



Universidad
Industrial de
Santander



Espectrometría de masas de ultra alta resolución como herramienta de análisis de fondos de vacío y sus fracciones

Jornadas científicas UIS- 2014

Por:

M. Sc. Diana Catalina Palacio Lozano

Phd. Rafael Cabanzo

Phd. Enrique Mejía Ospino

Grupo de investigación

LEAM

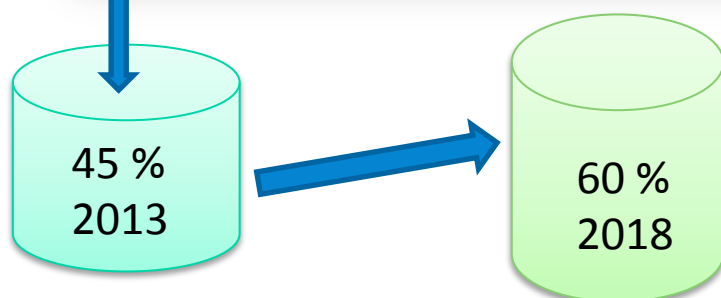


Contenido

- Introducción
- Marco teórico
- Metodología
- Resultados y análisis



Introducción



2.377 millones de barriles¹

Crudo convencional

Los crudos extrapesados están constituidos por contenidos de fondos de vacío de entre 40-60%

Mezcla compleja de hidrocarburos que contienen varios miles de especies moleculares diferentes con heteroátomos como **S, N, O, V y Ni**.

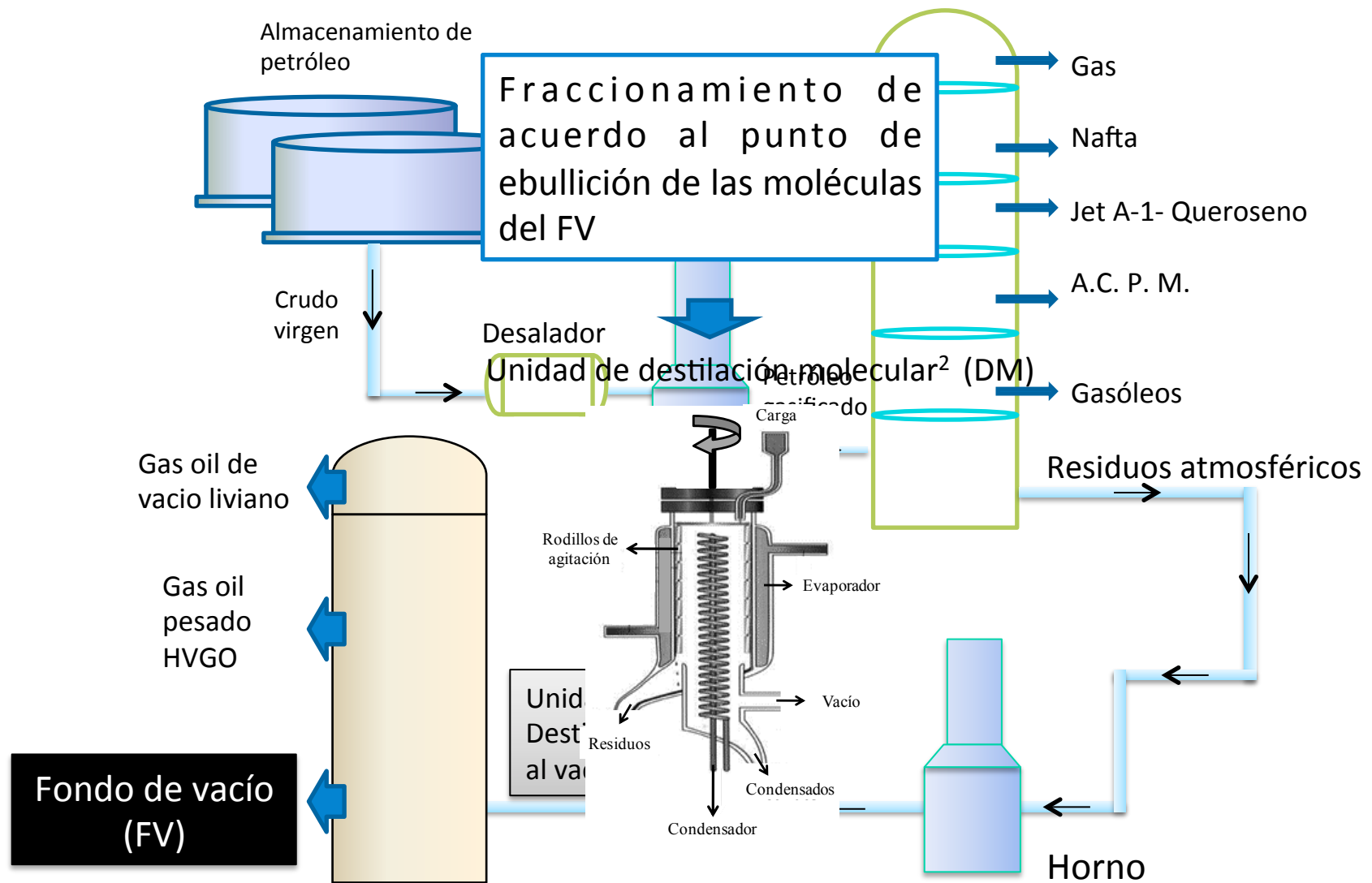
- ✓ Contaminación
- ✓ Envenenamiento de los catalizadores
- ✓ Formación de coque
- ✓ Corrosión
- ✓ Emulsiones
- ✓ Menor valor económico

¿Cómo caracterizar las fracciones más pesadas del crudo?

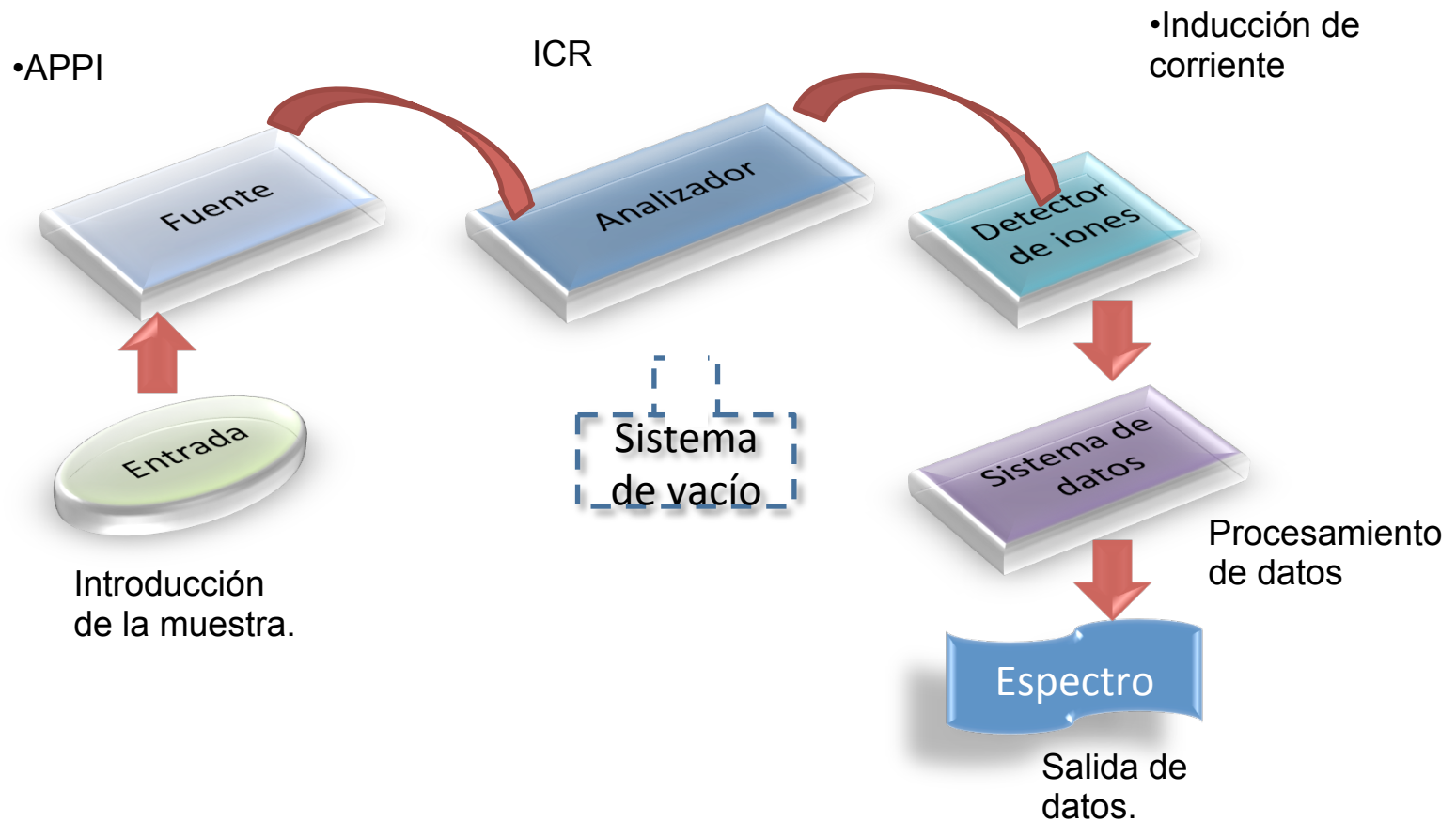
Introducción

Método de análisis	Información obtenida
Densidad	
Análisis elemental	Fracciones elementales de C, H, S, N, O, Ni, V
Análisis SARA	• Brindan información de las propiedades promedio de las muestras.
Osmometría de vapor (VPO)	• Técnicas como NMR puede proporcionar características estructurales medias.
Cromatografía de exclusión (GPC)	↓ • Espectrometría de masas de ultra alta resolución
Espectrometría de masas de ultra alta resolución	
Destilación simulada (SimDis)	Distribución del punto de ebullición
Resonancia magnética nuclear (NMR)	Fracción molar de carbón aromático, nafténico, parafínico

Marco teórico

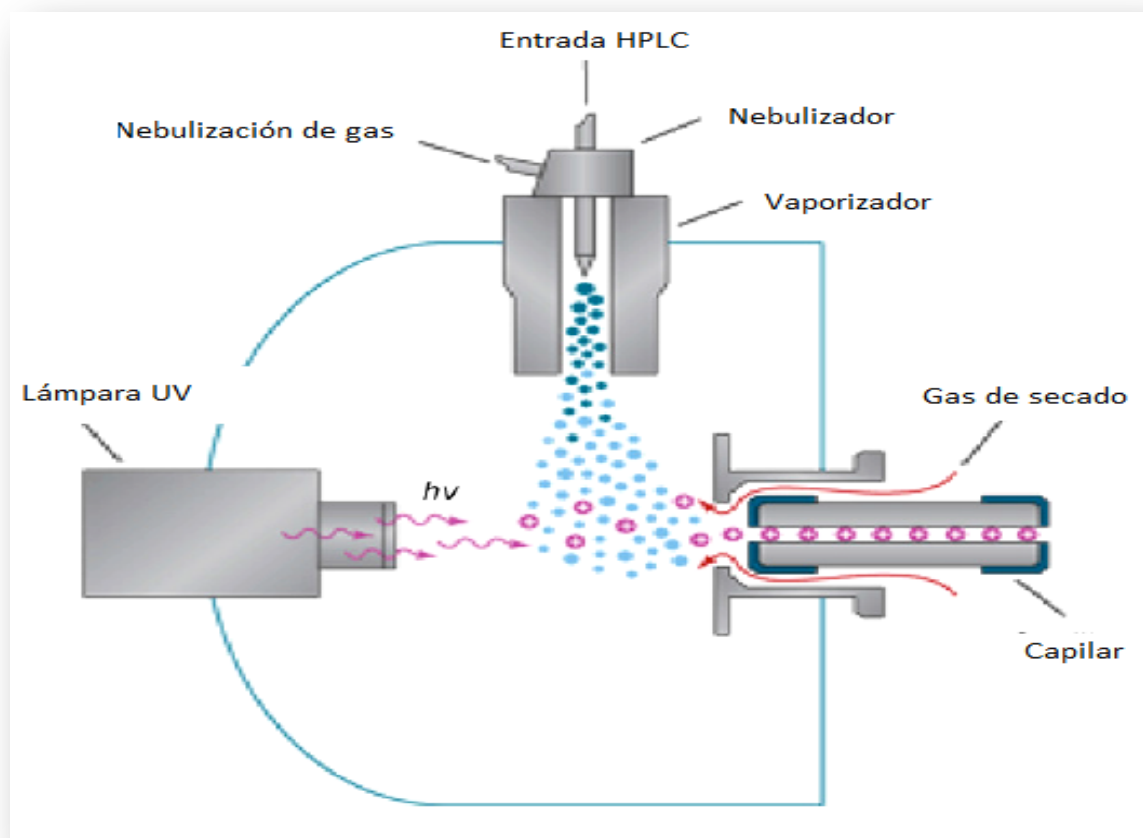


Marco teórico



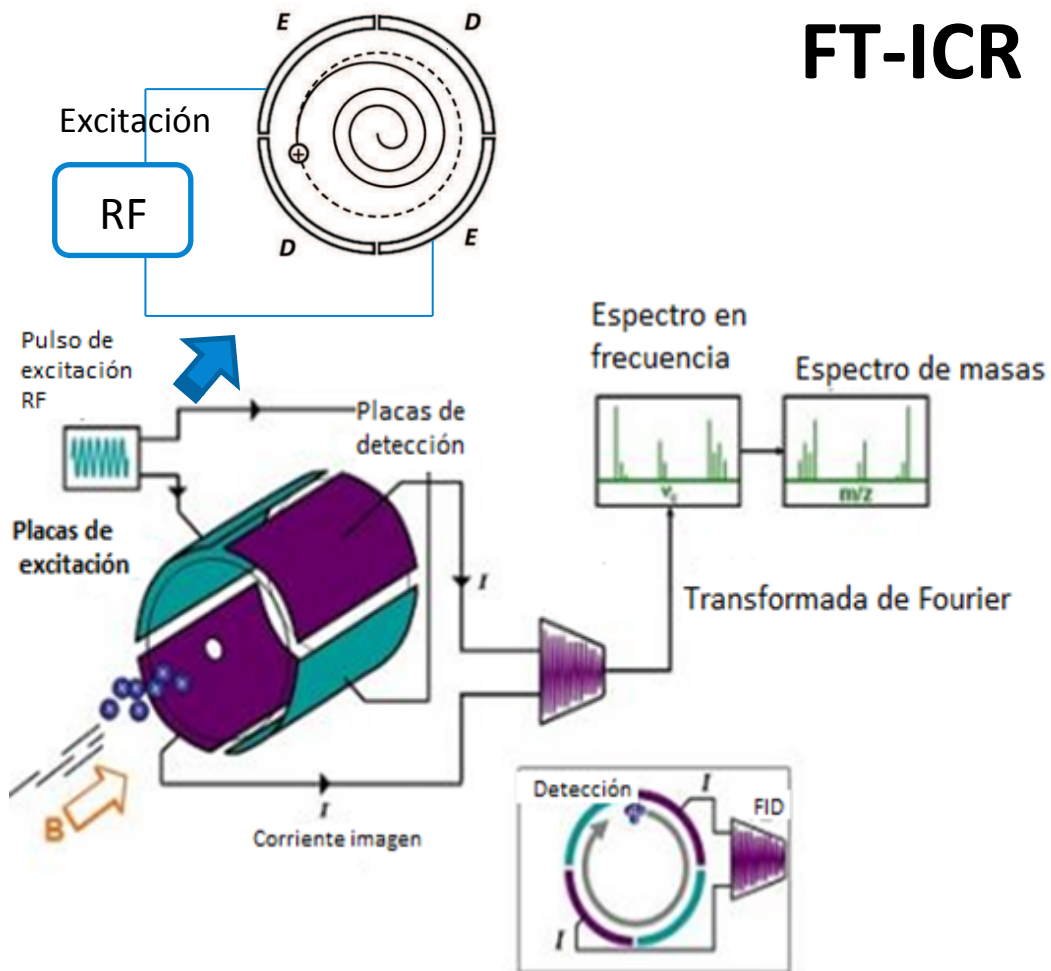
Marco teórico

Fotoionización a presión atmosférica APPI



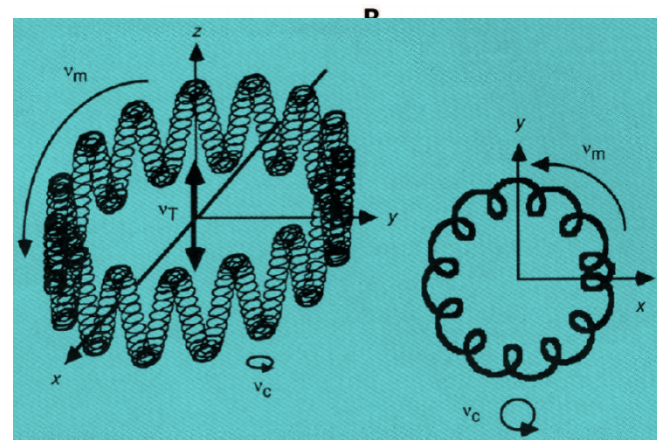
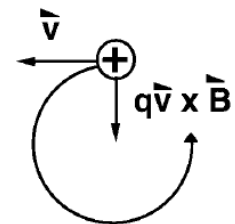
Marco teórico

FT-ICR



Frecuencia ciclotrónica
no perturbada:

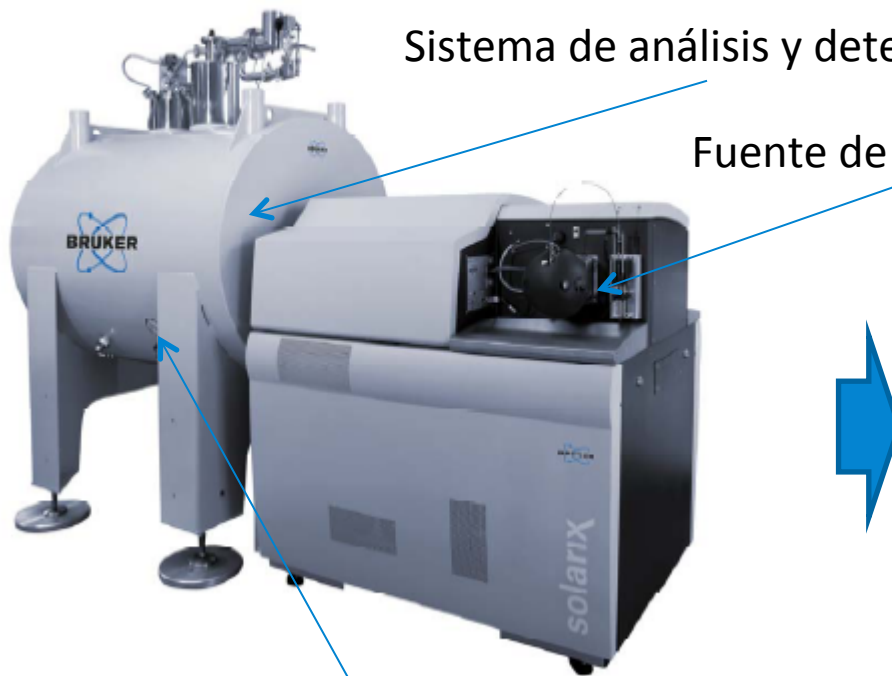
$$\omega_c = \frac{qB_0}{m}$$



[4] Alan Marshall , 1991

Sistema experimental: FT-ICR MS

solarix

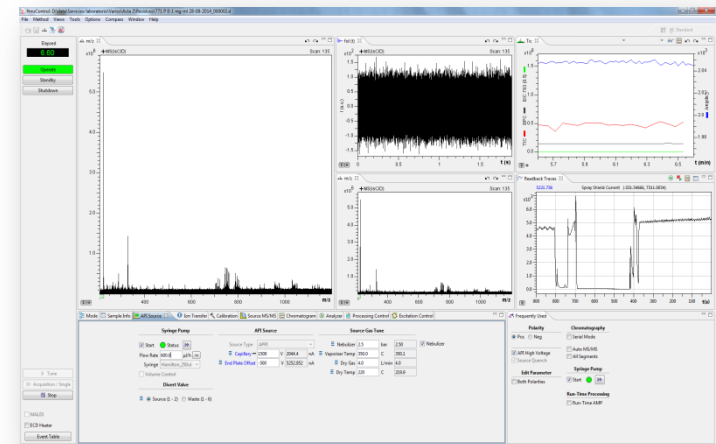


Sistema de análisis y detección

Fuente de ionización

Bruker Daltonics

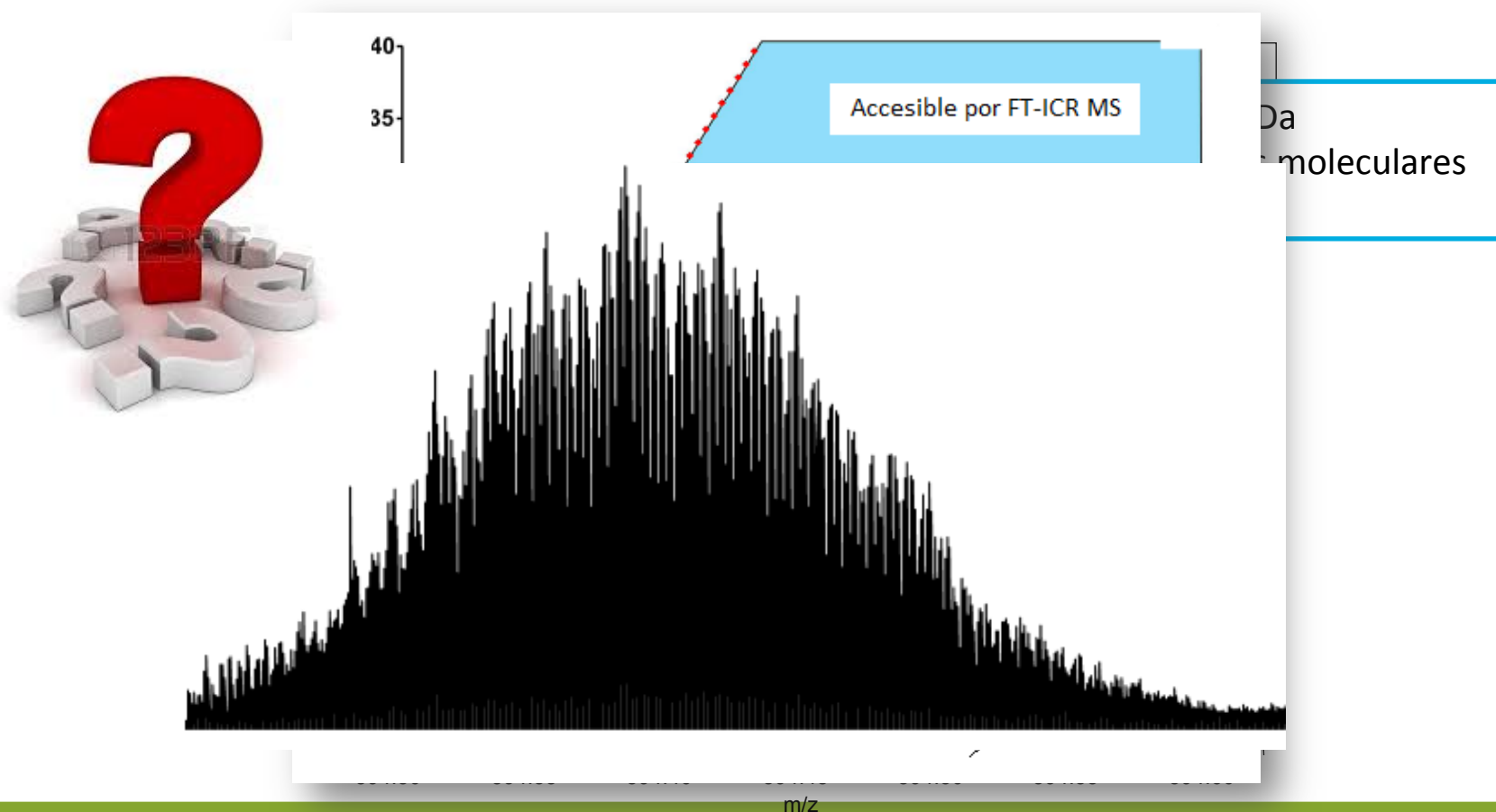
Magneto superconductor de 15 T



Sistema de control

Marco teórico

La espectrometría de masas de resonancia ión-ciclotrón con transformada de Fourier, FT-ICR MS, permite identificar y asignar inequívocamente la mayor cantidad de compuestos de muestras complejas como FV.



Marco teórico

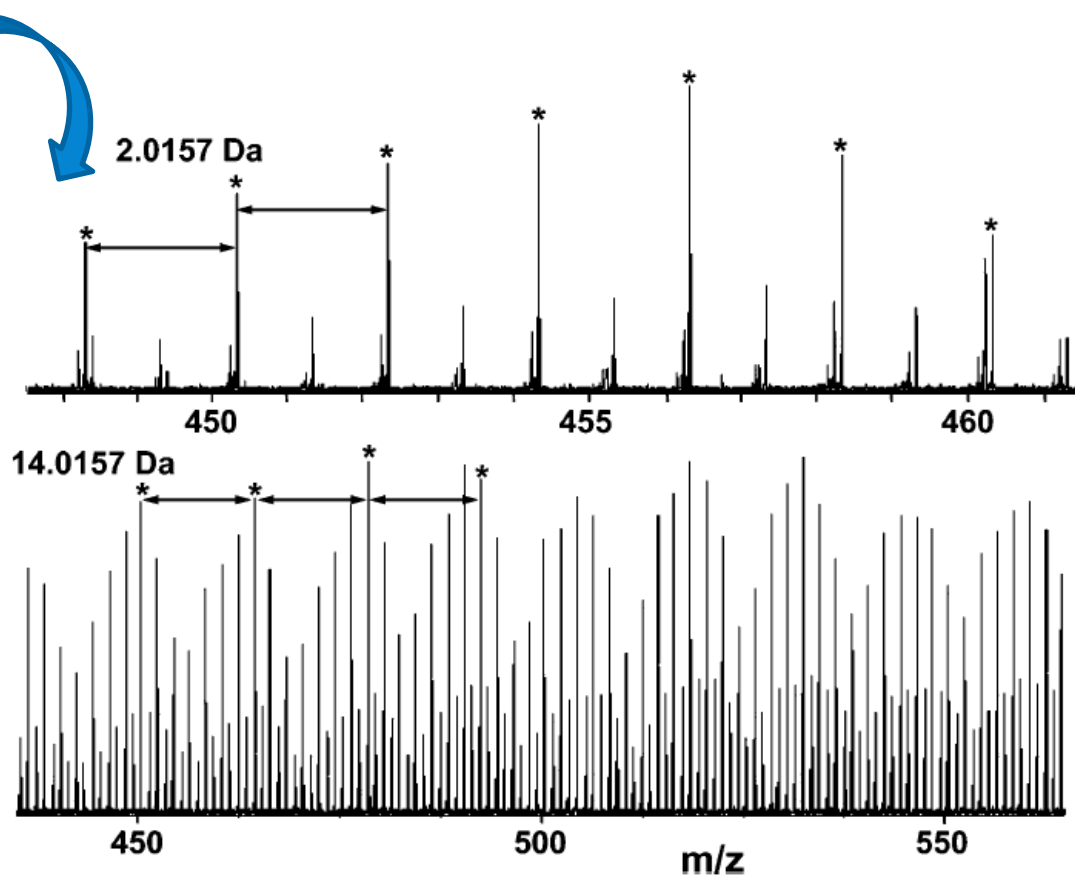
Caracterización avanzada del crudo

Estas especies corresponden a iones con la misma clase y número de carbonos, pero diferente “tipo”, es decir, diferente DBE.

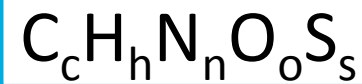
Iones de la misma clase, $C_cH_hN_nO_oS_s$, y el mismo tipo (DBE) pero se diferencian entre si por $-CH_2$

$$DBE = c - h/2 + n/2 + 1$$

Número de anillos más dobles enlaces



Alan Gg. Marshall, 2004



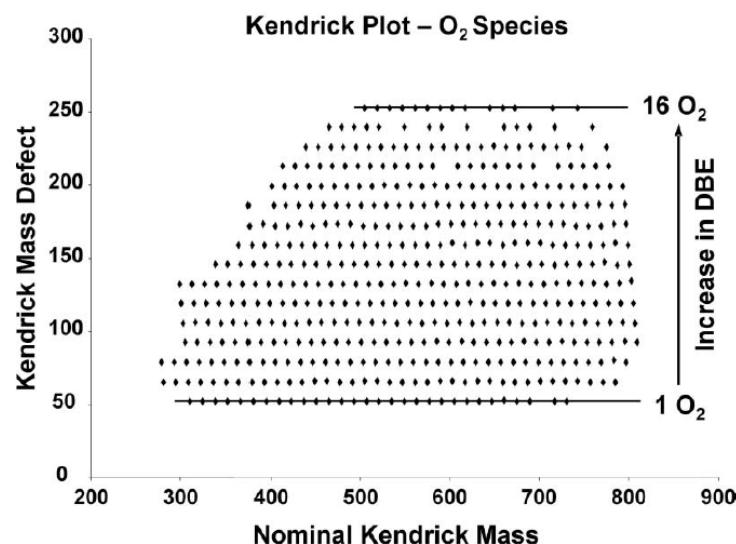
Marco teórico

Masa de Kendrick y gráficas de Kendrick:

La escala de masa de Kendrick aprovecha el espaciamiento de 14,01565 para revelar los miembros de la clase y tipo, pero que varía de acuerdo al número de carbonos

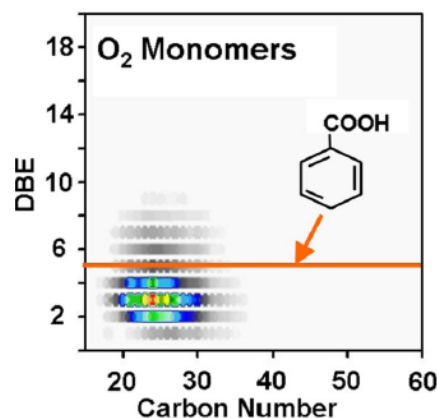
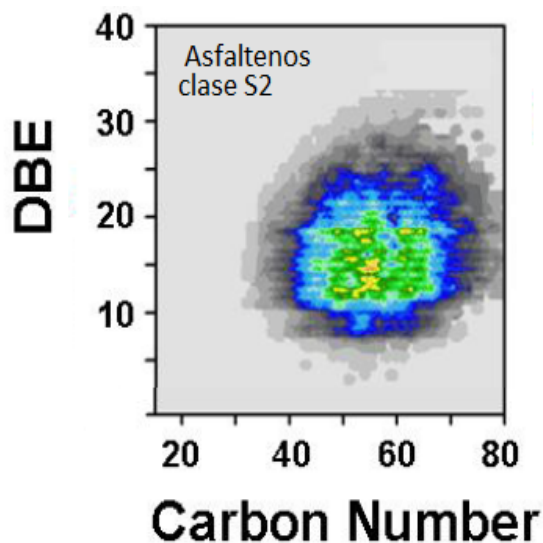
$$KMD = (Masa\ nominal - Masa\ de\ Kendrick) \times 100$$

proporciona el detalle químico elemental a tres niveles: la clase de heteroátomos, el tipo (DBE) y la distribución de carbonos.

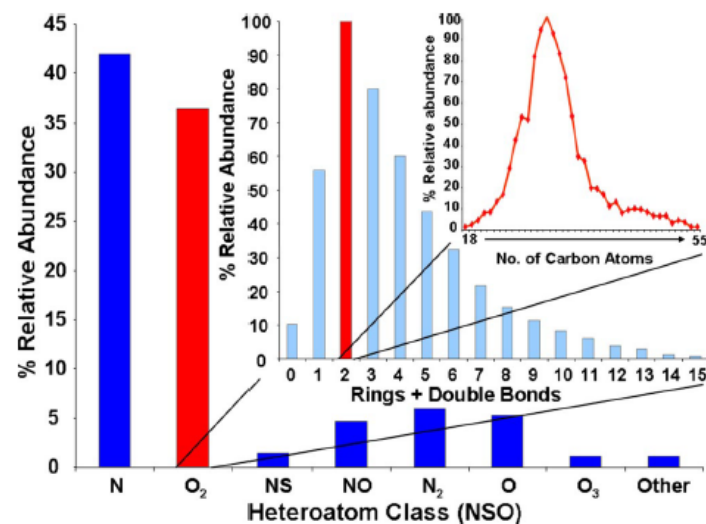


Marco teórico

DBE versus Número de carbonos



Clasificación composicional

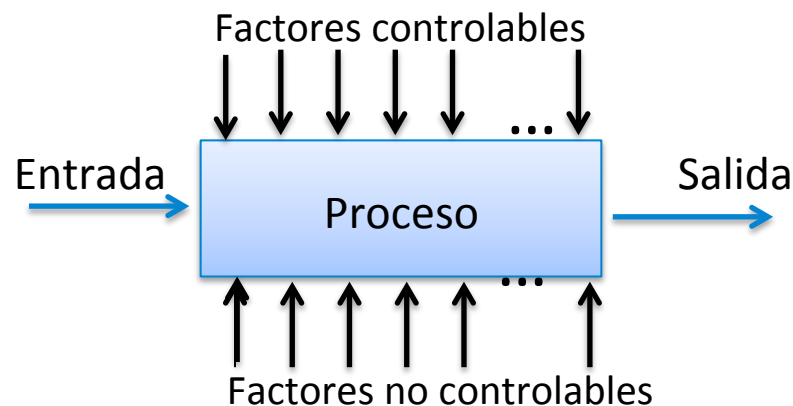


Marco teórico

Diseño de experimentos

Pautas generales para diseñar un experimento

1. Identificación y exposición del problema
 2. Elección de los factores, niveles y rangos
 3. Selección de la variable de respuesta
 4. Elección del diseño experimental
 5. Realización del experimento
 6. Análisis estadístico de los datos
- El diseño factorial es una herramienta analítica que permite considerar muchos parámetros en un experimento con un número mínimo de observaciones. También permite obtener una idea de la interacción de los parámetros que no es evidente cuando se considera solo un parámetro a la vez.



Diseño factorial. en cada ensayo del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores

$$2^k$$

Diseño 2²

	x ₁	x ₂
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Factores X₁ y X₂

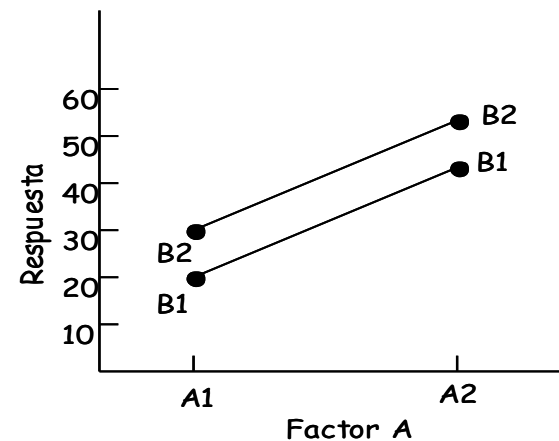
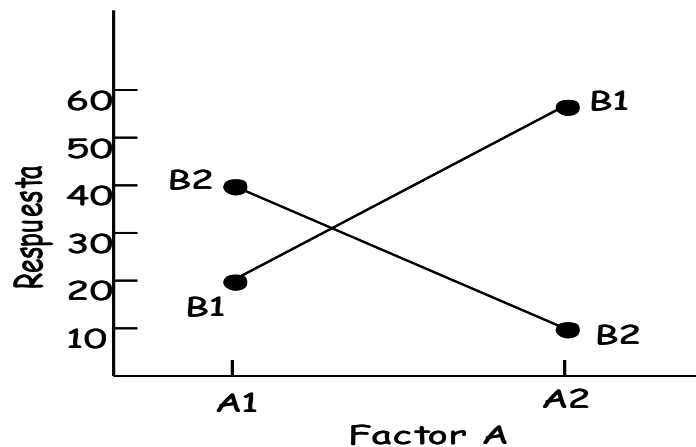
Niveles (-) y (+)

Número de experimentos: 2² = 4

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor.

Una interacción está presente cuando el cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor depende del nivel de un segundo factor.

- Si las líneas son paralelas entre sí, no existe interacción.
- Si las líneas no son paralelas entre sí, puede estar presente una interacción.



¿Cómo asegurar que la interacción es significativa?

Los valores p determinan cuales de los efectos en el modelo son estadísticamente significativos. Se compara el valor p con su nivel de significancia α (0,05) :

- si el valor p es menor que o igual a α , se debe concluir que el efecto es significativo.
- si el valor p es mayor que α , se debe concluir que el efecto no es significativo.

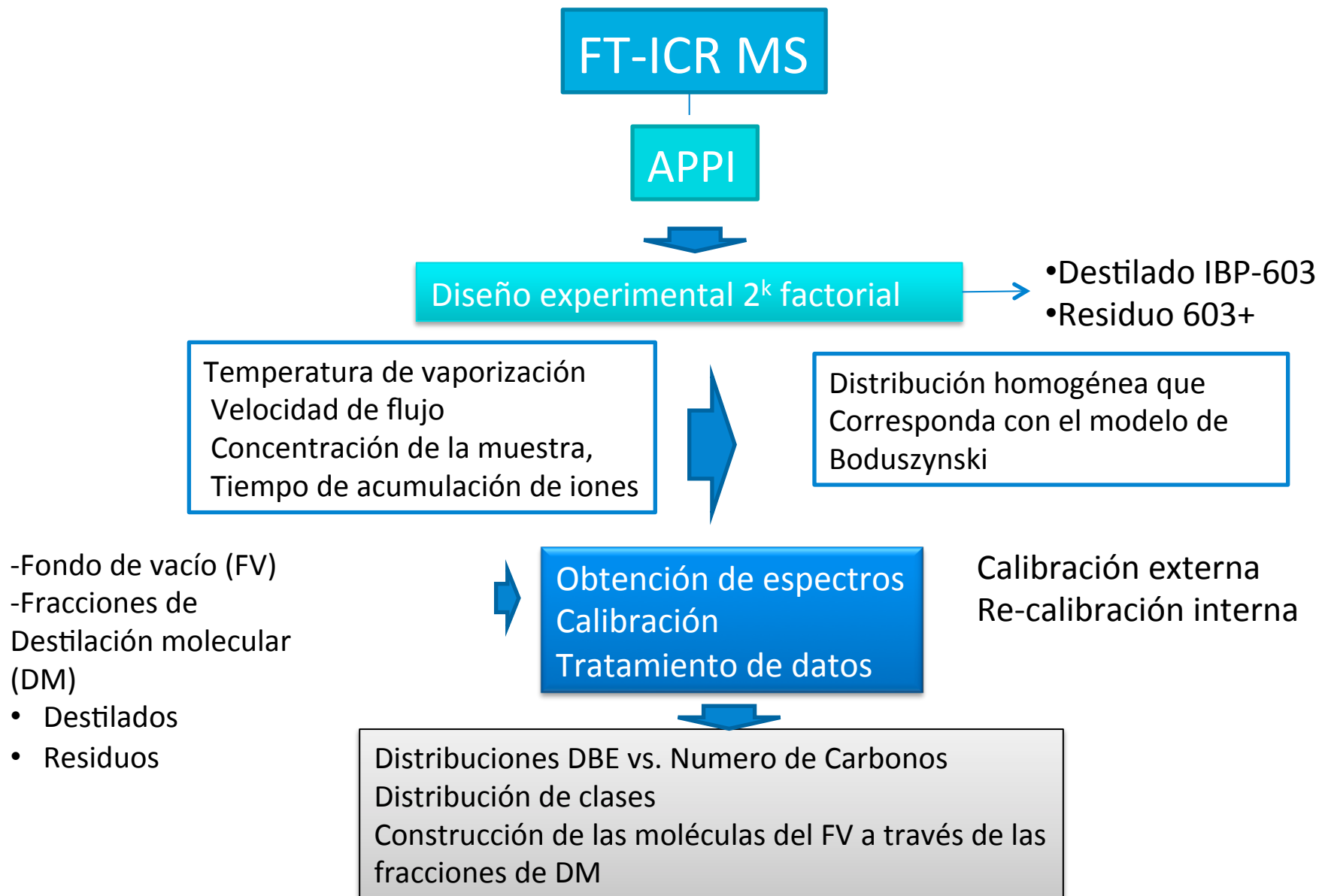
Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		56.043	21.0469	2.66	0.056
TempMedición		-1.229	0.9793	-1.25	0.278
Material	5.316	2.658	0.6780	3.92	0.017
PresIny	5.645	2.822	0.4008	7.04	0.002
TempIny	4.355	2.177	0.3783	5.76	0.005
TempEnfr	-3.457	-1.729	0.4198	-4.12	0.015
Material*PresIny	-0.723	-0.361	0.4146	-0.87	0.433
Material*TempIny	-1.025	-0.512	0.4434	-1.16	0.312
Material*TempEnfr	-0.208	-0.104	0.5099	-0.20	0.848
PresIny*TempIny	-0.837	-0.419	0.5099	-0.82	0.458
PresIny*TempEnfr	-0.055	-0.027	0.3824	-0.07	0.947
TempIny*TempEnfr	1.933	0.966	0.3807	2.54	0.064

→ R-cuad. = **98.02%** R-cuad.(pred.) = **70.86%** R-cuad.(ajustado) = **92.57%**

R^2 es la proporción de la variabilidad en la respuesta que el modelo explica

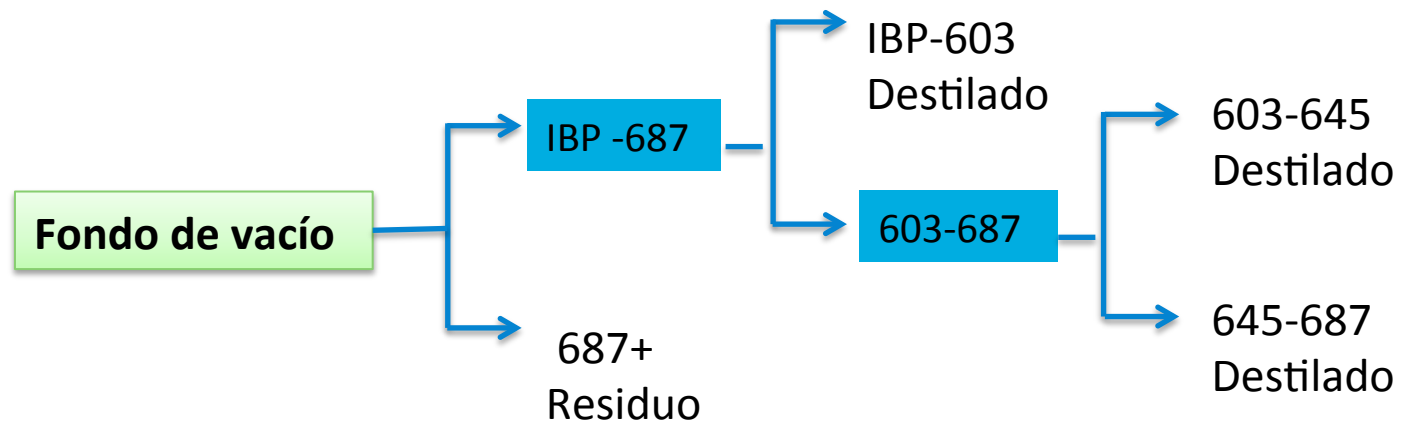
Metodología

Metodología



Metodología

Metodología de Destilación Molecular:



Resultados

Diseño de Experimentos para el destilado D1

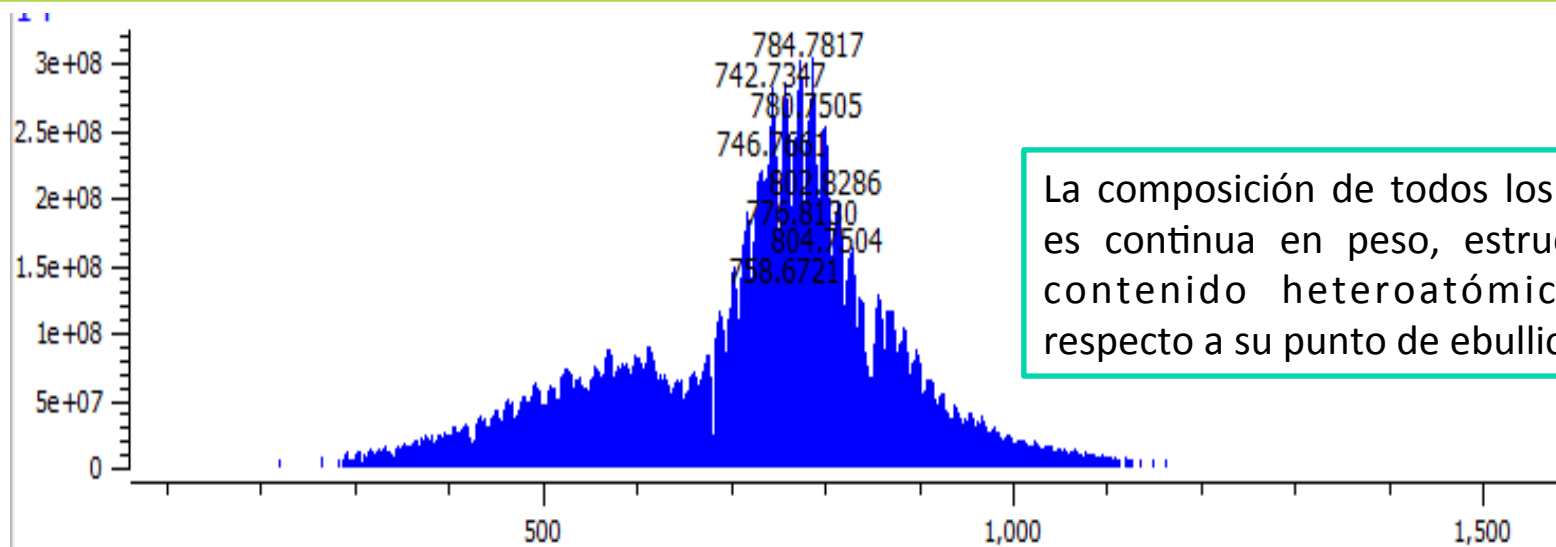
Diseño factorial 2^4 con tres puntos centrales con dos niveles

Muestra: Destilado 1 de Palagua

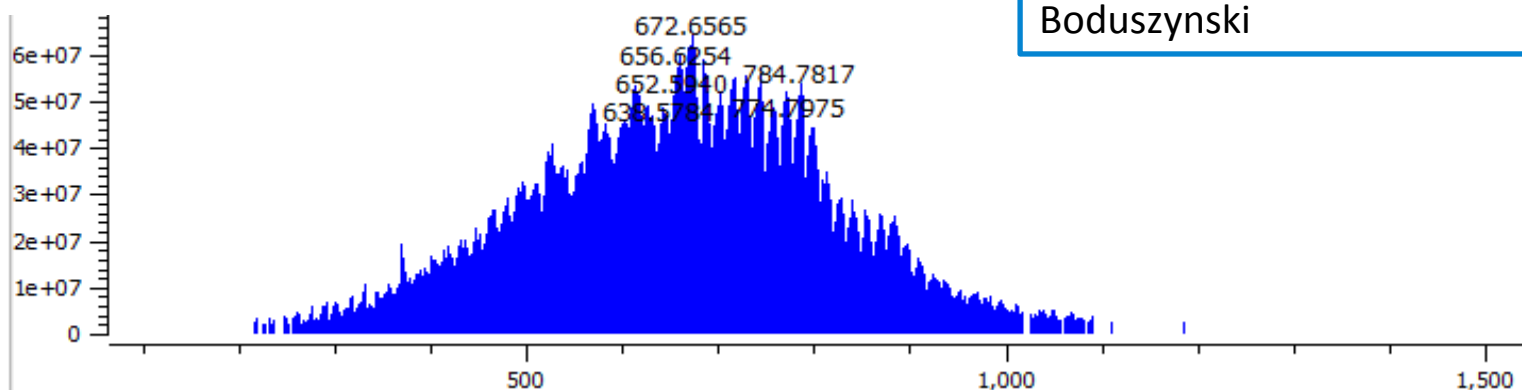
Técnica de ionización: APPI (+)

Factor	Nivel (-)		Nivel (+)	
Concentración (C)	0,05 mg/ml		0,2 mg/ml	
Temperatura del vaporizador (VT)	260 °C		300 °C	
Tiempo de vuelo (TOF)	0,6 s		0,8 s	
Velocidad de Flujo (FR)	300 µl/h		500 µl/h	
Punto central	0,1 mg/ml	280 °C	0,7 s	400 µl/h

Resultados



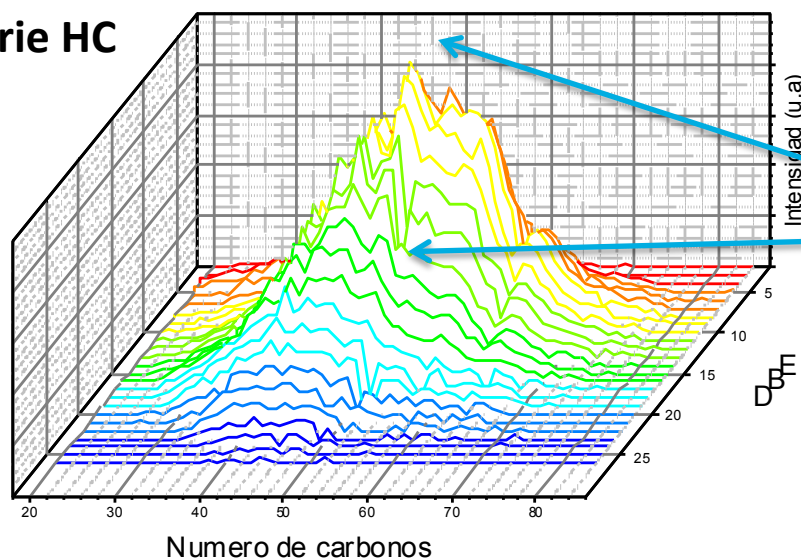
La composición de todos los crudos es continua en peso, estructura y contenido heteroatómico con respecto a su punto de ebullición.



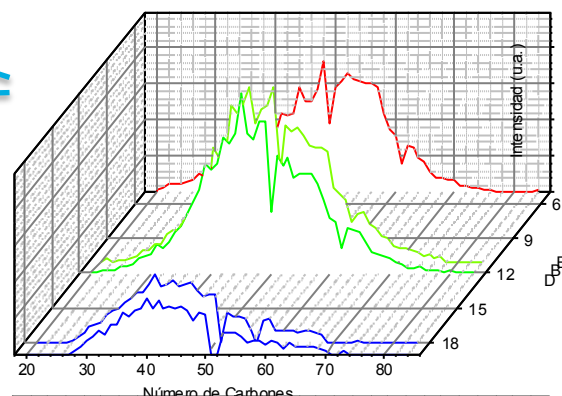
Distribución homogénea que Corresponda con el modelo de Boduszynski

Resultados

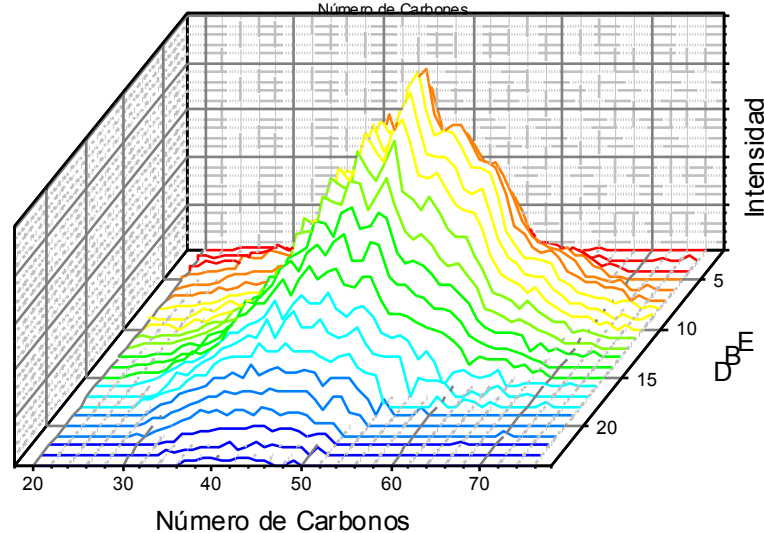
Serie HC



Espectro 6D
Concentración: 0,1 mg/ml
Temperatura vaporizador: 280 °C
Tiempo de vuelo 0,7ms
Velocidad de flujo: 400

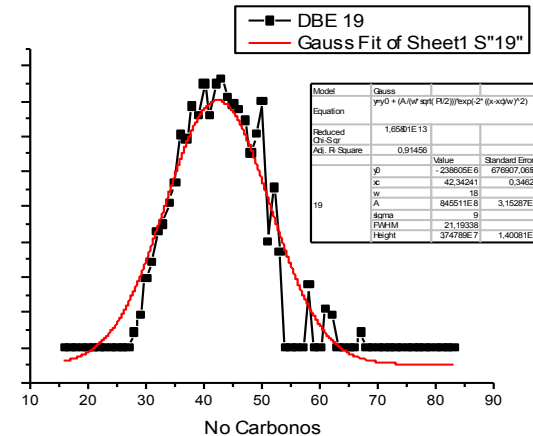
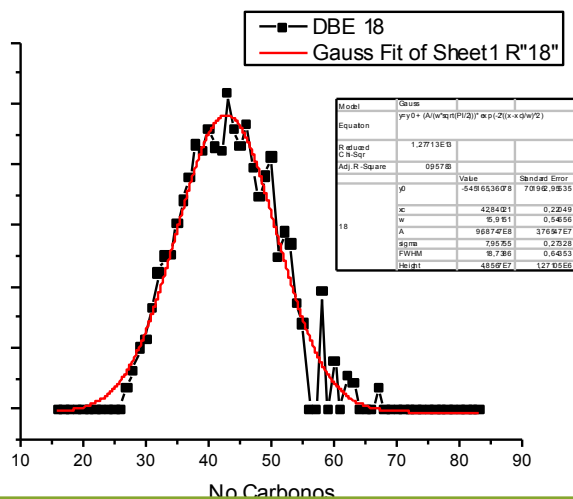
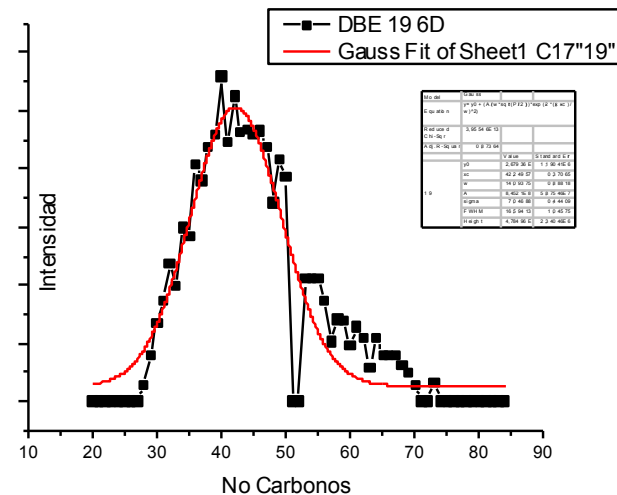
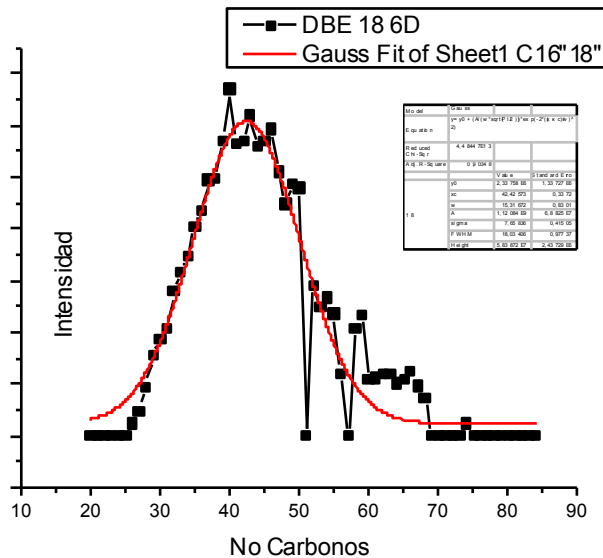


Espectro 11D
Concentración: 0,05 mg/ml
Temperatura vaporizador: 260 °C
Tiempo de vuelo 0,8ms
Velocidad de flujo: 300



Resultados

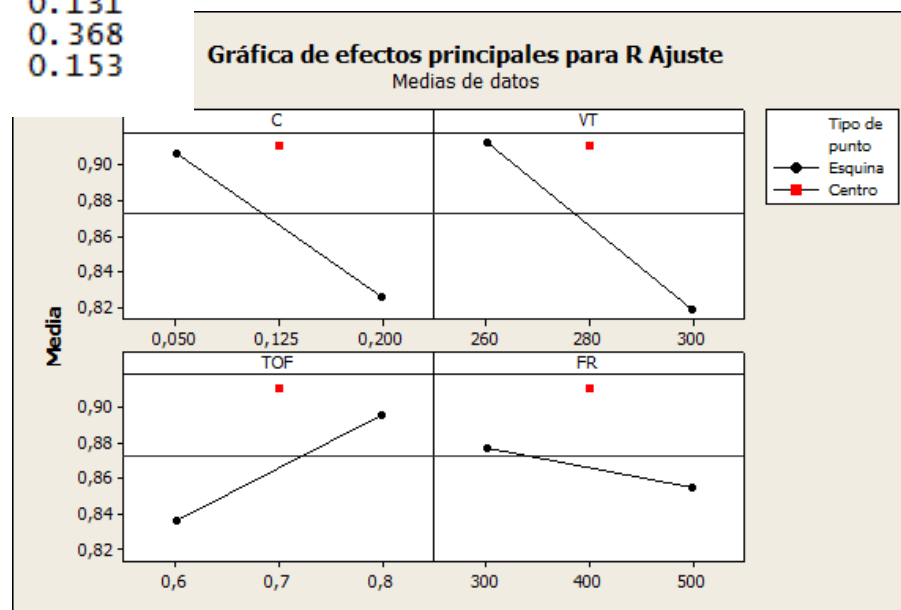
Diseño de Experimentos: **Factor de respuesta** → R cuadrado de ajuste del DBE(18 y 19) Vs No de Carbonos



Resultados

Término	Efecto	Coef	SE Coef	P
Constante		0.86575	0.007911	0.000
C	-0.08050	-0.04025	0.007911	0.037
VT	-0.09375	-0.04688	0.007911	0.027
TOF	0.05950	0.02975	0.007911	0.064
FR	-0.02150	-0.01075	0.007911	0.307
C*VT	-0.03175	-0.01587	0.007911	0.183
C*TOF	0.05050	0.02525	0.007911	0.086
C*FR	-0.00850	-0.00425	0.007911	0.645
VT*TOF	0.03425	0.01713	0.007911	0.163
VT*FR	-0.02575	-0.01288	0.007911	0.245
TOF*FR	0.00050	0.00025	0.007911	0.978
C*VT*TOF	0.02425	0.01213	0.007911	0.265
C*VT*FR	-0.02075	-0.01038	0.007911	0.320
C*TOF*FR	-0.02750	-0.01375	0.007911	0.224
VT*TOF*FR	0.03925	0.01963	0.007911	0.131
FC*VT*TOF*FR	0.01825	0.00912	0.007911	0.368
Pt Ctrial		0.04492	0.019909	0.153

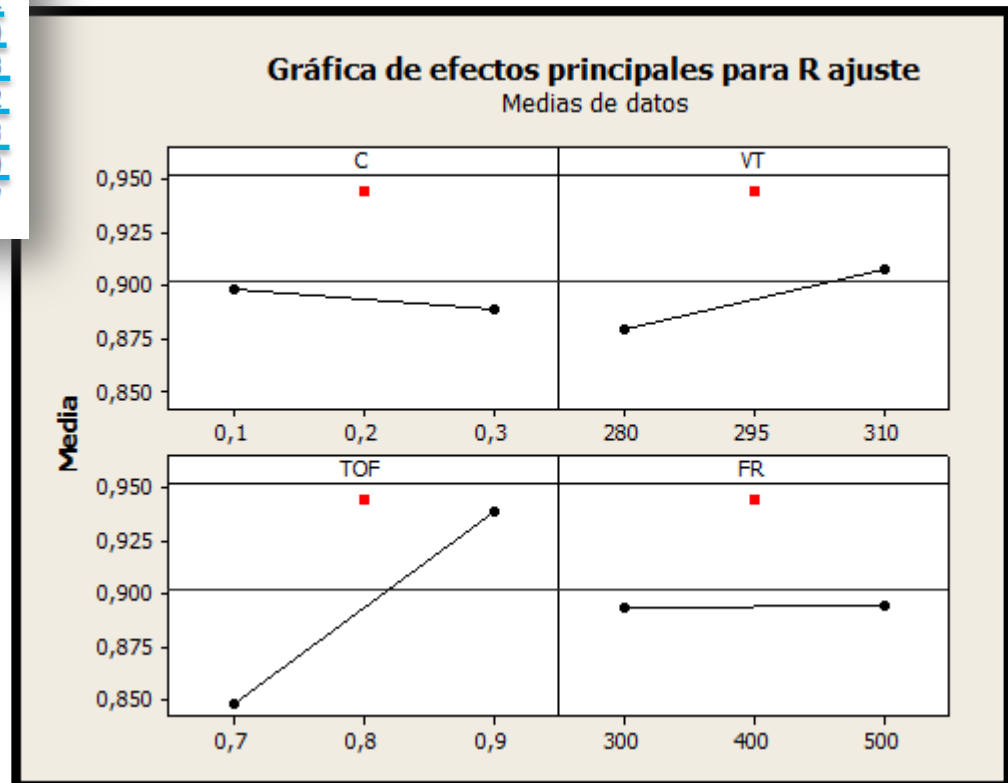
Existe una dependencia cuadrática de las variables con respecto al factor de respuesta



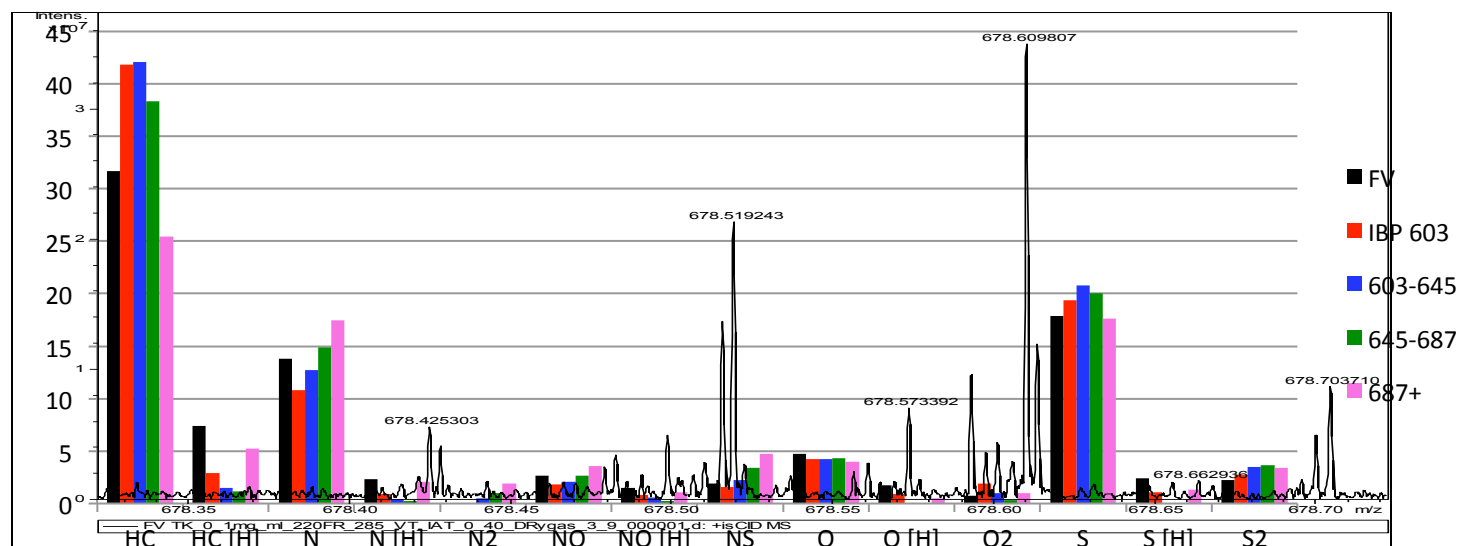
Resultados: Diseño de Experimentos para el Residuo R1

Término	Efecto	Coef	SE Coef	P
Constante		0,89375	0,001665	0,000
C	-0,00950	-0,00475	0,001665	0,104
VT	0,02825	0,01412	0,001665	0,014
TOF	0,09125	0,04562	0,001665	0,001
FR	0,00100	0,00050	0,001665	0,792
C*VT	-0,05825	-0,02912	0,001665	0,003
C*TOF	0,02825	0,01413	0,001665	0,014
C*FR	-0,00050	-0,00025	0,001665	0,894
VT*TOF	-0,00250	-0,00125	0,001665	0,531
VT*FR	0,00625	0,00313	0,001665	0,201
TOF*FR	0,02275	0,01138	0,001665	0,021
C*VT*TOF	0,01300	0,00650	0,001665	0,060
C*VT*FR	-0,01775	-0,00887	0,001665	0,033
C*TOF*FR	-0,01275	-0,00638	0,001665	0,062
VT*TOF*FR	-0,01050	-0,00525	0,001665	0,088
C*VT*TOF*FR	0,03350	0,01675	0,001665	0,010
Pt Ctrial		0,05058	0,004189	0,007

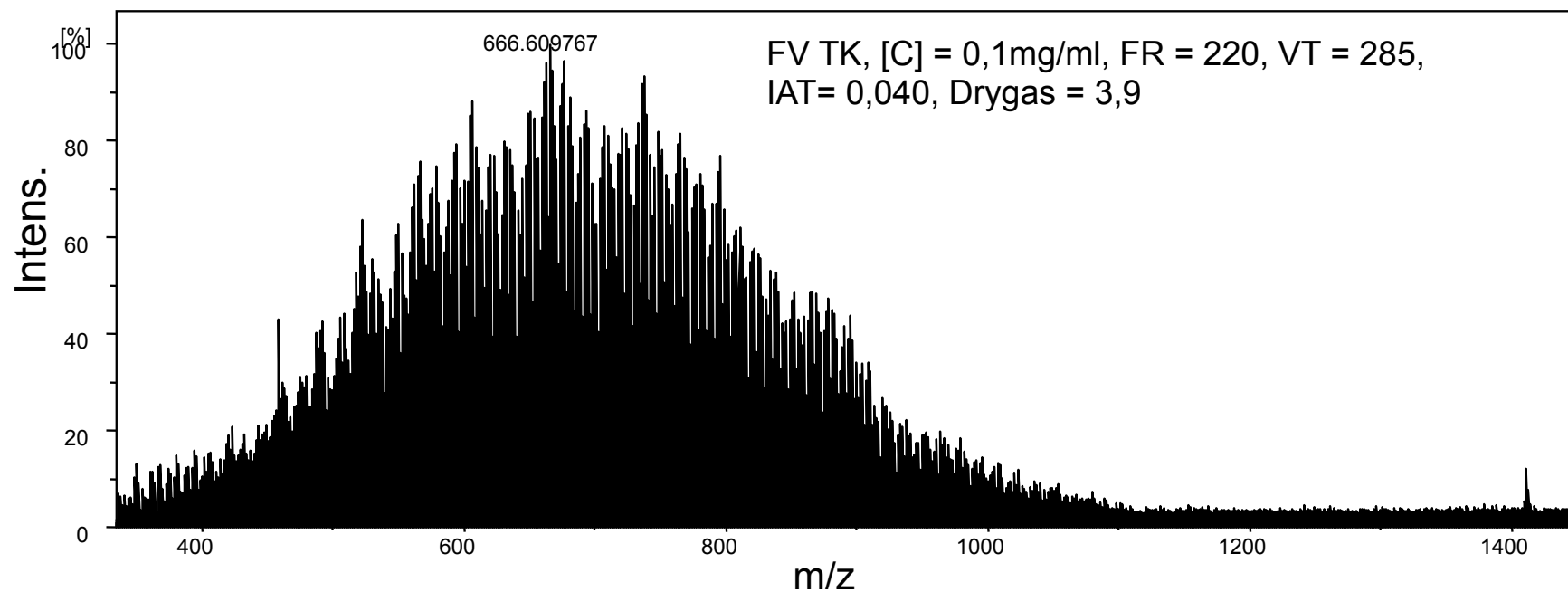
Para los residuos de la destilación molecular existe una fuerte interacción entre variables, lo cual explicaría la dificultad de adquisición de estos espectros.

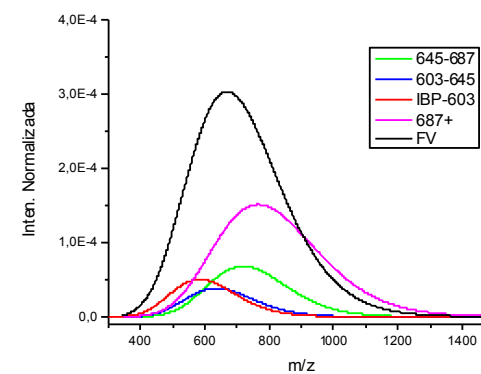
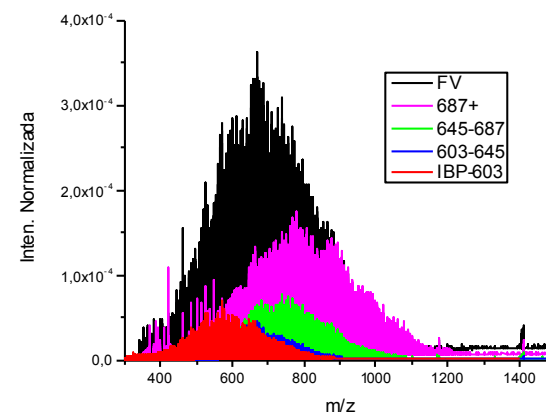
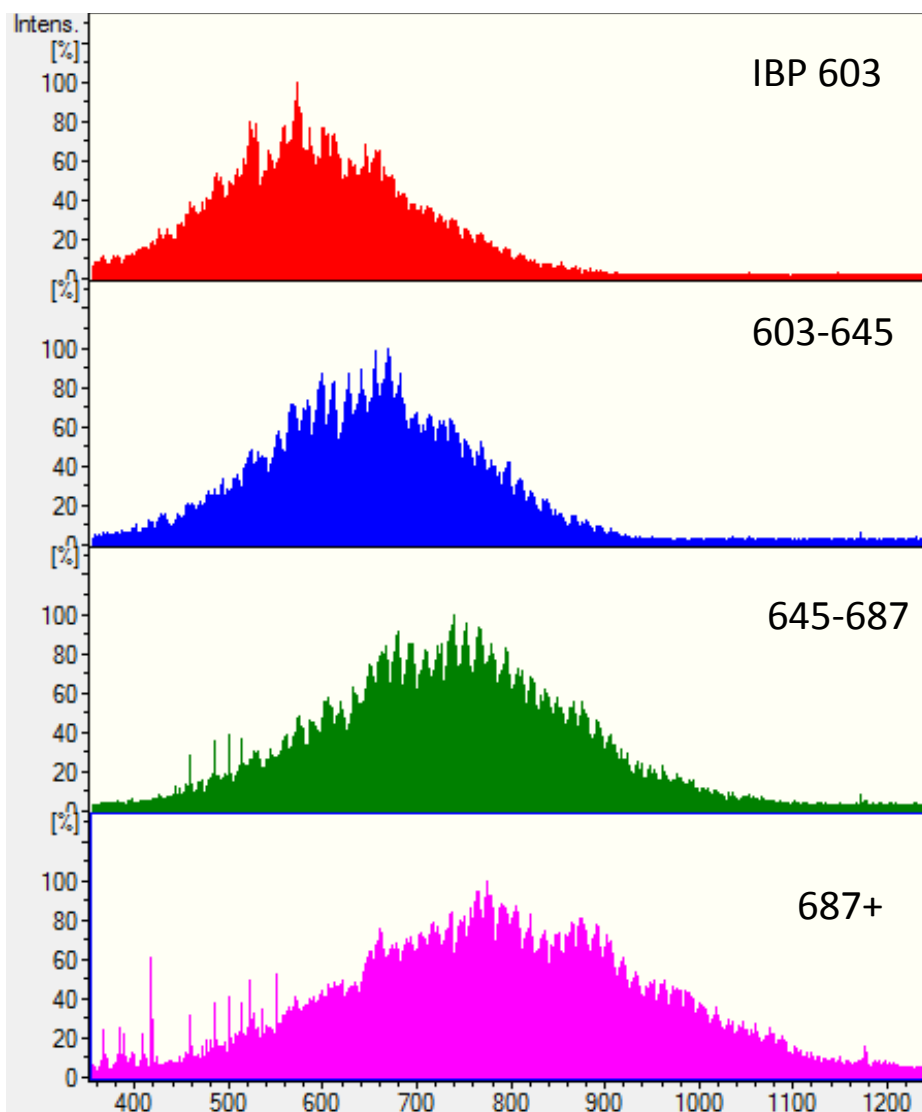


ESPECTROS DE MASAS APPI(+) FT-ICR MS MUESTRA TK

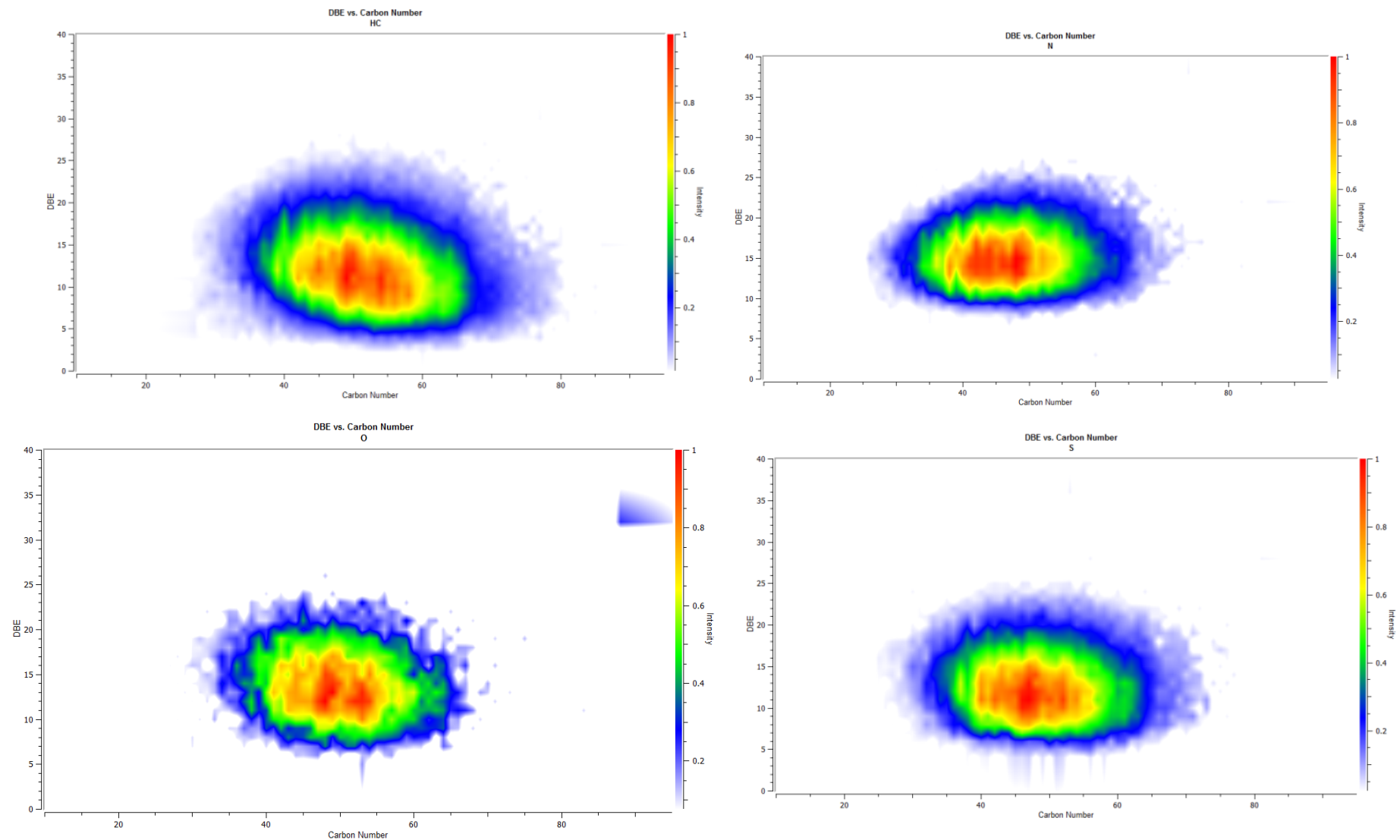


0,41 Da

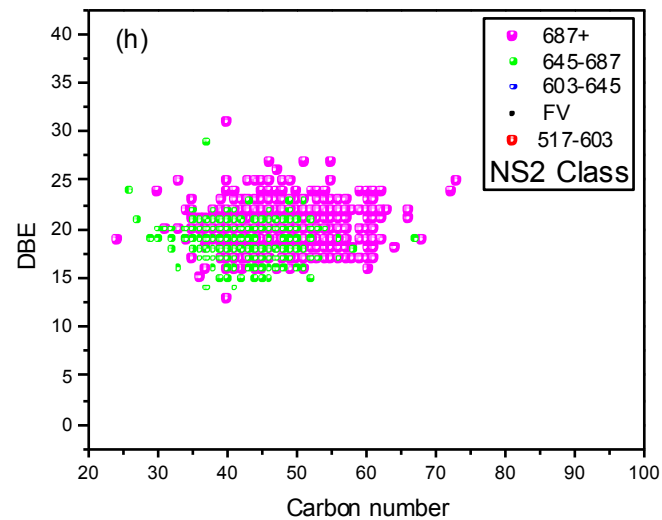
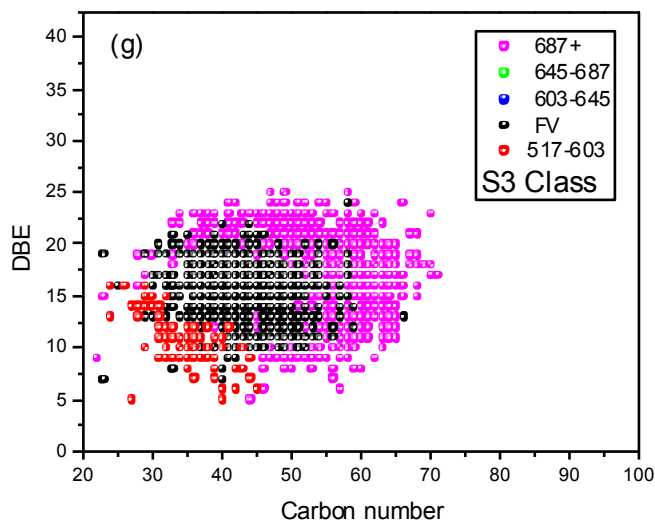
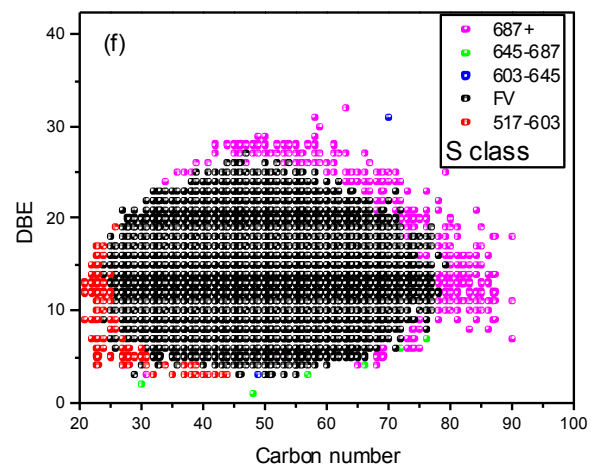
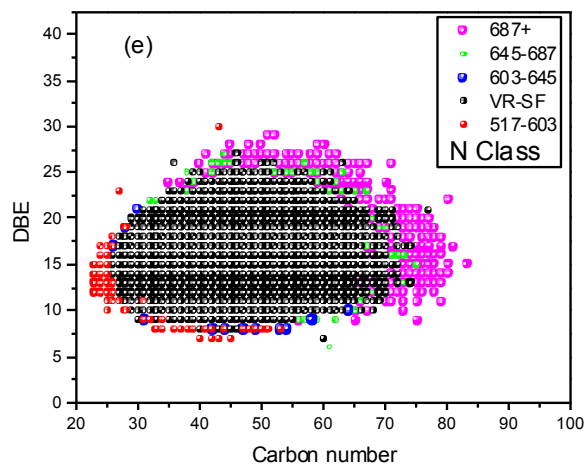




Resultados



Reconstrucción de las moléculas del FV



Conclusiones

- La metodología de diseño de experimentos mostró ser muy útil en la cuantificación de los parámetros experimentales más importantes y sus interacciones para la obtención de espectros de las fracciones más livianas y pesadas de los fondos de vacío.
 - La espectrometría de masas de ultra alta resolución permite conocer con mayor detalle la composición de fracciones pesadas del crudo.
 - Se puede obtener un petroleome mucho más completo de los fondos de vacío fraccionandolos por medio de destilación molecular.
-

Bibliografía

- [1] Zhang, Linzhou and Hou, Zhen and Horton, Scott R. and Klein, Michael T. and Shi, Quan and Zhao, Suoqi and Xu, Chunming Energy & Fuels, **2014**, 28, 1736-1749.
 - [2] M. S. Lopes, M. S. Lopes, R. M. Filho, M. R. W. Maciel and L.C. Procedia Engineering, **(2012)**, 42, 726–732.
 - [3] Amy M. McKenna, Robert K. Nelson, Christopher M. Reddy, Joshua J. Savory, Nathan K. Kaiser, Jade E. Fitzsimmons, Alan G. Marshall, and Ryan P. Rodgers. Environ. Sci. Technol., **2013**, 47, 7530–7539.
 - [4] A. G. Marshall and Peter B. Grosshans. Anal. Chem., (1991), 63, 4, 215-229.
 - [5] A. M. McKenna, J. T. Williams, J. C. Putman, C. Aeppli, C. M. Reddy, D. L. Valentine, K. L. Lemkau, M. Y. Kellermann, J. J. Savory, N. K. Kaiser, A. G. Marshall, and R. P. Rodgers. Energy Fuels. **(2014)**, 28, 4, 2454–2464.
 - [6] F. Xian, C. L. Hendrickson, and A. G. Marshall. Anal. Chem. **(2012)**, 84, 708–719.
 - [7] J. J. Savory, N. K. Kaiser, A. M. McKenna, F. Xian, G. T. Blakney, R. P. Rodgers, C. L. Hendrickson and A. G. Marshall. Anal. Chem. **(2011)**, 83, 5, 1732–1736.
 - [8] A. M. McKenna, J. M. Purcell, R. P. Rodgers and A. G. Marshall. Energy Fuels. **(2010)**, 24, 2929–2938.
 - [9] C. A. Hughey, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, K. Qian, W. K. Robbins. Org. Geochem. **(2002)**, 33 (7), 743–759.
 - [10] D. B. Robb, T. R. Covey, A. P. Bruins. Anal. Chem. **(2000)**, 72, 15, 3653–3659.
 - [11] M. J. Greig, B. Bolanos, T. Quenzer, J. M. Bylund. Rapid. Commun. Mass Spectrom. **(2003)**, 17, 2763–2768.
 - [12] J. M. Purcell, C. L. Hendrickson, R. P. Rodgers, and A. G. Marshall. Anal. Chem. **(2006)**, 78, 16, 5906–5912.
 - [13] T. Kekäläinen, J. M. H. Pakarinen, K. Wickström, V. V. Lobodin, A. M. McKenna, and J. Jänis. Energy Fuels. **(2013)**, 27, 4, 2002–2009.
 - [14] P. Liu, Q. Shi, K. H. Chung, Y. Zhang, Na Pan, S. Zhao and Chunming Xu. **(2010)**, 24, 5089–5096.
 - [15] K. H. Altgelt, M. M. Boduszynski.. CRC Press: New York, NY, **(1994)**.
 - [16] A. J.G. Barwise. Energy Fuels **(1990)**, 4, 6, 647-652.
 - [17] E. W. Baker, J. W. Louda, W L. Orr. Org. Geochem. **(1987)**, 11, 4, 303-309.
 - [18] A. M. McKenna, R. P. Rodgers, W. K. Robbins, C. S. Hsu, M. M. Mapolelo, B. M. Ehrmann and A. G. Marshall. Am. Chem. Soc., Div Fuel Chem. **(2010)**, 55, 2, 423-424.
-

Gracias
