y, en menor medida, en efectos relacionados a la escala de tiempo del experimento RMN. Ambos el cambio químico y el acoplamiento spin-spin reflejan el ambiente químico de los spines nucleares, cuyos giros son observados en el experimento RMN y pueden ser considerados como efectos químicos en espectroscopia RMN.

Un espectro ^1H RMN es un gráfico de frecuencia de resonancia (cambio químico o salto químico) contra la intensidad de absorción R_f por la muestra. El espectro es usualmente calibrado en unidades adimensionales llamadas “partes por millón (ppm)”, aunque la escala horizontal es una escala de frecuencia, las unidades son convertidas en ppm, de esta manera la escala tiene los mismos números sin importar la fuerza del campo magnético en el cual la medición es realizada. La escala en ppm, se denomina como escala δ , usualmente referenciada a la resonancia de alguna sustancia estándar cuya frecuencia es elegida como 0.0 ppm. La diferencia de frecuencia, entre la resonancia de un núcleo y la resonancia de un componente de referencia, se conoce como cambio químico.

El tetrametilsilano (CH_3)₄ Si (TMS) es el componente de referencia usualmente escogido para ambos núcleos (^1H & ^{13}C RMN) y es normalmente añadido directamente a la solución de la sustancia a ser examinada. El tetrametilsilano tiene las siguientes ventajas como componente de referencia.

- ✓ Es un líquido relativamente inerte de bajo punto de ebullición (p.e. 26.5 °C) el cual puede ser fácilmente removido después de usarse.
- ✓ Da un pico simple en ambos núcleos (^1H & ^{13}C RMN), debido a que el componente tiene solamente un tipo de hidrógeno y un tipo de carbón.
- ✓ El ambiente químico de los núcleos ^1H & ^{13}C RMN en TMS, es inusual debido a la presencia de silicio y por lo tanto la señal de TMS ocurre fuera del rango normal

observado para componentes, así que es improbable que la señal de referencia se sobreponga a la señal de la sustancia examinada.

- ✓ El campo químico del TMS no es sustancialmente afectado por aglomeración (formación de redes) o efectos del solvente, debido a que la molécula no contiene ningún grupo polar.

Para la mayoría de los componentes orgánicos, el rango del cambio químico para ^1H cubre aproximadamente el rango de 0-10 ppm (TMS). Por convención, la escala δ corre (de derecha a izquierda (con el incremento de valores) para ^1H).

Cada núcleo ^1H con diferente ambiente químico tiene un apantallamiento ligeramente diferente y por lo tanto un cambio químico diferente en el espectro ^1H RMN.

El cambio químico de un núcleo refleja la estructura molecular y puede por lo tanto ser usado para obtener información estructural. Los efectos de apantallamiento disminuyen con la distancia, sin embargo, son indicadores cualitativamente útiles de que grupos están cerca y también de su relación geométrica en la estructura tridimensional de la molécula.

- **Solventes para espectroscopia RMN.**

Los espectros RMN se obtienen casi siempre en solución. Los solventes a escoger, cumplen las siguientes características.

1. Tener un adecuado poder de disolución.
2. No estar asociado fuertemente con moléculas de soluto, ya que es probable que esto produzca efectos apreciables en los desplazamientos químicos. Este requerimiento debe ser algunas veces sacrificado para alcanzar una adecuada solubilidad.
3. Debe estar esencialmente libre de interferencia de señales. Por lo tanto para ^1H RMN, los mejores solventes están libres de protones.
4. Contener preferentemente deuterio (^2H). El deuterio es un isótopo de hidrógeno, el cual es relativamente fácil de obtener e incorporar en solventes comunes en lugar del hidrógeno, con insignificantes cambios en las propiedades del solvente, casi todos los instrumentos

RMN usan deuterio como una señal conveniente de “bloqueo” para estabilizar el campo magnético del RMN.

El solvente orgánico más comúnmente utilizado es el cloroformo deuterado (CDCl_3), el cual es un excelente solvente y solamente está asociado débilmente en su mayoría con sustratos orgánicos. El CDCl_3 no contiene protones y tiene un átomo de deuterio. Para componentes iónicos o hidrofílicos, el solvente más común es el agua deuterada, D_2O [74].

3.2.2 Análisis RMN.

Los análisis NRM se realizaron en un equipo de resonancia magnética nuclear Bruker Avance III HD 400 MHz, a las condiciones citadas en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones para el análisis RMN.

Técnica	Condiciones
^1H NMR	Frecuencia: 400 MHz Scans: 256 Tiempo de retraso (D1): 0s Muestra: Crudo Buena Vista antes y después de reacción. Solvente: CDCl_3 deuterado Concentración muestra/solvente: 64mg en 0.8 ml.
^{13}C NMR	Frecuencia 400 MHz Scans: 10,000 Tiempo de retraso (D1): 90s Muestra: Crudo Buena Vista antes y después de reacción. Solvente: CDCl_3 deuterado Agente de relajación: $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ Concentración muestra/solvente: 64mg en 0.8 ml. Concentración agente de relajación/solvente: 0.05M

El análisis involucró las siguientes etapas.

- **Preparación de las muestras.**

Se comenzó pesando 64 mg de muestra del crudo a analizar, posteriormente se adicionaron 0.8 ml de solvente (cloroformo deuterado) en el vial que contenía la muestra, agitando hasta disolver, esta disolución se vació a un tubo de 5 mm de diámetro. Finalmente se selló el tubo con una película de teflón (tapón) y se colocó en el spinning del equipo RMN.

Para el análisis de ^{13}C NMR se utilizó de acetilacetato de cromo III (agente de relajación) en cloroformo deuterado (solvente) a una concentración de 0.05 M de concentración.

- **Adquisición y procesamiento de espectros.**

El procedimiento inició retirando la tapa del equipo, a continuación, en el programa se selecciono Acquire - Sample- Eject sample manually y se inspeccionó la corriente de aire en el equipo (debe escucharse). Al cumplirse esta condición, se introdujo el tubo de RMN en el spinner y posteriormente en el calibrador de profundidad. Una vez verificados los límites de altura de la muestra, se retiró el tubo del calibrador y se colocó la muestra en el equipo.

En el programa, se seleccionó Acquire - Sample- Insert sample manually, cuando la muestra entro en el equipo se colocó la tapa nuevamente. El procedimiento culmino seleccionando una serie de comandos en el ordenador. Entre paréntesis se colocaron los mensajes que deben aparecer para poder continuar con el comando siguiente. El primero fue Acquire –Lock-Chloroform-Ok (Lock: done), después Acquire –Tune (adma: finish), seguido de Acquire –Shim (top shim: completed successfully), continuando con Gain (finish). Finalmente, se corrió el análisis con la opción zg y se realizó la integración e interpretación del espectro obtenido.

- **Determinación de las ecuaciones de predicción para la composición ARA.**

Se realizó una regresión lineal mediante el uso de Excel, donde se graficaron las fracciones ARA contra los factores de aromaticidad de ^1H y ^{13}C RMN (F_{HA} y F_{CA} respectivamente). Los factores de aromaticidad se calculan mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2 ^[54].

$$F_{\text{HA}} = \frac{H_{\text{ar}}}{H_{\text{ar}} + H_{\text{al}}} \quad [\text{ec. 3.1}]$$

$$F_{CA} = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} \text{ [ec. 3.2]}$$

Donde,

F_{HA} = Factor de aromaticidad de 1H RMN.

F_{CA} = Factor de aromaticidad de ^{13}C RMN.

H_{al} = Hidrógeno alifático total.

H_{ar} = Hidrógeno aromático total.

C_{al} = Carbono alifático total.

C_{ar} = Carbono aromático total.

3.3 Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas.

3.3.1 Fundamento de la técnica.

La cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) es una combinación sinérgica de dos poderosas técnicas analíticas. La cromatografía de gases separa los componentes de una mezcla en tiempo, y el espectrómetro de masas brinda información que ayuda a la identificación estructural de cada componente. El cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas, se describen a continuación.

- **Cromatógrafo de gases.**

El cromatógrafo de gases fue introducido por James y Martin en 1952. Este instrumento provee una separación en tiempo de los componentes en una mezcla. El principio de operación básico de un cromatógrafo de gases involucra la volatilización de la muestra en un puerto caliente de entrada (inyector), la separación de los componentes de la mezcla en una columna especialmente

preparada y la detección de cada componente mediante un detector. Una importante característica del cromatógrafo de gases es el uso de un gas de arrastre, tal como hidrógeno o helio, para transferir la muestra desde el inyector, pasando por la columna, al detector. La columna o empacamiento de la columna contiene un recubrimiento de una fase estacionaria. La separación de los componentes es determinada por la distribución de cada componente entre el gas de arrastre (fase móvil) y la fase estacionaria. Un componente que pasa poco tiempo en la fase estacionaria va a eluir rápidamente. Solamente aquellos materiales que pueden ser vaporizados sin descomposición son adecuados para el análisis GC. Por lo tanto, las características principales de los cromatogramas de gases son los sistemas que calientan el inyector, el detector y las líneas de transferencia y permiten el control programado de la temperatura de la columna ^[75].

- **Espectrómetro de masas.**

La espectrometría de masas (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Recientemente, esta técnica se utiliza no sólo en investigación, sino también en análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc. Sus principales cualidades son las siguientes.

1. Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula. - Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.
2. Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb y en casos específicos se puede llegar hasta ppt e incluso ppq.
3. Universal y específica.
4. Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
5. Suministra información isotópica.
6. Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El espectro de masas puede almacenarse en la memoria del ordenador para compararse con los espectros de una colección de espectros (o librería) y proceder a su identificación o puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula que le dio origen, etc. ^[76].

3.3.2 Análisis de CG-MS.

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas Clarus 600 S con Muestreador Espacio de Cabeza Turbomatrix.

Se llevaron a cabo 2 análisis por muestra de crudo, tomando como base las condiciones de análisis citadas en la norma NMX-AA-141-SCFI-2007. A continuación, se muestran las condiciones de operación de cada equipo,

1. Turbomatrix Head-Space.

- Temperatura del horno: 200 °C.
- Tiempo de calentamiento de la muestra: 0.1 min.
- Temperatura de jeringa: 210 °C.
- Tiempo de presurización del vial: 0.2 min.
- Temperatura de la línea de transferencia: 210 °C.

- Temperatura de inyección: 0.2 min.
- Presión de He: 23 psi.
- Ciclo CG: 27 min.

2. Cromatógrafo de gases.

- Temperatura del puerto de inyección: 220 °C.
- Programa del flujo del gas de arrastre: 0.8 ml/min.
- Fractura (n:1): 180:1.
- Programa de calentamiento del horno: 40 °C (1 min), ↑ 8 °C/min, 220 °C (1 min).
- Tiempo de análisis: 24 min.
- Interface directa con división: Columna 4: DB-624 (6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano) de 60m x 0,32mm D.I., 1.8 µm de espesor de película o equivalente.
- Inyección directa Columna 2:DB -624 (6% cianopropilfenil / 94% dimetil polisiloxano) de 75m x 0,53mm D.I., 3 µm de espesor de película o equivalente.

3. Espectrómetro de masas.

- Retraso de disolvente: 0 min.
- Scan (intervalo m/z): 30-350.
- Scan time/Inter-scan-delay: 0.2/0.1 min.
- Temperatura de la línea de transferencia: 220 °C.
- Temperatura de la fuente: 220 °C.
- Programa del flujo del gas de arrastre: 0.8 ml/min.

3.4 Medición de gravedad API y densidad relativa.

3.4.1 Fundamento teórico de la medición.

Los densímetros digitales utilizan la tecnología de tubo de oscilación para medir con suma precisión y en poco tiempo la densidad de una muestra.

Además, los densímetros digitales de sobremesa emplean un termostato Peltier integrado para controlar la temperatura de la muestra con una precisión de hasta 0,05 °C en un intervalo de 0 a 91 °C. La medición se inicia pulsando una tecla; al poco tiempo, el resultado aparece en pantalla, tras lo cual se puede imprimir, enviar a un ordenador o exportar a LIMS ^[77].

3.4.2 Procedimiento de medición.

La medición se realizó acorde la norma ASTM D1298 - 12b (2017) “Método de prueba estándar para determinar la densidad, la densidad relativa o la gravedad API del petróleo crudo y los productos líquidos derivados del petróleo mediante el método de densímetro”.

La temperatura para todos los análisis fue de 60°C, debido a que el crudo a analizar fluye correctamente dentro del equipo a esta temperatura. El procedimiento comenzó seleccionando en la pantalla principal calibración y ajustes, seguido de verificación – iniciar verificación. Posteriormente, se seleccionó bomba de aire encendida, esta se apagó automáticamente después de 10 minutos. Al alcanzarse la temperatura de análisis se introdujo la muestra de crudo al equipo. Por último, se presionó iniciar y se registraron los resultados obtenidos.

4. Resultados y Discusión.

4.1 Análisis SARA y gravedad API.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis SARA y gravedad API. En promedio el porcentaje de resinas y asfáltenos disminuye de arriba hacia abajo, caso contrario para la cantidad de saturados y aromáticos, la cual incrementa en el mismo sentido.

La reducción del porcentaje de resinas y asfáltenos explica el aumento en la gravedad API del crudo resultante de la reacción de hidrotreamiento con los nanocatalizadores de NiFeMo a las relaciones molares 2:1:1, 1:0.5:1 & 1:1:0.5.

Tabla 4.1 Composición SARA para el crudo Buena Vista antes y después de reacción.

	°API	%Saturados	%Aromáticos	%Resinas	%Asfáltenos
1) Sin reaccionar	10.20	22.96	15.51	35.58	26.34
2) NiFeMo 2:1:1	17.415	27.45	20.08	33.99	18.48
3) NiFeMo 1:0.5:1	17.842	28.26	20.97	33.86	16.91
4) NiFeMo 1:1:0.5	17.951	27.97	20.74	33.96	17.33

El crudo reaccionado con el nanocatalizador NiFeMo 1:0.5:1 presentó el menor porcentaje de asfáltenos (16.91%), sin embargo, el crudo reaccionado con el nanocatalizador 1:1:0.5 tiene el valor más alto de gravedad API (17.951). Se esperaría que a este último valor correspondiera la mayor reducción de asfáltenos, no obstante, una explicación a que no exista esta coincidencia, se atribuye al porcentaje de error de $\pm 5\%$ de la técnica SARA (ASTM D-2007-98, “Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method”).

4.2 RMN ^1H & ^{13}C .

Con el objetivo de obtener la concentración de hidrógeno y carbono aromático – alifático, se llevaron a cabo análisis RMN protón y carbono para el crudo antes y después de la reacción de hidroprocesamiento. La señal que aparece a 0 ppm en todos los espectros corresponde al TMS.

Los espectros RMN protón tuvieron un tiempo de adquisición de 22 minutos y la integración de las zonas aromática y alifática comprendió la región de 6 - 9 ppm y de 0.5 – 5 ppm respectivamente. En la figura 4.1 se muestran los espectros y zonas de integración; para una mejor apreciación, en la figura 4.2 los espectros se desfazaron de la línea base.

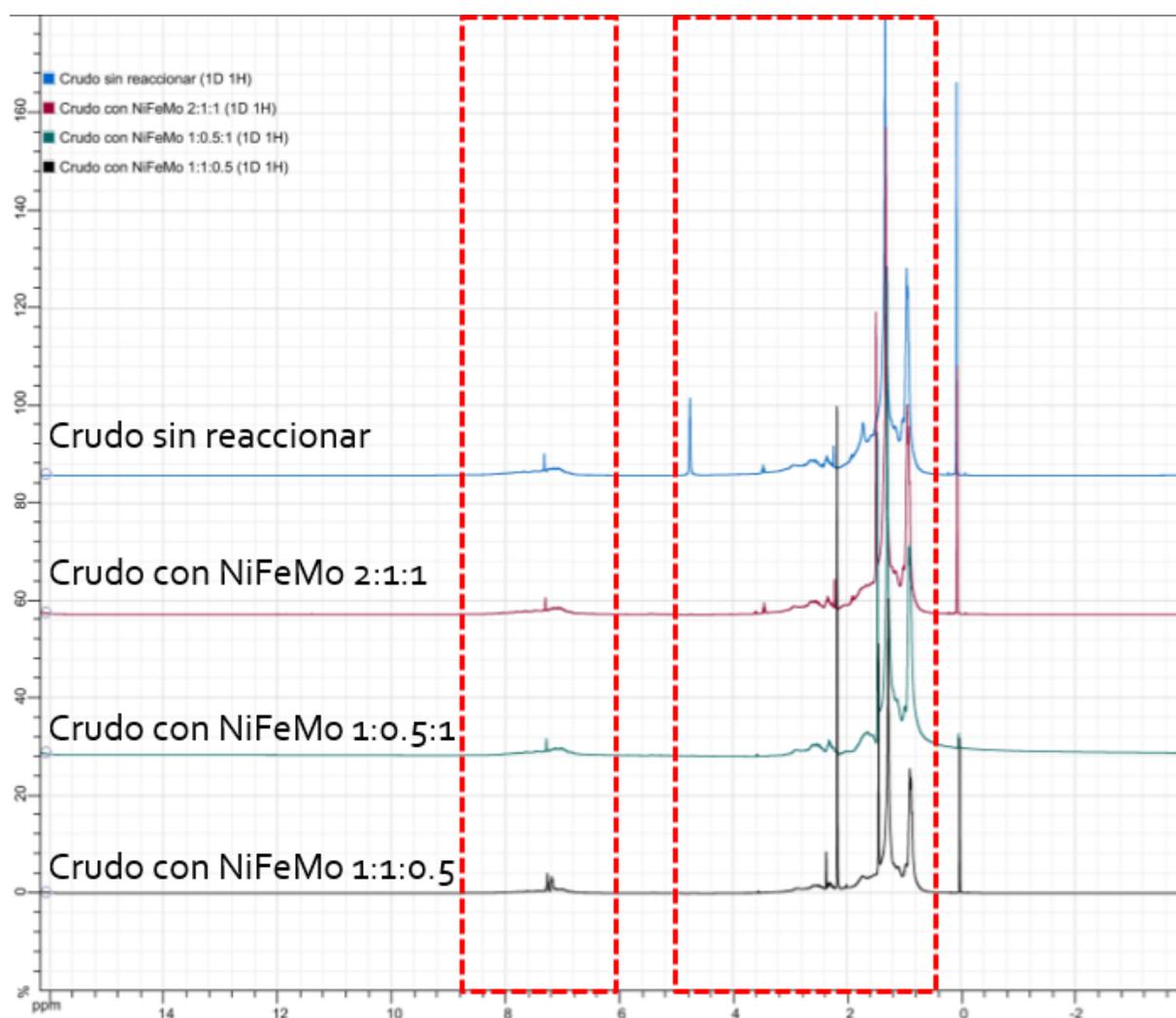


Figura 4.1 Análisis RMN ^1H .

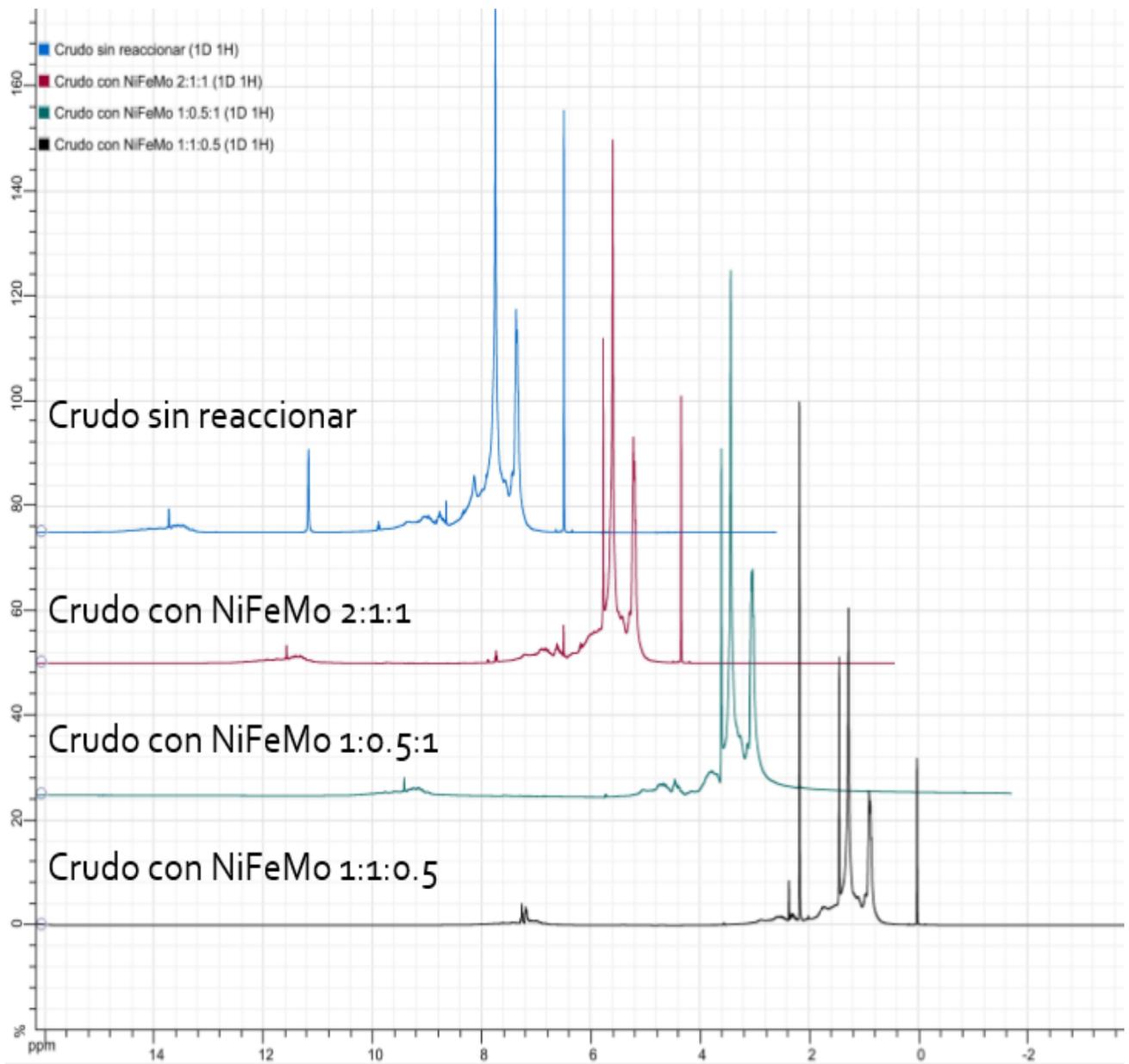


Figura 4.2 Análisis RMN ^1H (desfasado).

El método C13GD permite incrementar el tiempo de relajación de los núcleos mejorando resolución de los espectros RMN carbono; principal motivo por el cual incrementa su tiempo de adquisición a un número de scans y tiempo de relajación dado.

En consecuencia, para los análisis RMN ^{13}C se estimó un tiempo de adquisición de 10 días y 14 horas. No obstante, solo el espectro del crudo reaccionado con NiFeMo 1:0.5:1 cumplió el

tiempo de adquisición estimado, el resto se obtuvieron en 5 días de análisis, debido a cortes repentinos de energía eléctrica; a pesar de este hecho se logró obtener la zona aromática y alifática en cada uno de los espectros. Llevándose a cabo la integración en los rangos 10 - 60 ppm (zona alifática) y 110 – 160 ppm (zona aromática). En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran los espectros.

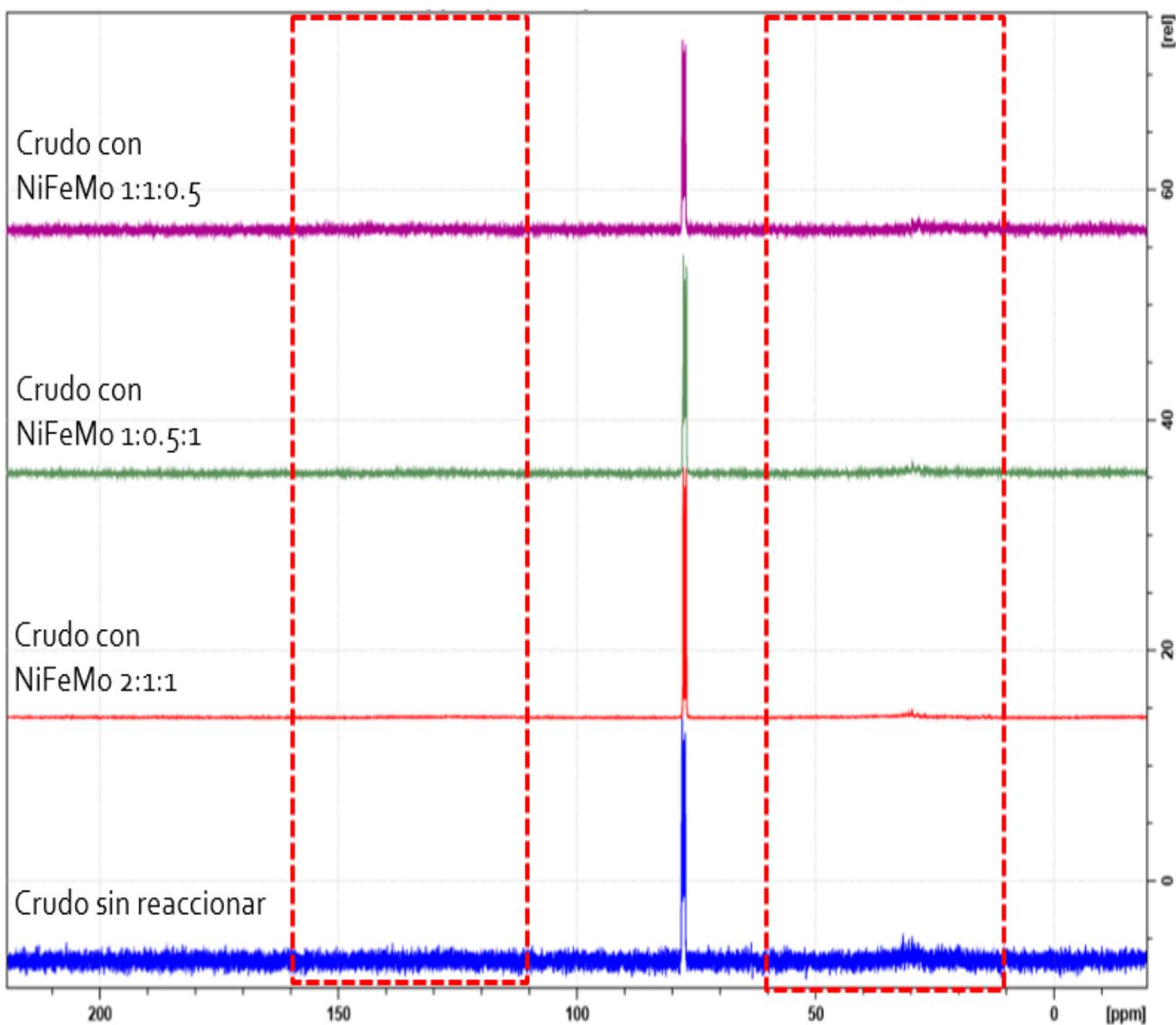


Figura 4.3 Análisis RMN ^{13}C , C13GD.

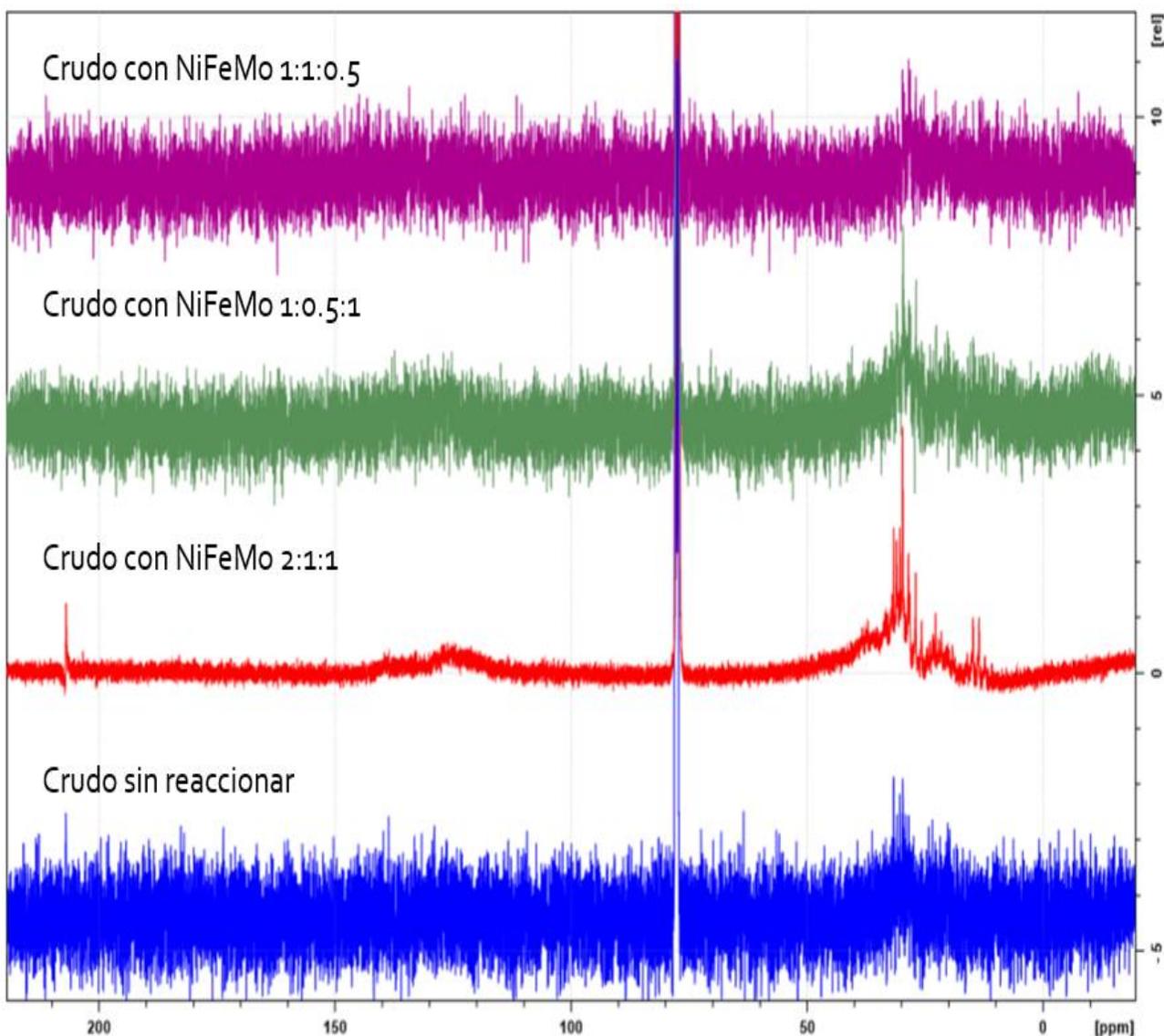


Figura 4.4 Análisis RMN ^{13}C , C13GD (ampliación).

De los análisis RMN ^1H y RMN ^{13}C , se obtuvieron los factores de aromaticidad de hidrógeno y carbono (FHA, FCA) haciendo uso de las ecuaciones 3.1 y 3.2. Estos factores se graficaron contra la composición ARA (Aromáticos, Resinas & Asfáltenos) del análisis SARA; se omitió la fracción de saturados, debido a que no contiene estructuras aromáticas. En la tabla 4.2 se muestran los factores aromáticos y en las figuras 4.5 y 4.6 las gráficas correspondientes.

La tendencia de los factores aromáticos en promedio es directamente proporcional al porcentaje de aromáticos e inversamente proporcional al contenido de resinas y asfáltenos. Esto se atribuye

al hidrocrqueo, el cual es un proceso de hidrogenación catalítica donde los componentes de alto peso molecular contenidos en las fracciones pesadas (resinas y asfáltenos) son convertidos e hidrogenados en productos de menor peso molecular, tales como los compuestos aromáticos y alifáticos.

Las cinco reacciones principales que ocurren en este proceso son: hidrocrqueo de alcanos, hidrodesalquilación, ruptura de anillo, hidroisomerización e hidrocrqueo de anillos poliaromáticos, esta última genera parafinas y aromáticos simultáneamente [78].

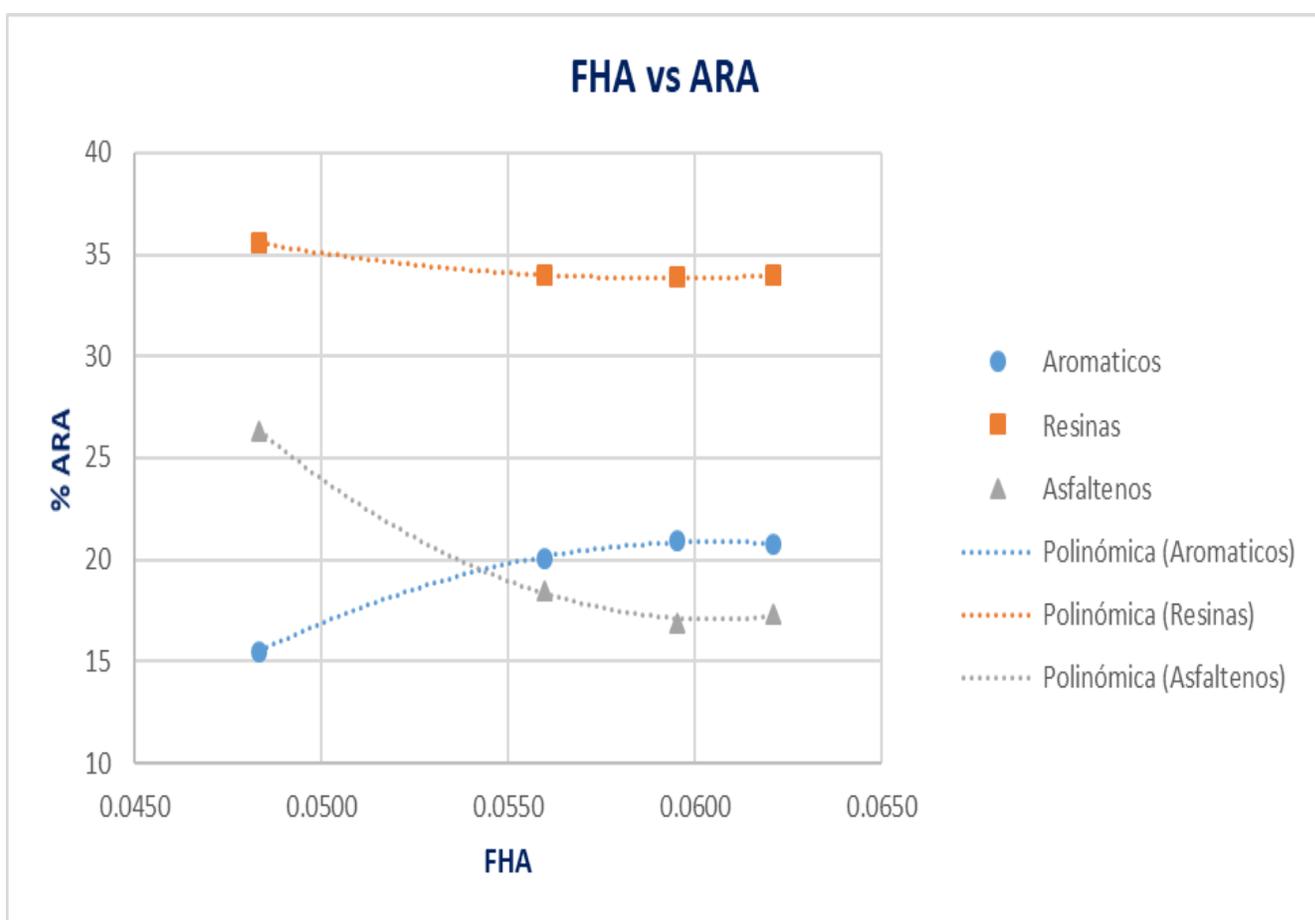


Figura 4.5 Factor aromático de hidrógeno (FHA) vs ARA.

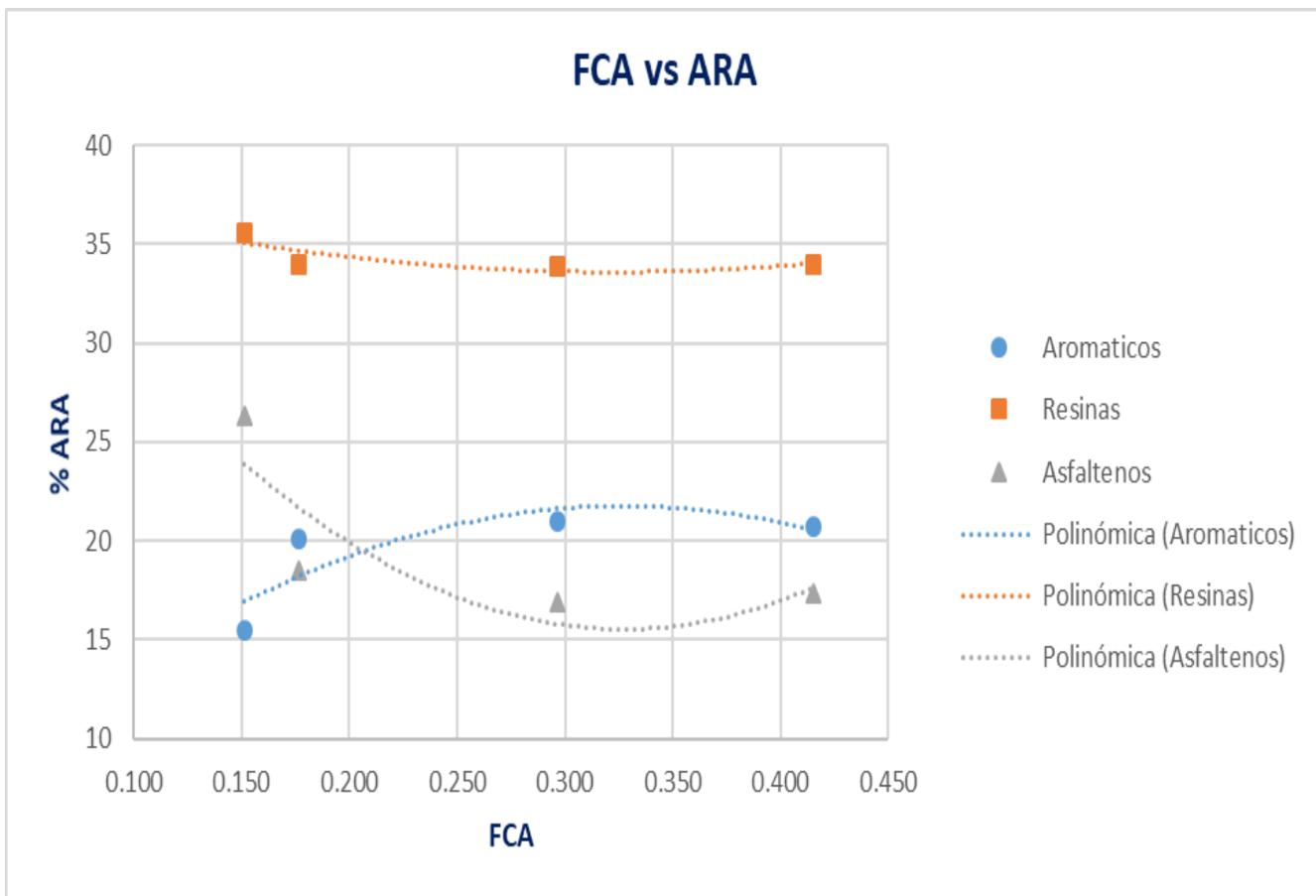


Figura 4.6 Factor de carbono aromático (FCA) vs ARA.

Tabla 4.2 Factores de H^1 (FHA) y C^{13} (FCA) RMN.

	Hal	Har	F _{HA}	Cal	Car	F _{CA}
1) Sin reaccionar	1	0.0508	0.0483	1	0.1785	0.151
2) NiFeMo 2:1:1	1	0.0593	0.0560	1	0.2142	0.176
3) NiFeMo 1:0.5:1	1	0.0633	0.0595	1	0.4218	0.297
4) NiFeMo 1:1:0.5	1	0.0662	0.0621	1	0.7093	0.415

Donde:

Hal = hidrógeno alifático

Har = hidrógeno aromático

Cal = Carbono alifático

Car = Carbono aromático

F_{HA} = Factor de hidrógeno aromático

F_{CA} = Factor de carbono aromático

Haciendo uso de software Minitab, se realizó la regresión polinomial para la composición ARA contra los factores FHA y FCA. Las ecuaciones obtenidas fueron de segundo orden y se enlistan a continuación.

- Análisis RMN ¹H

$$\% \text{ Aromáticos} = -113.5 + 4445 \text{ FHA} - 36762 \text{ FHA}^2 \text{ [ec. 4.1]}$$

$$\% \text{ Resinas} = 85.26 - 1737 \text{ FHA} + 14669 \text{ FHA}^2 \text{ [ec. 4.2]}$$

$$\% \text{ Asfáltenos} = 247.5 - 7620 \text{ FHA} + 62981 \text{ FHA}^2 \text{ [ec. 4.3]}$$

- Análisis RMN ¹³C

$$\% \text{ Aromáticos} = 4.95 + 102.8 \text{ FCA} - 157.1 \text{ FCA}^2 \text{ [ec. 4.4]}$$

$$\% \text{ Resinas} = 38.85 - 32.61 \text{ FCA} + 50.61 \text{ FCA}^2 \text{ [ec. 4.5]}$$

$$\% \text{ Asfáltenos} = 44.61 - 177.8 \text{ FCA} + 271.8 \text{ FCA}^2 \text{ [ec. 4.6]}$$

En Minitab se utilizan las sumas ajustadas de cuadrados para calcular el valor p de un término, así mismo las sumas de los cuadrados para calcular el estadístico de R². Generalmente, se interpretan los valores p y el estadístico de R² en lugar de las sumas de los cuadrados ^[79].

En el caso de las ecuaciones de predicción en base al factor de aromaticidad de hidrógeno (FHA) se tiene coeficiente R² promedio igual a 99%, con un valor de p altamente significativo. A pesar de que ambos factores tienen tendencias similares, para las ecuaciones obtenidas a partir del factor de aromaticidad de carbono (FCA), el coeficiente R² tiene un valor promedio de 67 %, con un valor de “p” no tan significativo. Esto indicaría que la generación de protones de carbono

no sigue una correspondencia esencialmente cuadrática. Al intentar ajustar las ecuaciones a un modelo cúbico, la R^2 mejora dando 100%, sin embargo, el valor “p” se muestra como asterisco, lo que significa que no es posible calcularlo por el número limitado de datos, siendo un modelo no significativo a pesar del alto valor de R^2 . En consecuencia, para mejorar este modelo se necesitaría incrementar el número de datos.

No obstante, como se mencionó anteriormente, las ecuaciones obtenidas en base al análisis RMN ^1H muestran una correlación altamente significativa, teniendo como principal ventaja un tiempo de adquisición de tan solo 22 minutos; lo cual les otorga una mayor aplicabilidad práctica con respecto a las resultantes del análisis RMN ^{13}C .

En el anexo A se muestran los análisis estadísticos correspondientes a cada una de las regresiones obtenidas.

La naturaleza química de los átomos de carbono se conoce haciendo uso del método DEPTQ, dado que brinda un espectro con menor solapamiento de las señales, comparado con el método C13GD que se enfoca más en la determinación numérica de la cantidad de carbono protonado en las zonas de interés, alifática y aromática para el caso de los crudos analizados. La figura 4.13 muestra los espectros obtenidos haciendo uso del método DEPTQ, para una mejor apreciación en la figura 4.14 los espectros se desfasaron de la línea base.

En la zona aromática (100 – 160 ppm), más específicamente dentro del sub-rango de 100 a 133 ppm se identificaron carbonos aromáticos cabeza de puente (encontrados en compuestos policíclicos), superpuestos con carbonos protonado/hetero aromáticos ^[80].

Para el caso de la zona alifática, en la figura 4.15 se delimitan las sub-zonas correspondientes al tipo de carbonos identificados, incluyéndose una descripción de cada uno en la tabla 4.3. Esta información sirve como base, en el caso que en un trabajo de investigación futuro se busque realizar la determinación estructural de la composición de los crudos analizados por RMN.

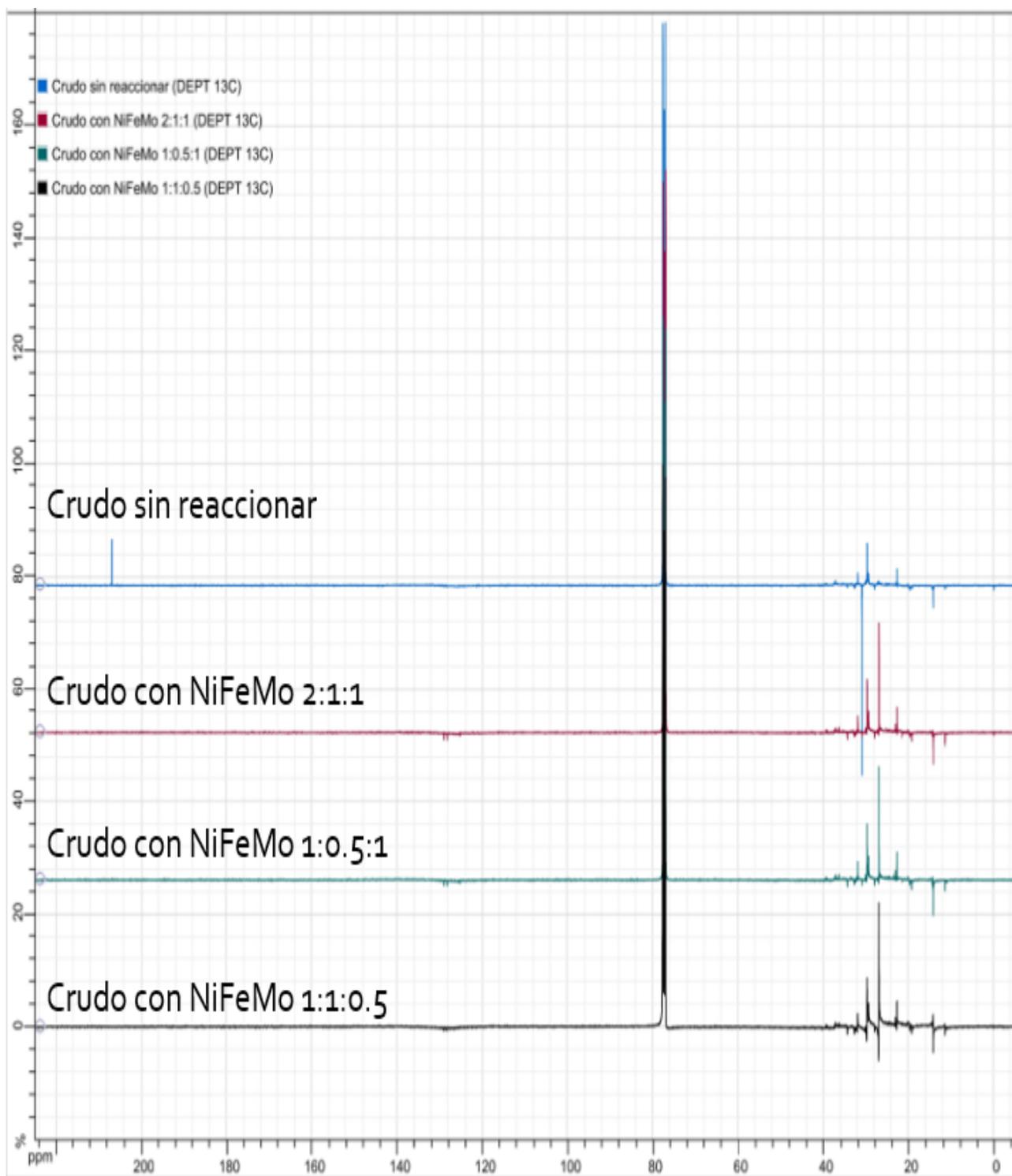


Figura 4.13 Análisis RMN ^{13}C DEPTQ.

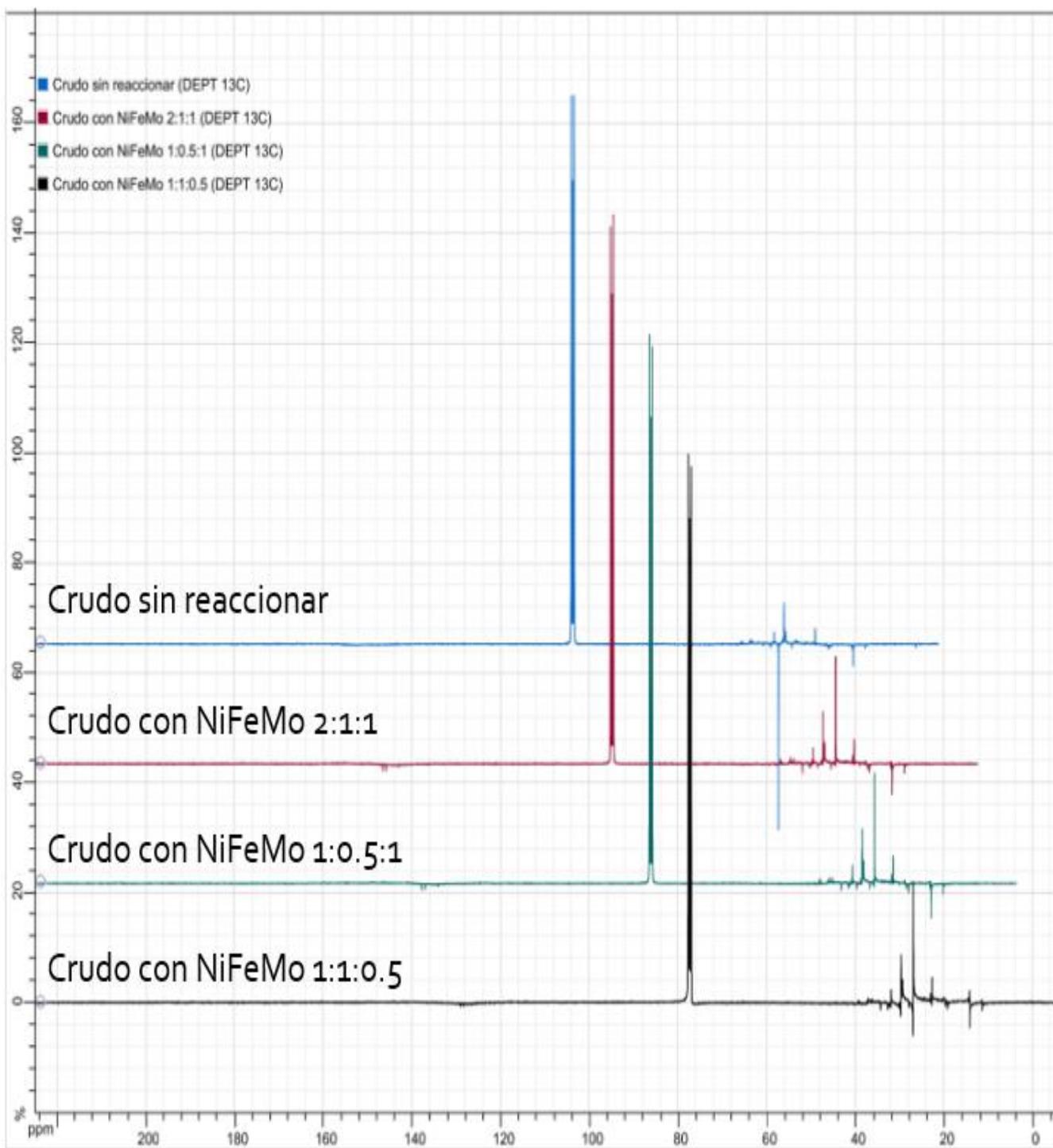


Figura 4.14 Análisis RMN ¹³C DEPTQ (desfasado).

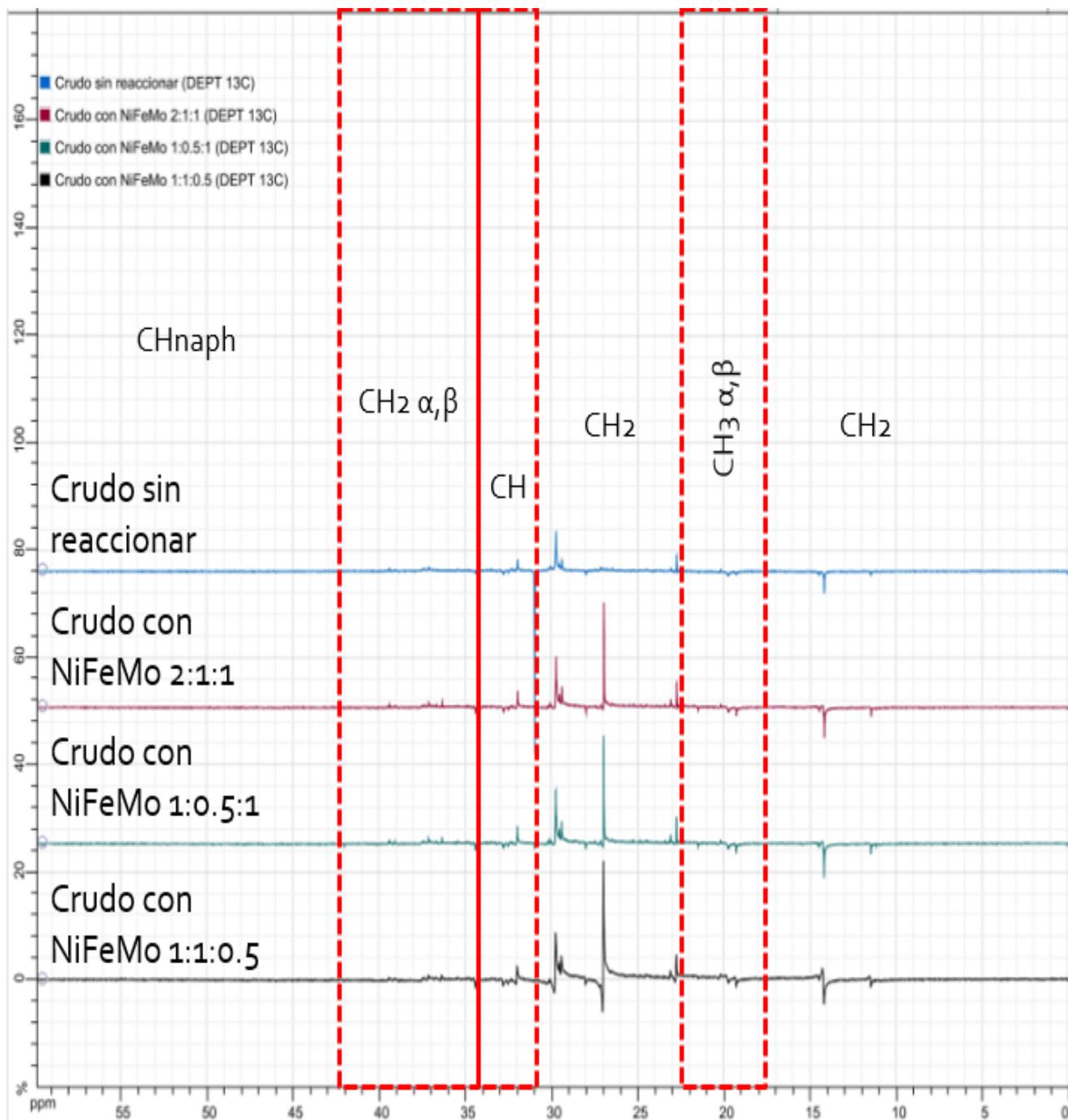


Figura 4.15 Análisis RMN ^{13}C DEPTQ.

Tabla 4.3 Regiones alifáticas para ^{13}C RMN [81].

Zonas (ppm)	Tipo de Carbono	
5 -18	CH_3	Grupos metilos terminales o ramificados en cadenas alifáticas, excepto en posiciones α o β de un anillo aromático o donde dos grupos metilos son terminales.
18 - 22	$\text{CH}_{3\alpha,\beta}$	Grupos metilos en cadenas alifáticas ramificadas en las posiciones α o β de un anillo aromático y donde dos grupos etilos son terminales.
22 - 32	CH_2	Grupos metilenos en cadenas alifáticas y anillos nafténicos, excepto cuando son ramificados en las posiciones α o β de un anillo aromático o en la posición α de un anillo nafténico.
32 – 34.5	CH	Grupos metinos en anillos nafténicos.
34.5 – 42	$\text{CH}_{2\alpha,\beta}$	Grupos metilenos ramificados en las posiciones α o β de un anillo aromático o en la posición α de un anillo nafténico.
42 - 60	CH_{naph}	Grupos metinos en anillos nafténicos.

4.4 Cromatografía de gases-espectrometría de masas.

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas brinda información acerca de los compuestos semivolátiles y volátiles encontrados en los crudos de interés.

En la tabla 4.4 se muestran los principales compuestos saturados obtenidos del análisis, así como, su área y abundancia relativa (esta última se obtuvo al dividir el área de cada compuesto entre la suma del área total y finalmente multiplicando este resultado por 100), el resto de los componentes se encuentran en el anexo B.

Para una mejor apreciación en la figura 4.16 se colocaron los cromatogramas de cada crudo, indicando los componentes con mayor abundancia relativa.

Tabla 4.4 Lista de compuestos del crudo Buena Vista antes y después de la reacción.

Crudo	% Abundancia relativa	Área total
Sin reaccionar (%S = 53)		
2,4-dimetil, hexano	5.12	24497060.00
metil, ciclohexano	3.76	17986656.00
4,5-dimetil, octano	2.99	14296031.00
3-metil, pentano	2.40	11462338.00
Pentano	2.12	10150706.00
3,4-dimetil, octano	2.10	10052779.00
metil, ciclopentano	1.97	9398048.00
1,1,3-trimetil, ciclohexano	1.88	8973478.00
2,3-dimetil, heptano	1.81	8665291.00
1-metil-2-propil, ciclopentano	1.72	8217454.00
1,3-dimetil-,trans, ciclohexano	1.51	7200332.00
1,3dimetil-,cis, ciclopentano	1.45	6956406.50
2,3-dimetil, octano	1.40	6671784.00
3-metil, nonano	1.37	6552478.50
2,3-dimetil, pentano	1.33	6344402.50
etil, ciclohexano	1.30	6236708.00
2,5-dimetil, octano	1.23	5867819.00
2,3-dimetil, hexano	1.22	5820507.50
2,6-dimetil, nonano	1.19	5699765.00
2-metil, pentano	1.17	5598433.50
(2-metilpropil), ciclopentano	1.07	5105410.00
3-etil-2-metil, heptano	1.06	5062478.00
Con NiFeMo 2:1:1 (%S = 55)		
3-metil, heptano	16.42	23899176.00
Ciclohexano	10.81	15725845.00
3-etil-2-metil, heptano	2.53	3679106.75
2,4-dimetil,hexano	2.37	3456287.00
1,1,3-trimetil, ciclohexano	1.38	2007931.62
4-(1-metil,etil), heptano	1.27	1844526.12
Heptano	1.25	1817536.37
2,3,4-trimetil, hexano	1.23	1794583.62
Cicloheptano	1.12	1629042.37
4-metil, decano	1.09	1591630.50
4-metil, nonano	1.08	1577191.25
2,3-dimetil, octano	1.05	1521091.37
1-metil-2-propil, ciclopentano	1.01	1462776.25
Con NiFeMo 1:0.5:1 (%S = 82)		
Ciclohexano	40.51	292079616.00
3-metil,heptano	16.70	120408336.00
Heptano	3.48	25113704.00
2,4-dimetil-hexano	2.31	16687382.00
4-metil,nonano	2.07	14906417.00
metil, ciclohexano	1.73	12504290.00
1,1,3-trimetil, ciclohexano	1.44	10402871.00

n-hexano	1.28	9214174.00
----------	------	------------

Con NiFeMo 1:1:0.5 (%S = 85)

Ciclohexano	48.13	283374144.00
3-metil-heptano	14.12	83118824.00
Heptano	2.98	17574620.00
3,5-dimetil,heptano	1.95	11480265.00
2,4-dimetil-hexano	1.93	11383039.00

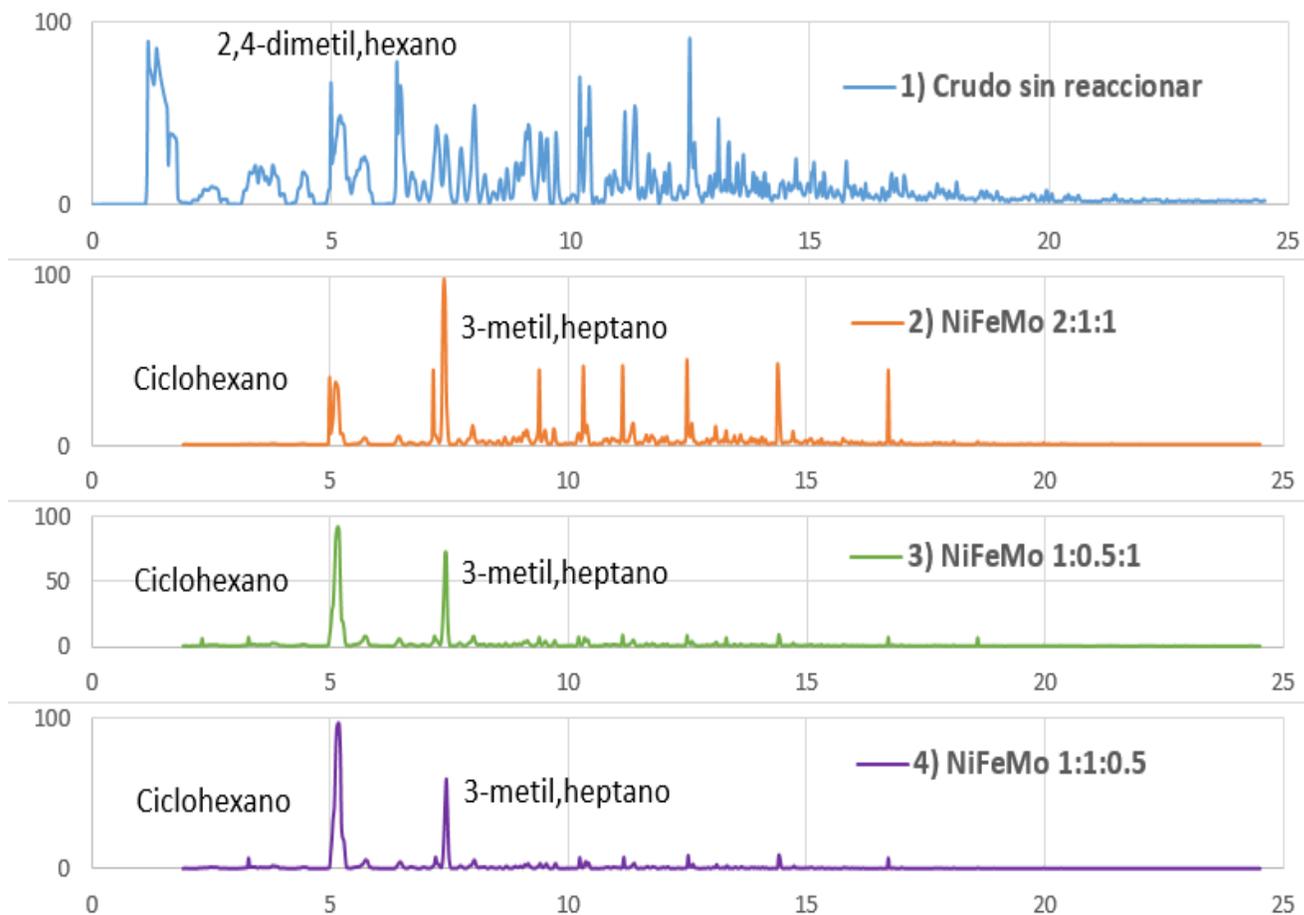


Figura 4.16 Cromatogramas crudo antes y después de reaccionar.

En el caso del crudo sin reaccionar el compuesto predominante es el 2,4-dimetil, hexano, con una abundancia relativa de 5.12 %. El 2,4-dimetil, hexano es un compuesto comúnmente encontrado en la composición de una gran cantidad de crudos.

Cuando el crudo se somete a un hidroprocesamiento, se lleva a cabo el rompimiento de compuestos de alto peso molecular dando lugar a hidrocarburos más ligeros ^[82]. Esto se ve reflejado en el aumento de la fracción de saturados en los crudos tratados con respecto al crudo sin reaccionar, donde el crudo reaccionado con el catalizador NiFeMo 1:1:0.5 presentó el porcentaje más alto de saturados (85.10 %). En la tabla 4.6 se muestran estos resultados.

Los crudos tratados con los nanocatalizadores tienen como compuestos predominantes al ciclohexano y 3-metil, heptano. En el crudo con NiFeMo 2:1:1, destaca el 3-metil, heptano con una abundancia relativa de 16.42 %. Para los crudos con catalizadores de relaciones molares 1:0.5:1 & 1:1:0.5 se tiene el ciclohexano como el componente de mayor abundancia relativa teniendo un valor de 40.51 % & 48.13 % respectivamente. Siendo esto un indicativo de que estos dos últimos nanocatalizadores tuvieron mayor reactividad química durante el hidroprocesamiento.

El níquel es el promotor de la reacción, su función es incrementar el número de vacantes de azufre y modificar las propiedades ácido-básicas del catalizador. La presencia de un promotor también promueve la producción de aniones de azufre, que conducen a la formación de mayor número de sitios activos en la atmosfera reductiva del proceso de hidrocraqueo ^[83]. Sin embargo, la fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica ^[84]. En este caso los metales Fe & Mo serian la fase activa del nanocatalizador, que estos metales se encuentren en mayor proporción en los nanocatalizadores de relaciones molares 1:0.5:1 & 1:1:0.5 con respecto a el catalizador NiFeMo 2:1:1, podría explicar por qué los catalizadores 1:0.5:1 & 1:1:0.5 presentaron una reactividad química significativa y la variación de los productos de reacción obtenidos al cambiar sus relaciones molares (selectividad química de la reacción).

Cabe destacar, que los compuestos resultantes, son característicos de la composición media de los principales combustibles: diésel, queroseno y turbosina. Destacando la influencia de la actividad de estos nanocatalizadores a pesar de su pequeña concentración en la reacción de hidrotratamiento.

5. Conclusiones.

La aplicación de las técnicas de caracterización RMN ^1H , ^{13}C y Cromatografía de gases-Espectrometría de masas, permitió obtener información relevante acerca de la composición del crudo antes y después de la reacción de hidroprocesamiento. Cumpliendo de esta manera con el objetivo principal del presente proyecto.

Con base a los resultados obtenidos se determinó, que los crudos reaccionados con los nanocatalizadores 1:1:0.5 y 1:0.5:1 presentaron una reactividad química significativa. Al obtener, los factores de aromaticidad más altos (FHA = 0.0621, 0.0595 & FCA = 0.415, 0.297, respectivamente) y los mejores porcentajes de saturados (% S = 85 & 81, respectivamente), denotando la influencia de la fase activa del nanocatalizador (Fe y Mo).

Las caracterizaciones realizadas también permitieron el desarrollo de ecuaciones de predicción para determinar la composición SARA del crudo. Las ecuaciones obtenidas en base a la técnica RMN ^1H mostraron una correlación altamente significativa ($R^2 = 99\%$). Teniéndose como principal ventaja en este análisis, un tiempo de adquisición de tan solo 22 minutos.

Con respecto al análisis RMN ^{13}C , método C13GD, se podría mejorar la precisión de las ecuaciones resultantes, al incrementar el número de datos en el modelo, haciendo posible determinar el orden real de estas ecuaciones. Sin embargo, debe tenerse en cuenta la escasa aplicabilidad práctica para obtener de manera oportuna la composición del crudo, debido a un tiempo de adquisición relativamente largo (10 días y 14 horas).

En el caso que, en un trabajo de investigación futuro, se tenga como objetivo conocer la composición química detallada de los crudos analizados, la información recabada a partir de las técnicas CG-MS y RMN ^{13}C , método DEPTQ, sirve como punto de partida para la determinación estructural de los compuestos que los conforman.

Por último, cabe destacar que la caracterización del crudo haciendo uso de las ecuaciones desarrolladas y de las técnicas RMN ^1H y CG-Masas tiene una aplicación prometedora al tener ambas un tiempo de análisis de 20 – 25 minutos, contrastado con los aproximadamente 15 días que se requiere invertir en la técnica convencional SARA.

Bibliografía.

1. Frost & Sullivan, importance of heavy oil and Bitumen in upstream oil production, disponible en línea en <https://ww2.frost.com/frost-perspectives/importance-of-heavy-oil-and-bitumen-in-upstream-oil-production/>, 2016.
2. La comunidad petrolera, la importancia del petróleo pesado, disponible en línea, <https://www.lacomunidadpetrolera.com/2007/12/la-importancia-del-petroleo-pesado.html> , 2007.
3. Tesis “Tecnologías aplicables para la exploración de crudos pesados y extrapesados”, Autor, Jorge Abraham Tadeo Jalife, México, D.F., 2011, p.59.
4. Oil Watch Curso Técnico de la Industria Petrolera, Autores José Lino Gómez Franco y Tatiana Roa A., Santafé de Bogotá, 1999, p. 2, 3, 4, 5, 6, 7.
5. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 12, 13.
6. Tesis “Estudio comparativo de los métodos de control de parafinas para la aplicación en el campo colorado”, Autor Andrés Felipe Candelo Aguilar, 2010, p 2.
7. Tesis “Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica”, Autor Jesús Sánchez Caba, Madrid, 2003, p 13.
8. Eduardo Arriola Mendoza “Dispersantes de Parafinas y Asfáltenos, una Solución para el Sostenimiento y Optimización en la Producción de Crudo”, PetroQuiMex, 2017, p. 48.
9. Tesis “Alcanos, Alquenos y Alquinos: Nomenclatura y Propiedades”, Autor Javier Arellano Gil, Ciudad de México, 2017, p. 33-34.
10. Encyclopèdia Britannica, Autores Adam Augustyn, Patricia Bauer, Brian Duignan, Alison Eldridge, Erik Gregersen, Amy McKenna, Melissa Petruzzello, John P. Rafferty, Michael Ray, Kara Rogers, Amy Tikkanen, Jeff Wallenfeldt, Adam Zeidan, y Alicja Zelazko, olefin, 2019.
11. José Anibal Santander, “Estudio de Reactores Catalíticos Estructurados para la Deshidrogenación Oxidativa de Alcanos”, Argentina, 2015, p.5.
12. Química Orgánica, Autores Ma. Del Pilar Cabildo Miranda, Amelia García Fraile, Concepción López García, Ma. Dolores Santa María Gutiérrez, Editorial: UNED, 2011.

13. Química Orgánica Básica y Aplicada, de la molécula a la industria, Autor Eduardo Primo Yúfera, Editorial: Reverté, S. A., 1996, p. 186.
14. Efectos ambientales y socioeconómicos por el derrame de petróleo en el río de desaguadero, Autores Juan Carlos Montoya Ch., Jorge Amusquivar F., Angélica Flores G., Ángel Mollo M., Pamela Sánchez P., Editorial: La Paz, 2002, p. 9.
15. Diego Eduardo Montesdeoca Espín, “Simulación de la unidad de reformado catalítico de la refinería estatal esmeraldas”, Tesis de Doctorado, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2013, p.8.
16. Química Orgánica Básica y Aplicada, de la molécula a la industria, Autor Eduardo Primo Yúfera, Editorial: Reverté, S. A., 1996, p. 231.
17. Química orgánica industrial, Autores, K. Weissermel, H.J. Arpe, Editorial: Reverté, S.A.,1981, p. 294.
18. Química orgánica fundamental, Autores, Louis F. Fieser, Mary Fieser, Editorial: Reverté, S. A., 1985, p. 2.
19. Elemental analysis of Fuels and Lubricants: recent advances and future prospects, Autor, R.A. Kishore Nadkarni, Editorial: ASTM International, 2005, p. 108.
20. El refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Autor, J.-P. Wauquier, Editorial: Díaz de Santos, 2014, p.319.
21. Química orgánica descriptiva, Autor, Eugene G. Rochow, Editorial: Reverté, S. A, 1981, p.136.
22. Tecnología y margen de refino del petróleo, Autor, José Lluch Urpí, Editorial: Díaz de Santos, 2011, p.18.
23. Química Orgánica Básica y Aplicada, de la molécula a la industria, Autor Eduardo Primo Yúfera, Editorial: Reverté, S. A., 1996, p. 394, 395.
24. Química Cuantitativa, Autores, Glenn H. Brown y Eugene M. Salle, Editorial: Reverté, S. A, 1977, p. 419.
25. El refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Autor, J.-P. Wauquier, Editorial: Díaz de Santos, 2014, p.321, 322.
26. Tesis “Formación de sedimentos durante el hidrotreatmento catalítico de crudos pesados”, Autor Gustavo Jesús Marroquín Sánchez, México D.F., 2007, p.3.

27. Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias, Autores, A.V. Botello, J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández, Editor: Campeche, Campeche, México: Universidad Autónoma de Campeche. Instituto de Ecología. Pesquerías y Oceanografía del Golfo de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología: Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados. Unidad Mérida, 2014, p.265.
28. Petroleum Refining: Crude Oil, Petroleum products, process and flowsheets, Autor, J.-P. Wauquier, Editorial: Technip, 1995, p. 11.
29. Tesis “Formación de sedimentos durante el hidrotreatmento catalítico de crudos pesados”, Autor Gustavo Jesús Marroquín Sánchez, México D.F., 2007, p.5.
30. Biotecnología ambiental, Autores, Francisco Castillo Rodríguez, María Dolores Roldan Ruiz, Rafael Blasco Plá, María José Huertas Romera, Francisco J. Caballero Domínguez, Conrado Moreno-Vivián, Manuel Martínez Luque-Romero, Editorial: Tébar, 2055, p. 427.
31. Refino de Petróleo, Autores, J.H. Gary, G.E. Handwerk, Editorial: Reverté, S. A., 1980, p. 20.
32. Tesis “Formación de sedimentos durante el hidrotreatmento catalítico de crudos pesados”, Autor Gustavo Jesús Marroquín Sánchez, México D.F., 2007, p.4.
33. Glosario de la industria petrolera, Autor, M. Dolores Proubasta, Editorial: PennWell, 2006, p. 178.
34. Tesis “Validación de métodos de ensayo: parafinas, punto de vertido, viscosidad Redwood del crudo y derivados”, Autor, Estefanía Alejandra Negrete Cuesta, Ciudad de Quito, 2015, p. 7.
35. Sistemas de Unidades Físicas, Autor, J.L. Galán García, Editorial: Reverte, S.A., 1987, p. 47.
36. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 24.
37. Mecánica de fluidos, Autor, Robert L. Mott, Editorial: Pearson Education, Inc., 2006, p. 18.

38. Tesis “Procesamiento de la mezcla crudo y médium distillate por blending stock (MDBS) para aumentar la producción de destilados medios”, Autor, Carlos David Enrique Feijoo Ruiz, Lima, Perú, 2009, p. 14.
39. Analizadores de proceso en línea, introducción a sus técnicas analíticas, Autor F. Velasco Aparicio, Editorial: DíazdeSantos, 2015, p. 311.
40. El refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Autor, J.-P. Wauquier, Editorial: Díaz de Santos, 2014, p.41.
41. Refino de Petróleo, Autores, J.H. Gary, G.E. Handwerk, Editorial: Reverté, S. A., 1980, p. 20.
42. Crude oil, petroleum products, process flowsheets, Autor, J-P Wauquier, Editorial: Technip, 1995, p.318.
43. Tesis “Caracterización y evaluación de crudos pesados del oriente ecuatoriano”, Autor, Gabriel Alejandro Landeta Avellaneda, Quito, 2014, p. 7.
44. Tecnología y margen de refino del petróleo, Autor, José Lluch Urpí, Editorial: Díaz de Santos, S.A., 2008, p.18.
45. Tesis “Desarrollo de una metodología para la estabilización de los crudos ligeros y súper ligeros”, Autor, José Antonio Wuotto Ramos, Ciudad de México, 2008, p.7.
46. Máquinas Térmicas, Autores, Marta Muñoz Domínguez, Antonio José Rovira de Antonio, Editorial: UNED, 2014, p.269.
47. Manual ceac del automóvil, Editorial: Ceac, S.A., 2004, p.45.
48. Tecnología y margen de refino del petróleo, Autor, José Lluch Urpí, Editorial: Díaz de Santos, S.A., 2008, p.123.
49. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 27, 28, 29.
50. Ancheyta J, Rana M, Furimsky E, “Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial”, Catal. Today 109 (2005) 3-15.
51. Scott C.E., “Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating”, Catal. Today 250 (2015) 21-27.
52. Pereira-Almao P., Nassar N., “Nanoparticle technology for heavy oil in situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges”, Applied Energy 133 (2014) 374-387.

53. Carballo Luis M, *Introducción a la Catálisis Heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 2002.
54. Sánchez Minero, Ancheyta, Silva Oliver y Flores Valle, “Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR”, Elsevier, *Fuel* ,110 (2012), p. 318-321.
55. Ce Zheng, Mingming Zhu y Dongke Zhang, “Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF”, Elsevier, *Energy Procedia*, 2015, 75: p. 847 – 852.
56. V. Bansal, G. J. Krishna, A. Chopra, y A. S. Sarpal, “Detailed Hydrocarbon Characterization of RFCC Feed Stocks by NMR Spectroscopic Techniques”, *Energy & Fuels*, 2007, 21: p.1024-1029.
57. Nikos Varotsis y Paul Guieze, “Reservoir fluid characterisation using gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, 1995, 15: p. 81-89.
58. Eliseo Avella, Sebastián Gómez y Ricardo Fierro, “Determinación rápida y precisa del contenido de hidrogeno en mezclas de hidrocarburos por RMN 1H”, *Colombiana de Química*, 2012, 41(1): p. 7-30.
59. Virginia Valbuena, Lola De Lima, María Antonieta Ranaudo, “Obtención y caracterización molecular de resinas tipo I y resinas tipo II de crudos venezolanos”, *Ingeniería*, 2015 UC, 19 (2): p. 25 - 34.
60. Juan Carlos Poveda, Daniel Ricardo Molina y Edgar Francisco Pantoja Agreda, “Caracterización estructural por RMN-1H y RMN-13C de asfáltenos de residuos de vacío modificados por ruptura química”, *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2014, 5 (4): p. 49-60.
61. Lina Navarro, Mario Álvarez, Jorge Luis Grosso y Uriel Navarro, “Separación y caracterización de resinas y asfáltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular”, *CT & F, Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2004, 2 (5): p. 53 – 67.
62. Eric M. Dickinson, “Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C n.m.r spectroscopy”, *Fuel*, 1980, 59: p. 290 – 294.
63. Nader Nciri, Jeonghyun Kim, Namho Kim y Namjun Cho, “An In-Depth Investigation into the Physicochemical, Thermal, Microstructural, and Rheological Properties of Petroleum and Natural Asphalts”, *materials*, 2016, 9 (859): p. 1 – 20.

64. Marcia Cristina Khalil de Oliveira, Humberto Lopes, Carmen da Silva Teixeira, Luiz Silvino Chinelatto Jr, Gaspar Gonzalez y Rodrigo Altoé, “Characterization of the Solid Residue and the Liquid Extract Separated by Propane-Induced Crude Oil Fractionation”, *Energy Fuels*, 2017, 31: p. 13198 – 13214.
65. S. Akmaz, O. Iscan, M. A. Gurkaynak y M. Yasar, “The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil”, *Petroleum Science and Technology*, 2012, 29 (2): p. 159 – 171.
66. L. Davarpanah, F. Vahabzadeh y A. Dermanaki, “Structural Study of Asphaltenes from Iranian Heavy Crude Oil”, *Oil & Gas Science and Technology*, 2015, 70 (6): p. 1035 – 1049.
67. Vanessa Begon, Isabel Suelves, Carlos A. Islas, Marcos Millán, Christophe Dubau, M.-J. Lazaro, Robert V. Law, Alan A. Herod, Denis R. Dugwell y R. Kandiyoti, “Comparison of the Quaternary Aromatic Carbon Contents of Coal, a Coal Extract, and its Hydrocracking Products by NMR Methods”, *Energy & Fuels*, 2003, 17: p. 1616-1629.
68. D.R. Clutter, Leonidas Petrakis, R.L. Stenger, Jr., y R.K. Jensen, “Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions, Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Resonance Characterizations in Terms of Average Molecule Parameters”, *Analytical Chemistry*, 1972, 44(8): p. 1395 – 1405.
69. F. Trejo, J. Ancheyta, T.J. Morgan, A. A. Herod y R. Kandiyoti, “Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD”, *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): p. 2121- 2128.
70. Katrine Ellemann Nielsen, Jens Dittmer, Anders Malmendal y Niels Chr. Nielsen, “Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis, *Energy & Fuels*, 2008, 22: p. 4070 - 4076.
71. *Fundamentals of Petroleum Refining*, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 29.
72. *Avance Beginners Guide*, Autor Bruker Corporation, Editorial: Bruker BioSpin END, 2014, p.9, 10.

73. Organic Structures from Spectra, Autores, L.D. Field, S. Sternhell, J.R. Kalman, Editorial: Wiley, 2008, p. 37, 40, 41, 42, 47, 48, 49.
74. Gas chromatography and mass spectrometry a practical Guide, Autores, Fulton G. Kitson, Barbara S. Larsen, Charles N. McEwen, Editorial: Academic Press, 1996, p.3, 4.
75. M.C Gutiérrez y M. Droguet, “La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor”, Universidad Politécnica de Catalunya, boletín intexter, 2002, 122, p.37.
76. Mettler Toledo, Densímetros digitales, disponible en línea en www.density.com, 2017.
77. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 29.
78. El refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Autor, J.-P. Wauquier, Editorial: Díaz de Santos, 2014, p. 82.
79. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 180, 181, 182.
80. Soporte Minitab, tabla de análisis de varianza de ANOVA de un solo factor, disponible en línea en <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance/>, 2018.
81. Ce Zheng, Mingming Zhu, Wenxu Zhou y Dongke Zhang, “A preliminary investigation into the characterization of asphaltenes extracted from an oil sand and two vacuum residues from petroleum refining using Nuclear Magnetic Resonance, DEPT and MALDI-TOF”, Journal of Energy Resources Technology, 2017, 139, p. 032905-6.
82. Fundamentals of Petroleum Refining, Autores, M.A. Fahim, T.A. Al Shaffaf, A.S. Elkilani, Editorial: Elsevier, 2010, p. 180.
83. A.M. Alsobaai, R. Zakaria, B.H. Hameed, “Hydrocracking of petroleum gas oil over NiW/MCM-48-USY composite catalyst”, Elsevier, Fuel processing technology, 2007, 88, p. 921-928.
84. Medio ambiente, calidad ambiental, Autores, Pedro Ramos Castellanos, Miguel Ángel Troitiño Vinuesa, Alejandro del Amo García, Juan Rosa Moreno, Ángel Rodríguez Pierna, José Javier Izquierdo Roncero, Miguel Ángel Galván Serrano, José Abel Flores

Villarejo, Julio Pinacho Centeno, Valentín Cabero Diéguez, Gonzalo García Sendra, Jaime Fernández Orcajo, Jorge Lang Lenton, Antonio Vázquez González, Fernando Santos Francés, Carmen Marón Beltrán, Pedro Ramos Castellanos, Editorial: Universidad de Salamanca, 2002, p.169.

Anexo A “Análisis de regresión de la composición ARA vs factores FHA y FCA”.

En las figuras de A.1 a A.6 se muestra el análisis de regresión polinomial para la composición ARA contra los factores FHA y FCA

Análisis de regresión polinomial: Aromaticos vs. FHA

La ecuación de regresión es
Aromaticos = - 113.5 + 4445 FHA - 36762 FHA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.141074	99.90%	99.70%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	19.8429	9.92145	498.52	0.032
Error	1	0.0199	0.01990		
Total	3	19.8628			

Figura A.1 Regresión aromáticos vs FHA .

Análisis de regresión polinomial: Resinas vs. FHA

La ecuación de regresión es
Resinas = 85.26 - 1737 FHA + 14669 FHA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.0159530	99.99%	99.96%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	2.02216	1.01108	3972.84	0.011
Error	1	0.00025	0.00025		
Total	3	2.02242			

Figura A.2 Regresión resinas vs FHA .

Análisis de regresión polinomial: Asfaltenos vs. FHA

La ecuación de regresión es
Asfaltenos = 247.5 - 7620 FHA + 62981 FHA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.272625	99.87%	99.62%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	58.8878	29.4439	396.15	0.036
Error	1	0.0743	0.0743		
Total	3	58.9621			

Figura A.3 Regresión asfáltenos vs FHA .

Análisis de regresión polinomial: Aromaticos vs. FCA

La ecuación de regresión es
Aromaticos = 4.95 + 102.8 FCA - 157.1 FCA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
2.45229	69.72%	9.17%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	13.8491	6.92454	1.15	0.550
Error	1	6.0137	6.01372		
Total	3	19.8628			

Figura A.4 Regresión aromáticos vs FCA .

Análisis de regresión polinomial: Resinas vs. FCA

La ecuación de regresión es
Resinas = 38.85 - 32.61 FCA + 50.61 FCA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
0.881468	61.58%	0.00%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	1.24543	0.622717	0.80	0.620
Error	1	0.77699	0.776985		
Total	3	2.02242			

Figura A.5 Regresión resinas vs FCA .

Análisis de regresión polinomial: Asfaltenos vs. FCA

La ecuación de regresión es
Asfaltenos = 44.61 - 177.8 FCA + 271.8 FCA²

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)
4.19809	70.11%	10.33%

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	41.3382	20.6691	1.17	0.547
Error	1	17.6239	17.6239		
Total	3	58.9621			

Figura A.6 Regresión resinas vs FCA .

Anexo B “Compuestos obtenidos de la técnica CG-MS”.

En las tablas B.1 a B.4 se muestran la lista total de los compuestos obtenidos de la técnica CG-MS para el crudo antes y después de la reacción de hidroprocesamiento, donde S = saturados, A = aromáticos y O = otros.

Tabla B.1 Lista de compuestos del crudo Buena Vista sin reaccionar.

Compuesto	Área	Abundancia Relativa(%)	Tipo
2,4-dimetil, hexano	24497060	5.1234	S
metil, ciclohexano	17986656	3.7618	S
p-xileno	15828946	3.3105	A
2,4-dimetil-1-hepteno	15158850	3.1704	O
4,5-dimetiloctano	14296031	2.9899	S
hexil, octil, éter	13835012	2.8935	O
trifluoro, nonil, éster, ácido acético	13281034	2.7776	O
3-metilpentano	11462338	2.3973	S
Pentano	10150706	2.1230	S
3,4-dimetiloctano	10052779	2.1025	S
metil, ciclopentano	9398048	1.9655	S
1,1,3-trimetil-ciclohexano	8973478	1.8767	S
2,3-dimetil-heptano	8665291	1.8123	S
1-hepten-3-ona	8347775.5	1.7459	O
1-metil-2-propil-ciclopentano	8217454	1.7186	S
dec-2-yl, éster-2-fenil, acidobutirico	7264495	1.5193	O
1,3-dimetil-,trans-ciclohexano	7200332	1.5059	S
1,3dimetil-cis-ciclopentano	6956406.5	1.4549	S
2,3-dimetil-octano	6671784	1.3954	S
3-metil-nonano	6552478.5	1.3704	S
2,3-dimetilpentano	6344402.5	1.3269	S
etil ciclohexano	6236708	1.3044	S
n,ndimetiloctadecan-1-amina	6194409	1.2955	O
2,5-dimetil-octano	5867819	1.2272	S
2,3-dimetilhexano	5820507.5	1.2173	S
2,6-dimetil-nonano	5699765	1.1921	S
2-metilpentano	5598433.5	1.1709	S
2-butil,1-octanol	5515184.5	1.1535	O
undecil éster, ácido fórmico	5152505.5	1.0776	O
(2-metilpropil)-ciclopentano	5105410	1.0678	S

3-etil-2-metil-heptano	5062478	1.0588	S
Mesitileno	4615850.5	0.9654	A
3,4,4-trimetil-2-hexeno	4548006.5	0.9512	O
2,3-dimetil-octano	4432972	0.9271	S
etil ciclopentano	4299663.5	0.8992	S
tricloro-docosil, silano	4220513.5	0.8827	O
4-metil-3-heptanol, pentafluoropropionato	3988833.75	0.8342	O
3,5-dimetil-heptano	3777880.25	0.7901	S
1,1,2,3-tetrametil, ciclohexano	3737178.75	0.7816	S
5-metil-2-(1-metil,etil)-1-hexanol	3596068.75	0.7521	O
p-cimeno	3587817.25	0.7504	A
1,6:3,4-dianhidro-2-deoxy-beta-d-lixo, hexopiranososa	3577434.75	0.7482	O
1-etil-4-metil, benceno	3492979.5	0.7305	A
2,6-dimetil, undecano	3194737.75	0.6682	S
1,2-dimetil-trans, ciclohexano	3118562.75	0.6522	S
Isobutiloctadecil, éster, ácido carbónico	3019523.5	0.6315	O
1-hexacosanol	2849025.5	0.5959	O
Hexatriacontano	2815641.75	0.5889	O
propil, ciclopentano	2774452	0.5803	S
1,2-dimetil-3-(1-metil,etil), ciclopentano	2742946	0.5737	S
undec-10-yn-oic-ácido, dodecil, éster	2636886	0.5515	O
3,7,11-trimetil-1-dodecanol	2634453	0.5510	O
2,6-dimetil, heptano	2613294.25	0.5466	S
2,3-dimetil, decano	2596559.5	0.5431	S
formiato de tetra-hidrogeranilo	2455982	0.5137	O
metil, dodecanol	2407124	0.5034	O
2-butil-1,1,3-trimetil, ciclohexano	2369124.25	0.4955	S
1-cloro, hexadecano	2288548.75	0.4786	O
(Z)-(6,6-dimetilbicyclo[3.1.1]hept-2-en-2-yl)- metil-2-metilbut-2-enoate	2261821.5	0.4730	O
3-metil, nonano	2212385.75	0.4627	S
2,6-dimetil, heptadecano	2202582	0.4607	S
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	2186018.75	0.4572	O
2-butil-1-octanol	2141646.75	0.4479	O
ácido oxálico, isohexilpentil, éster	2064023	0.4317	O
4-metil-1-undeceno	2048235.37	0.4284	O
Isobutiloctadecil, éster, ácido carbónico	1952920.75	0.4084	O
3,4-dimetil-1-deceno	1929392	0.4035	O
2-ciclohexil, dodecano	1873837.87	0.3919	S
1,2-dimetil, ciclooctano	1863457	0.3897	S
1-hexil-nitrociclohexano	1772138.75	0.3706	O

1-cloro, hexadecano	1731876.12	0.3622	O
1,2-dietil, benceno	1712351.5	0.3581	A
1,6:3,4-dianhidro-2-deoxy-beta-d-lixo-hexopiranososa	1687127.75	0.3529	O
decilisobutil, carbonato	1678422	0.3510	O
1,2,4-trimetil, benceno	1666620.5	0.3486	A
1,2,3-trimetil-(1-alpha,2-beta,3-alpha)-ciclohexano	1653549.5	0.3458	S
1-yodo-2-metil, undecano	1638683.25	0.3427	O
1-hexil-2-nitro-ciclohexano	1588044.87	0.3321	O
2,4-dimetil-7-oxo-4,7-dihidro-triazolo(3,2-c), triazina	1586029.75	0.3317	O
decil, octil, éter	1472038.5	0.3079	O
Isobutiloctadecil, éster, ácido carbónico	1470450	0.3075	O
2-etil,1-decanol	1468665.62	0.3072	O
7-butil, docosano	1428707.62	0.2988	S
1,1'-(1,2-dimetil-1,2-etanodilo) bis-ciclohexano	1422365.87	0.2975	O
3,7,11-trimetil-1-dodecanol	1397350	0.2922	O
2,3-dimetil, nonano	1380829.25	0.2888	S
1,6:3,4-dianhidro-2-deoxy-beta-d-lixo-hexopiranososa	1348858.25	0.2821	O
17-pentatriaconteno	1332871.37	0.2788	O
2,4-dimetilpentano	1286453.12	0.2691	S
2,6,10-trimetil, dodecano	1263403.5	0.2642	S
2-metil, naphthaleno	1262349.87	0.2640	S
1,2-dimetil-(cis/trans), ciclohexano	1215701.5	0.2543	S
2,3,4-trifluro, ácido benzoico, 2-pentadecil, éster	1164889.5	0.2436	O
17-pentatriaconteno	1163439.87	0.2433	O
beta,2,3-trimetil-ciclopentanoetanol	1154685.75	0.2415	O
(z)-3-hexadeceno	1139036.87	0.2382	O
1-cloro-hexadecano	1114202	0.2330	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	1098102	0.2297	O
1,16-dicloro-hexadecano	1061374.5	0.2220	O
2-mercapto-5-(octadeciloxo)-fenol	1058406.75	0.2214	O
11-tricoseno	1028934.5	0.2152	O
Nonadecano	1027477	0.2149	S
17-pentatriaconteno	1016545.68	0.2126	O
4,6,8-trimetil-1-noneno	1005054.56	0.2102	O
heptadecil, éster, ácido heptadecafluoro-nonanoico	1003644.75	0.2099	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	966989.625	0.2022	O
etilheptadecil, éster, ácido fumarico	949312.5	0.1985	O
2-metiltetracosano	930880.313	0.1947	O

17-pentatriaconteno	929324.563	0.1944	O
4-clorofenilhexadecil, éster, ácido oxálico	909088.313	0.1901	O
1-alilo-ciclohexano-1,2-diol	903302.313	0.1889	O
1-etil-3-metil, ciclopentano	873454.875	0.1827	O
(e)-3-octadeceno	872089.125	0.1824	O
(1-hexadecilheptadecil)-ciclohexano	826913.563	0.1729	S
17-pentatriaconteno	825663.813	0.1727	O
2,4-dimetil-[S-(E)]-4-octeno	796779.063	0.1666	O
2,3,4-trimetil, hexano	751992.5	0.1573	S
1,3,5-triazina-2,4(1h,3h)-diona,6-(etilamina)	742050.688	0.1552	O
2-metil-1-yodo, undecano	708203.813	0.1481	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	696132.688	0.1456	O
1-yodo, decano	690301.375	0.1444	O
11-tricoseno	685691.688	0.1434	O
4-fluoro-1-metil-5- ácido carboxílico, etil (éster)	676113.25	0.1414	O
4-metil, dodecano	675220.5	0.1412	S
1-cloro, hexadecano	665461.938	0.1392	O
17-pentatriaconteno	662437.938	0.1385	O
17-pentatriaconteno	647252.688	0.1354	O
17-pentatriaconteno	644425	0.1348	O
trans-1,3-dimetil, ciclopentano	643912.563	0.1347	S
11-tricoseno	635864.063	0.1330	O
alilotetradecil, éster, ácido oxálico	618569.625	0.1294	O
17-pentatriconteno	608003.313	0.1272	O
17-pentatriaconteno	597432.688	0.1249	O
7-butil, docosano	594544.875	0.1243	S
2-etil-1-decanol	566361.25	0.1185	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	562421.375	0.1176	O
5-metil-undecano	538934.563	0.1127	S
1,6:3,4-dianhidro-beta-d-ribo-hexopiranososa	536463.375	0.1122	O
11-tricoseno	531323.75	0.1111	O
1,6:3,4-dianhidro-2-deoxy-beta-d-lixo-hexopiranososa	521878.125	0.1091	O
isohexilpentil, éster, ácido oxálico	508737.281	0.1064	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	496557.188	0.1039	O
2-hexil-1-octanol	495660.125	0.1037	O
n-(4-bromo-n-butil)-2-piperidinona	481633.375	0.1007	O
alilopentadecil, éster, ácido oxálico	473589.844	0.0990	O
Undecanal	466013.75	0.0975	O
1-etil-4-(1-metiletil)-benceno	453554.25	0.0949	A
3-bromo-decano	439551.875	0.0919	O
Hexatriacontano	410915.844	0.0859	O

3-bromo-decano	370254.563	0.0774	O
2-trifluoroacetoxitridecano	348250.938	0.0728	O
cis-5-metil-2-isopropil-2-hexen-al	333859.938	0.0698	O
eicosyl-ciclohexano	320994.063	0.0671	S
1,6:3,4-dianhidro-2-deoxy-beta-d-lixo-hexopiranososa	271274.75	0.0567	O
2-butil-1-octanol	223818.5	0.0468	O
3,3-dimetilbutilbis(trifluorometil)boranometilglicinaT-B	36715.086	0.0077	O

Tabla B.2 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 2:1:1.

Compuesto	Área	Abundancia Relativa (%)	Tipo
3-metil-heptano	23899176	16.4212	S
Ciclohexano	15725845	10.8053	S
n,n-dimetil-hexacosilamina	7811046.5	5.3670	O
n-(1-metilbutilideno)-metanamina	5156499.5	3.5431	O
2-cloropropilundecilester, acidomalónico	5140453.5	3.5320	O
2-metil-undecanal	5050871.5	3.4705	O
tetrahidropiranoéter,n-decanol	4835081	3.3222	O
No se encontró	4301588	2.9556	O
3-etil-2-metil, heptano	3679106.75	2.5279	S
laurato de isoamilo	3552920.5	2.4412	O
2,4-dimetil, hexano	3456287	2.3748	S
tetrahidro-3,6-dimetil-2h-pirano-2-ona	3248901	2.2323	O
1,1,3-trimetil, ciclohexano	2007931.62	1.3797	S
4-(1-metiletil), heptano	1844526.12	1.2674	S
Heptano	1817536.37	1.2488	S
2,3,4-trimetil, hexano	1794583.62	1.2331	S
p-xileno	1698377.12	1.1670	A
Cicloheptano	1629042.37	1.1193	S
4-metil, decano	1591630.5	1.0936	S
4-metil, nonano	1577191.25	1.0837	S
2-butil-1-octanol	1575349.75	1.0824	O
2,3-dimetil-octano	1521091.37	1.0451	S
1-metil-2-propil, ciclopentano	1462776.25	1.0051	S
2-butil-1-octanol	1434369.87	0.9856	O
(1-metilpropil), ciclohexano	1306324.75	0.8976	S
3-etil-2-metil, heptano	1245991.5	0.8561	S

etil-ciclohexano	1178705.87	0.8099	S
3,7,11-trimetil-1-dodecanol	1125504.75	0.7733	O
Mesitileno	1066553.75	0.7328	A
3,5-dimetil, heptano	1058552.37	0.7273	S
3,4,4-trimetil-2-hexeno	1057392.5	0.7265	O
2-fenil-dec-2-yl, éster, ácido butírico	930498.938	0.6393	O
1,3-dimetil-cis-ciclohexano	897479.813	0.6167	S
3-metil-decano	853069.625	0.5861	S
1,1,2,3-tetrametil-ciclohexano	850453.563	0.5844	S
propil-ciclopentano	845558.25	0.5810	S
1,2-dimetil-trans-ciclohexano	832659.438	0.5721	S
2,6-dimetil, heptano	793822.188	0.5454	S
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	703916.688	0.4837	O
1,2-dimetil-cis-ciclohexano	685415.938	0.4710	S
3-metil, nonano	678123.688	0.4659	S
triclorodocosil, silano	672273.875	0.4619	O
Butilhexil, éster, ácido carbónico	646702.375	0.4444	O
1-hexil-3-metil, ciclopentano	640234	0.4399	S
4,8-dimetil-1-nonanol	621899.375	0.4273	O
1-hexil-2-nitrociclohexano	614919.875	0.4225	O
3-etil-octano	555272.5	0.3815	S
isobutilnonilester, ácido oxálico	535599.75	0.3680	O
heptil, éster, ácido fórmico	528462.313	0.3631	O
3,7-dimetil, decano	518642.125	0.3564	S
3-metil, decano	518363.125	0.3562	S
p-cimeno	495735.969	0.3406	A
2-fenil-dodec-2-en-1-yl, éster, ácido, butírico	493034.656	0.3388	O
2,6-dimetil,undecano	480677.5	0.3303	S
Isohexilpentil, éster, ácido oxálico	471467.781	0.3239	O
1-yodo-2-metil, undecano	470080.094	0.3230	O
alfa.alfa.-dimetilbencil, isobutirato	458229.938	0.3149	O
5-metil-1-hepteno	438450.875	0.3013	O
triclorodocosil, silano	421024	0.2893	O
2-metilbutilester,acidotricloroacetico	391335.625	0.2689	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	356266.125	0.2448	O
2-butil-1-octanol	336285.063	0.2311	O
8-metil-1-deceno	327161.813	0.2248	O
2,3-dimetil-nonano	326666.5	0.2245	S
1,1,3,3-tetrametil, ciclopentano	323832	0.2225	S
1-hexil-3-metil, ciclopentano	308138.969	0.2117	S
cis-9,10-epoxyoctadecan-1-ol	303539	0.2086	O

1-metil-2-(3-metilpentil), ciclopropano	300094.875	0.2062	S
nonilpropil, éster, ácido oxálico	296760.156	0.2039	O
allilnonil, éster, ácido oxálico	295594.313	0.2031	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	294776.625	0.2025	O
1,2-dimetil-3-(1-metiletil), ciclopentano	294557.5	0.2024	S
2,3,7-trimetil, octano	292758.094	0.2012	S
(1-metilpropil), ciclooctano	289400.219	0.1988	S
butilnonil, éster, ácido carbónico	274633.438	0.1887	O
1,2,3-trimetil-(1.alfa,2.beta,3.alfa), ciclohexano	271163.563	0.1863	S
allildecil, éster, ácido oxálico	262770.563	0.1806	O
n-4-carbometoxifenil-benzoilmet- acidoglutaricomonoamida	259862.781	0.1786	O
2,4-dimetil, pentano	254210.531	0.1747	S
metil, ciclopentano	248023.516	0.1704	S
allilnonil, éster, ácido oxálico	243205.641	0.1671	O
2-fenil-undec-2-en-1-ylester, ácido butírico	236217.188	0.1623	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	227586.719	0.1564	O
allilnonil, éster, ácido oxálico	222243.859	0.1527	O
2-nitro-1-octanol	219639.75	0.1509	O
2-amino-5-(hexadeciltio)-1,3,4-tiadiazol	216620.234	0.1488	O
2,3,5,8-tetrametil, decano	214693.281	0.1475	S
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	213226.25	0.1465	O
7-metil-(z)-2-deceno	209431.094	0.1439	S
(e)-2-nonen-1-ol	209207.438	0.1437	O
(1-metilpropil), ciclohexano	197573.047	0.1358	S
Ciclobutanol	193940.781	0.1333	O
2-amino, nonadecano	193322.891	0.1328	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	192460.016	0.1322	O
allildecil, éster, ácido oxálico	183320.359	0.1260	O
4-metil-2-oxetanova	177682.438	0.1221	O
Ciclobutanol	176053.656	0.1210	O
8-metil-1-deceno	167328.141	0.1150	O
1,2-dimetil-3-pentil-(1.alfa,2.alfa,3.alfa)- ciclopropano	167254.797	0.1149	S
1-(eteniloxi)-2-metil, propano	158590.219	0.1090	O
n-(5-clorovaleril)-hexilester,d-alanina	158053.688	0.1086	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	157732.047	0.1084	O
1-cloro, heptano	154335.969	0.1060	O
(3,3-dimetilbutil), oxirano	152294.391	0.1046	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	149051.609	0.1024	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	144811.875	0.0995	O
6-etil-2-metil, decano	136845.078	0.0940	S

2-amino, nonadecano	136017.172	0.0935	O
(3,3-dimetilbutil), oxirano	132325.016	0.0909	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	127393.586	0.0875	O
2,2,5,5-tetrametil, hexano	115976.969	0.0797	S
n-octil-1-octanamina	113016.367	0.0777	O
pentafluorofenil, éster, ácido nonanoico	112694.852	0.0774	O
3-bromo, decano	109900.531	0.0755	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	109082.422	0.0750	O
6-amino-2-metil-2-heptanol	108651.453	0.0747	O
(2s,3s)-(-)-3-propiloxirano, metanol	108149.094	0.0743	O
6-metil-1-octeno	102850.078	0.0707	O
n-alliloxicarbonil-tetradecilester, d-alanina	96775.008	0.0665	O
2,2-dimetilpropil-trifluoroester, ácido acético	93230.859	0.0641	O
nonilciclobutil, éster, ácido oxálico	92249.492	0.0634	O
1-hexil-2-nitrociclohexano	87598.555	0.0602	O
1,6-anhidro-3,4-dideoxi-beta-d-glucohexopiranosas	85732.289	0.0589	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	81728.328	0.0562	O
5,5-dimetil-1-hexeno	74110.102	0.0509	O
2-amino, nonadecano	72435.945	0.0498	O
Ciclobutanol	72282.531	0.0497	O
3-(15-hexadecinilideno)dihidro-4-hidroxi-5-metil-2(3h)-furanona	71605.273	0.0492	O
(2-aziridinilet)amino	60581.82	0.0416	O
bis(1,1-dimetilet)etil,(bromometil)metil, ácido propanodioico	55748.285	0.0383	O
(s)-3,4-dimetilpentanol	54798.488	0.0377	O
4-ciano-4-(3,4-dimetoxifenil)-8-azanonano	53119.977	0.0365	O
1,3-dioxolano	52747.699	0.0362	O
(8)-3,4-dimetilpentanol	49883.516	0.0343	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	45852.254	0.0315	O
2-amino, nonadecano	43162.629	0.0297	O
6-amino-2-metil-2-heptanol	37545.281	0.0258	O
dl-alanil-l-alanina	36244.367	0.0249	O
dl-alanil-l-alanina	33611.262	0.0231	O
hidroxiurea	27363.348	0.0188	O

Tabla B.3 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 1:0.5:1.

Compuesto	Área	Abundancia Relativa (%)	Tipo
Ciclohexano	292079616	40.5078	S
3-metil,heptano	120408336	16.6991	S
Heptano	25113704	3.4830	S
2,4-dimetil, hexano	16687382	2.3143	S
4-metil, nonano	14906417	2.0673	S
metil, ciclohexano	12504290	1.7342	S
1,1,3-trimetil, ciclohexano	10402871	1.4427	S
6-amino-2-metil-2-heptanol	10286357	1.4266	O
2-etil-1-hexanol	9602080	1.3317	O
n-hexano	9214174	1.2779	S
4-etil-1-octin-3-ol	8273663.5	1.1475	O
2-n-heptilciclopentanona	8196968	1.1368	O
3-etil-2-pentadecanona	7455715.5	1.0340	O
1,2-dimetil-trans-ciclohexano	7067430.5	0.9802	S
triclorodocosil-silano	6871906	0.9530	O
nonil, éster, ácido-3-cloropropionico	6265664.5	0.8690	O
2-etilhexilisobutilester,ácidosulfurico	6149503.5	0.8529	O
triclorodocosil-silano	5765585.5	0.7996	O
2,3,4-trimetil, hexano	5743123.5	0.7965	S
2,5-dimetil, heptano	5610331.5	0.7781	S
metil, ciclopentano	5423773	0.7522	S
1,3-dimetil-trans-ciclohexano	5142414	0.7132	S
3,3,6,6-tetrametil-1,4-ciclohexadieno	4881295.5	0.6770	O
butil-2-etilhexil, éster, ácido sulfuroso	4216406.5	0.5848	O
p-xileno	4212729.5	0.5843	S
etil-ciclopentano	4170563	0.5784	S
3-metilbutil-2-éster, ácido isovalérico	3939680.75	0.5464	O
5-metil, decano	3906083.25	0.5417	S
2,3-dimetil, octano	3589923.25	0.4979	S
3,3-dimetil, octano	3506886	0.4864	S
2,6-dimetil, heptano	3186808.5	0.4420	S
2-butil-1-octanol	3067249.5	0.4254	O
2,5-dimetil, octano	3004822.25	0.4167	S
tetrahydrogeranil, formato	2982053.75	0.4136	O
propil, ciclopentano	2864358	0.3973	S
2,5-dimetil, heptano	2736070.25	0.3795	S
3-etil-2-metil, heptano	2733084	0.3790	S
(1-metilpropil), ciclohexano	2613666	0.3625	S

3,7,11-trimetil-1-dodecanol	2512259.25	0.3484	O
8-metil-1-undeceno	2434586.25	0.3376	O
2,3-dimetil, pentano	2403874	0.3334	S
2-fenil-dec-2-yl, éster, ácido butírico	2238331.25	0.3104	O
1-hexil-3-metil, ciclopentano	2235998.75	0.3101	S
3,4-dimetil-1-deceno	2176097.75	0.3018	O
1,1,2,3-tetrametil, ciclohexano	2137155	0.2964	S
but-3-yn-1-yl-undecil, éster, ácido carbónico	1915559	0.2657	O
3-metil, decano	1886209.37	0.2616	S
2,3,5-trimetil, hexano	1750855.12	0.2428	S
1-cloro, hexadecano	1602561.12	0.2223	O
1,1-dimetil, ciclohexano	1536752.25	0.2131	S
2-cloro, hexano	1507313.12	0.2090	O
p-cimeno	1435786.87	0.1991	S
2,6-dimetil, undecano	1378523	0.1912	S
1-hexil-2-nitrociclohexano	1331685	0.1847	O
heptilisoheptil, éster, ácido oxálico	1272829.37	0.1765	O
4-metil-7-(1-metiletil)-2-oxepanona	1202576.87	0.1668	O
p-xileno	1201882	0.1667	S
3,7-dimetil, decano	1175383.62	0.1630	S
1,2,3-trimetil-(1.alfa,2.beta,3.alfa), ciclohexano	1095197.37	0.1519	S
3,3,6,6,9,9-hexametil-cis,cis,tetraciclo(6.1.0.0(2,4).0(5,7)), nonano	1076472	0.1493	S
1-yodo-2-metil, undecano	1075667.37	0.1492	O
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	1050522.62	0.1457	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	1050329.75	0.1457	O
undec-10-yn-oic, ácido dodecil, éster	940924.188	0.1305	O
2-fenil-dodec-2-en-1-yl, éster, ácido butírico	932624.625	0.1293	O
1,3,8-p-menthatrieno	929085.438	0.1289	O
2,6-dimetil, heptadecano	921657.125	0.1278	S
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	890756.313	0.1235	O
1,2-dimetil, ciclooctano	882416.25	0.1224	S
2-propil-1-heptanol	858982.313	0.1191	O
allildecil, éster, ácido oxálico	787814.5	0.1093	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	762415.063	0.1057	O
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	736054.063	0.1021	O
3-metil-cicloocteno	731499.313	0.1014	S
2,3,4-trimetil-2-penteno	718098.438	0.0996	O
2-fenil-dodec-2-en-1-yl-ester, ácido butírico	684854.688	0.0950	O
10-undecenil, éster, ácido pentafluoropropionico	665932.688	0.0924	O
5-(hexadeciltio)-1,3,4-tiadiazol-2-amino	642381.813	0.0891	O
2-etil-1-decanol	637438	0.0884	O

allilundecil, éster, ácido oxálico	617771.875	0.0857	O
1-butil-2-(2-metilpropil), ciclopropano	602905.813	0.0836	S
alliloctil, éster, ácido oxálico	578320.313	0.0802	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	534184.75	0.0741	O
1-metil-3-(2-metilpropil), ciclopentano	526421	0.0730	S
1,2-dimetil-3-pentil-(1.alfa,2.alfa,3.alfa), ciclopropano	492255.875	0.0683	S
2,6,10-trimetil, dodecano	461942.344	0.0641	S
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	453671.344	0.0629	O
allilundecil, éster, ácido oxálico	447450.875	0.0621	O
allildecil, éster, ácido oxálico	433122.563	0.0601	O
3-bromo, decano	415318.594	0.0576	O
1-cloro-5,10-pentadecadiino	405059.906	0.0562	O
allildecil, éster, ácido oxálico	395706.5	0.0549	O
1-yodo-2-metil, undecano	379503.344	0.0526	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	378164.531	0.0524	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	354324	0.0491	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	350491.25	0.0486	O
2-nitrofeniloctil, éster, ácido dietilmalónico	330820.875	0.0459	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	325425.188	0.0451	O
8-metil-1-deceno	325297.75	0.0451	O
1-yodo-2-metil, undecano	314317.188	0.0436	O
Tridemorfo	313348.656	0.0435	O
alliloctadecil, éster, ácido oxálico	302276.313	0.0419	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	274611	0.0381	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	259458.781	0.0360	O
4-trifluorometil, ácido benzoico, octadecil, éster	249315.984	0.0346	O
2,3-dehidro-4-oxo-beta-ionona	236932.406	0.0329	O
3-(15-hexadecinilideno)dihidro-4-hidroxi-5-met-2(3h), furanona	228467.406	0.0317	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	228118.219	0.0316	O
(3-metilpentil), ciclohexano	224897.203	0.0312	S
2-etil-octadecil, éster, ácido hexanoico	191396.75	0.0265	O
1-yodo-2-metil, undecano	169021.047	0.0234	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	168996.828	0.0234	O
1-yodo-2-metil, undecano	158258.875	0.0219	O
allilundecil, éster, ácido oxálico	157882.297	0.0219	O
Pentobarbital	150993.859	0.0209	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	132943.328	0.0184	O
3-(15-hexadecinilideno)dihidro-4-hidroxi-5-met-2(3h), furanona	113180.656	0.0157	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	87885.352	0.0122	O

eicosil, ciclohexano	84945.938	0.0118	S
----------------------	-----------	--------	---

Tabla B.4 Lista de compuestos del crudo con NiFeMo 1:1:0.5.

Compuesto	Área	Abundancia Relativa (%)	Tipo
Ciclohexano	283374144	48.1263	S
3-metil-heptano	83118824	14.1163	S
Heptano	17574620	2.9848	S
3,5-dimetil, heptano	11480265	1.9497	S
2,4-dimetil, hexano	11383039	1.9332	S
7-metil-4-octanol, acetato	9066193	1.5397	O
metil, ciclohexano	8540278	1.4504	O
bicloro(2.1.1)hexan-2-ol, 2-etenil	6708733	1.1394	O
Pentano	5776264.5	0.9810	S
3-etil-2-metil, heptano	5715803	0.9707	S
[6-ciclopentil-3-(3-ciclopentilpropil)hexil], benceno	5092928.5	0.8649	A
n-hexano	5001971.5	0.8495	S
3-etil, octano	4931022	0.8375	S
2,3-dimetil, heptano	4797730.5	0.8148	S
1,1,2-trimetil, ciclohexano	4790078.5	0.8135	S
triclorodocosil-silano	4606283	0.7823	O
2,3,4-trimetil, hexano	4212217	0.7154	S
2,3-dimetil, octano	4044852.75	0.6870	S
p-xileno	3874450	0.6580	A
4-pentadecanol	3787870.5	0.6433	O
n,n-dimetil-2-butanoamina	3659207	0.6215	O
metil, ciclopentano	3570203.25	0.6063	S
1,3-dimetil-trans-ciclohexano	3520622.25	0.5979	S
2,3-dimetil, pentano	3458983.5	0.5875	S
2-metil, pentano	3185161	0.5409	S
etil-ciclopentano	2987783.75	0.5074	S
1,2dimetil-trans-ciclohexano	2840089	0.4823	S
2-butil -1-octanol	2811410.5	0.4775	O
etil, ciclohexano	2637059	0.4479	S
2,5-dimetil, heptano	2444298.75	0.4151	S
2,3-dimetil, octano	2330559.5	0.3958	S
4-metil, decano	2322645.5	0.3945	S
2-butil-1-octanol	2119328	0.3599	O

propil, ciclopentano	2049201.37	0.3480	S
3-etil-2-metil-heptano	2000900.75	0.3398	S
1,2-dimetil-cis-ciclohexano	1942720	0.3299	S
formato de tetrahidrogeranil	1934763.37	0.3286	O
2,6-dimetil, heptano	1890302.12	0.3210	S
(2-metilpropil)-ciclopentano	1822301.25	0.3095	S
2-metil, pentano	1627004.12	0.2763	S
1,2,3-trimetil, benceno	1621080.25	0.2753	A
3,7,11-trimetil-1-dodecanol	1529674.75	0.2598	O
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	1473110.5	0.2502	O
hexil-ciclopentano	1470286.87	0.2497	S
1,1,2,3-tetrametil-ciclohexano	1331505.5	0.2261	S
isohexilpentil, éster, ácido oxálico	1322626.75	0.2246	O
alfa.alfa-dimetilbencil, isobutirato	1309263.12	0.2224	O
5,6-dimetil, undecano	1292129.5	0.2194	S
1,2,3-trimetil-(1.alfa,2.beta,3.alfa), ciclohexano	1132785.5	0.1924	S
6,10,13-trimetiltetradecanol	1089431.87	0.1850	O
3-metil, nonano	1014851.75	0.1724	S
2,2,3,3-tetrametil, pentano	1006178.06	0.1709	S
allildodecil éster, ácido oxálico	998565.25	0.1696	O
1-etil-2-metil-cis-ciclohexano	983992.938	0.1671	S
3,3-dimetil-1,2-epoxybutano	971987.563	0.1651	O
heptilisohexil, éster, ácido oxálico	945513.313	0.1606	O
1-hexil-2-nitrociclohexano	918580.938	0.1560	O
2-metil,2-undecanotiol	900681.75	0.1530	O
2-cloro,hexano	887563.438	0.1507	O
triclorodocosil-silano	849382.375	0.1443	O
2,6-dimetil-undecano	841205.875	0.1429	S
isobutilnonil éster, ácido oxálico	812001.75	0.1379	O
3-etil, octano	753765.125	0.1280	S
Etilbenceno	741690.375	0.1260	A
p-cimeno	728331.688	0.1237	A
4-metil-7-(1-metiletil)-2-oxepanona	704090.125	0.1196	O
butilnonil, éster, ácido carbónico	693938.75	0.1179	O
3,7-dimetil, decano	668445.625	0.1135	S
2-fenil-dec-2-yl-éster, ácido butírico	645880.688	0.1097	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	636149.063	0.1080	O
n-(4-bromo-n-butil)-2-piperidinona	619851.438	0.1053	O
6-metil-2-heptanol, pentafluoropropinato	613155.188	0.1041	O
2-butil-1-octanol	570349.5	0.0969	O
heneicosilo, ciclopentano	569922.875	0.0968	S

cis-9,10-epoxyoctadecan-1-ol	557822.188	0.0947	O
7-metil-,(z)-2-deceno	557261.125	0.0946	S
2-fenil-undec-2-en-1-yl-éster, ácido butírico	552553.375	0.0938	O
1,2-dimetil, ciclooctano	544298.25	0.0924	S
2,6-dimetil, heptadecano	540321.688	0.0918	S
2-metil-2-undecanotiol	518371.688	0.0880	O
2,3-dimetil, nonano	507089.375	0.0861	S
Ciclohexanopropanol	486475.25	0.0826	O
2-metil-2-penteno	486263.938	0.0826	O
2,6,10,14-tetrametil, heptadecano	442039.406	0.0751	S
nonilvinil, éster, ácido carbónico	434070.063	0.0737	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	427496.406	0.0726	O
6-metil-2-heptanol, pentafluoropropionato	426056.188	0.0724	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	421224.313	0.0715	O
7-metil-(z)-2-deceno	388669.156	0.0660	O
2-amino-octadec-7-ene-1,3-diol, butanoboronato	385521.531	0.0655	O
5-metil-2-(1-metiletil)-1-hexanol	381672.875	0.0648	O
1,2-dimetil-3-pentil-(1.alfa.,2.alfa.,3.alfa), ciclopropano	370900.969	0.0630	O
1-yodo-2-metil, undecano	359825.781	0.0611	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	346732.469	0.0589	O
etilneopentil, éster, ácido oxálico	332546.219	0.0565	O
(z)-2-hepteno	305622.125	0.0519	O
allilundecil, éster, ácido oxálico	303838.969	0.0516	O
1-octadecilo	303735.125	0.0516	O
2,6,10-trimetil, dodecano	291515.844	0.0495	S
alliloctil, éster, ácido oxálico	281970.5	0.0479	O
9-metil-1-undeceno	281931.063	0.0479	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	272805.094	0.0463	O
1-cloro-5,10-pentadecadiino	258901.672	0.0440	O
alildecil, éster, ácido oxálico	253883.156	0.0431	O
1-yodo-2-metil, undecano	246876.547	0.0419	O
alilpentadecil, éster, ácido oxálico	236903.047	0.0402	O
nonilvinil, éster, ácido carbónico	225620.031	0.0383	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	225043.672	0.0382	O
(28,38)-(-)-3-propiloxiranometanol	213973.313	0.0363	O
pentafluorofenil, éster, ácido nonanoico	207135.547	0.0352	O
1-yodo-2-metil, undecano	182905.484	0.0311	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	179958.906	0.0306	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	176504.016	0.0300	O
3-bromo, decano	173667.5	0.0295	O
2,3-epoxihexanol	165686.656	0.0281	O

1-(eteniloxy), octadecano	159924.484	0.0272	O
d-alanina,n-alliloxycarbonil-tetradecil, éster	158801.547	0.0270	O
2-nitrofeniloctil, éster, ácido dietil-malónico	153828.016	0.0261	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	153279.313	0.0260	O
1-cloroundecano	150196.297	0.0255	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	145475.891	0.0247	O
ciclobutilnonil, éster, ácido oxálico	142590.406	0.0242	O
isobutilnonil, éster, ácido oxálico	139891.422	0.0238	O
alilnonil, éster, ácido oxálico	137479.406	0.0233	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	137460.141	0.0233	O
3,4,5,6-tetrametil, octano	136431	0.0232	S
alliloctil, éster, ácido oxálico	117237.07	0.0199	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	109980.008	0.0187	O
4-trifluoroacetoxioctano	104010.125	0.0177	O
6-amino-2-metil-2-heptanol	100391.25	0.0170	O
hexadecil, éster, ácido hexanoico	96723.219	0.0164	O
1-bromo-3-(2-bromoetil), heptano	89380.75	0.0152	O
allilpentadecil, éster, ácido oxálico	88098.969	0.0150	O
2-amino, nonadecano	80493.82	0.0137	O
2,6,11-trimetil, dodecano	78111.469	0.0133	S
ciclobutilnonil, éster, ácido oxálico	78005.156	0.0132	O
4-cyanofenil, éster, ácido-6-clorohexanoico	66528.859	0.0113	O
decil, ciclohexano	61144.648	0.0104	S
2-amino, nonadecano	52504.219	0.0089	O
n-metil-1-octadecan-amina	49010.883	0.0083	O
alliloctil, éster, ácido oxálico	48453.457	0.0082	O
diamida,n,n'-bis(2-octil), ácido oxálico	41957.848	0.0071	O

Anexo C “Diagrama de flujo general del proyecto”.

En la figura C.1 se muestra un esquema general de las principales actividades realizadas en el presente proyecto de investigación.

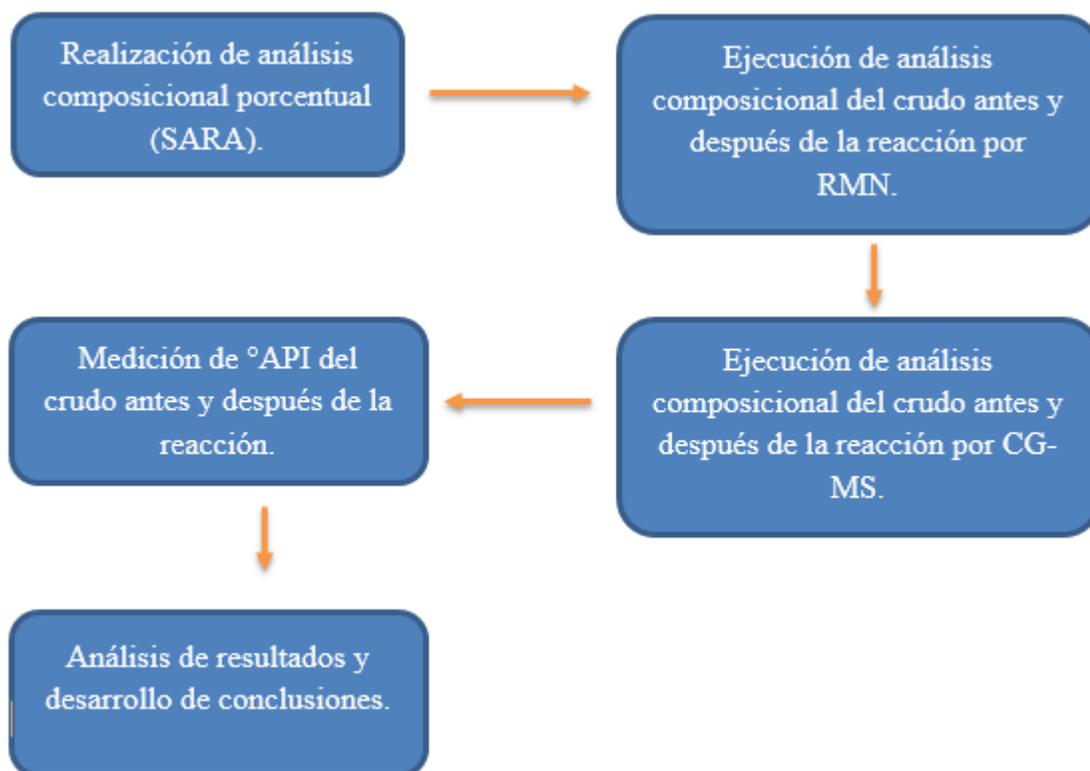


Figura C.1 Diagrama de flujo general del proyecto.