

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 590**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/28** (2006.01)

**H01J 49/16** (2006.01)

**H01J 49/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2011 E 11805293 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2652495**

54 Título: **Determinación de núcleos o bloques de construcción y reconstrucción de moléculas precursoras en petróleos pesados y otros recursos de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**24.06.2011 US 201113167841**

**16.12.2010 US 423788 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.01.2015**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)  
1545 Route 22 East P.O. Box 900  
Annandale NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**QIAN, KUANGNAN;  
EDWARDS, KATHLEEN E.;  
MENNITO, ANTHONY S. y  
FREUND, HOWARD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 527 590 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Determinación de núcleos o bloques de construcción y reconstrucción de moléculas precursoras en petróleos pesados y otros recursos de hidrocarburos.

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención es un método para determinar los núcleos o bloques de construcción de un sistema de hidrocarburos pesados. La invención también incluye un método para generar moléculas precursoras a partir de los núcleos o bloques de construcción. En una realización preferida, el hidrocarburo pesado es un aceite residual de vacío. Se definen núcleos o bloques de construcción como estructuras moleculares no parafínicas que forman  
10 puente mediante enlaces débiles que se pueden disociar mediante la fragmentación controlada como se describe en esta invención. Los enlaces débiles incluyen enlaces carbono - carbono alifáticos y enlaces carbono alifático – heteroátomo. Se muestran ejemplos de núcleos y bloques de construcción en las Figuras 37 y 38.

Los aceites de petróleo y las fracciones de aceites de petróleo de ebullición alta constan de muchos miembros de relativamente pocas series homólogas de los hidrocarburos [6]. La composición de la mezcla total, en términos de composición elemental, no varía mucho, pero pequeñas diferencias en la composición pueden afectar mucho a las  
15 propiedades físicas y al tratamiento requerido para producir productos vendibles. El petróleo es esencialmente una mezcla de hidrocarburos e incluso los elementos no hidrocarbonados están presentes en general como componentes de moléculas complejas en su mayoría de naturaleza hidrocarbonada, pero que contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y cromo. Por lo tanto, en la presente invención se usará petróleo e hidrocarburo de manera indistinta.

20 Una manera de obtener información de bloques de construcción es realizar una caracterización detallada del gasóleo de vacío (VGO, por sus siglas en inglés) del correspondiente aceite residual. Hay una serie de problemas con esta propuesta además del coste analítico y el tiempo requerido para la caracterización detallada. En primer lugar, las moléculas VGO no representan todos los núcleos que existen en el aceite residual. No se pueden encontrar ciertos núcleos aromáticos más grandes (> 6 anillos aromáticos) y moléculas multi-heteroatómicas en  
25 VGO. Segundo, la distribución de bloques de construcción de aceite residual puede no ser la misma que aquella en VGO.

Un gasóleo de vacío es una fracción de petróleo bruto que hierve entre aproximadamente 343°C (650°F) y 537°C (1.000°F). Un residuo de vacío es un residuo obtenido por destilación a vacío de un petróleo bruto y hierve por encima de una temperatura de aproximadamente 537°C.

30 Otra manera de determinar la estructura del núcleo de aceite residual es realizar craqueo de la estructura del aceite residual mediante química de desalquilación selectiva térmica u otra. La coquización es un problema principal en la propuesta de craqueo térmico debido a las reacciones secundarias. El craqueo térmico bajo presión de hidrógeno puede proporcionar menos coquización pero puede modificar aún la estructura de los bloques de construcción mediante hidrodesulfuración. La valoración cuantitativa de la distribución de los bloques de construcción es un gran  
35 reto.

Se ha realizado un progreso significativo en la determinación de fórmulas moleculares de moléculas de petróleo pesado. Sin embargo, para la misma fórmula molecular, se pueden asignar diferentes estructuras. El valor y la procesabilidad del petróleo pesado se pueden ver afectados enormemente por la asignación de estructuras de núcleo. No hay un método fácil para generar la distribución de bloques de construcción. La presente invención puede  
40 disociar moléculas de petróleo en el interior de un espectrómetro de masas sin que se forme coque. La información de los bloques de construcción se puede determinar mediante las mediciones de iones fragmentados. Energy and Fuels, 2.014, vol. 18, nº 4, páginas 987 a 994; XP 55020924 describe un método para analizar fracciones de resina de petróleo a partir de petróleo bruto, diésel, etc., usando espectrometría de masas en tándem con ionización por electropulverización y disociación inducida por colisión. Las energías de colisión en el marco del centro de masas  
45 estuvieron en exceso de 120 kcal/mol. Analytical Chemistry, 2.001, volumen 73, número 15, páginas 361123623; XP 55012427 también describe la caracterización de mezclas de petróleo, incluyendo aquellas con un intervalo de ebullición de 343 a 575°C, usando espectrometría de masas en tándem con ionización química y disociación inducida por colisión. Se usaron energías de colisión de laboratorio de 400-800 eV y Argón, como gas de colisión.

**Sumario de la invención**

50 La presente invención es un método para la fragmentación controlada de un hidrocarburo pesado en los núcleos o bloques de construcción aromáticos, como se indica en la reivindicación 1. El método incluye las etapas de: ionizar el hidrocarburo para formar iones moleculares o pseudo-iones moleculares, fragmentar los iones rompiendo el enlace C-C alifático o enlace C-X de los iones donde X puede ser un heteroátomo tal como S, N y O. La invención también incluye generar moléculas precursoras a partir de estos bloques de construcción.

55 Los pseudo-iones moleculares incluyen iones protonados, iones desprotonados, aducto de cationes o aniones de molécula precursora de la muestra de petróleo pesado o de hidrocarburos.

La fragmentación controlada se realiza por disociación inducida por colisión (también denominada disociación activada por colisión). La fragmentación controlada también aumenta por disociación estimulada por almacenamiento multipolo.

**Breve descripción de las figuras**

- 5 La Figura 1 muestra Estructuras de un Solo Núcleo frente a Multi-núcleo.  
 La Figura 2 muestra el uso de CID para Diferenciar Estructuras de Núcleo Único (tetradecilpireno) frente a Multi-núcleo (binaftiltetradecano).  
 La Figura 3 muestra Activación de Colisión y Disociación de Iones Unimolecular.  
 La Figura 4 muestra CID de Di-AlquilNaftaleno C16.
- 10 La Figura 5 muestra la Curva de Descomposición de Energía de Di-AlquilNaftaleno C16.  
 La Figura 6 muestra CID de Di-AlquilDibenzotiofeno C16.  
 La Figura 7 muestra la Curva de Descomposición de Energía de Di-AlquilDibenzotiofeno C16.  
 La Figura 8 muestra CID de Binaftiltetradecano.  
 La Figura 9 muestra CID de Naftaleno-C14-Pireno.
- 15 La Figura 10 muestra CID de DBT-C14-Fenantreno.  
 La Figura 11 muestra CID de Carbazol-C14-Fenantreno.  
 La Figura 12 muestra CID de p-Di-TolilMetano Alquilado C22.  
 La Figura 13 muestra Sulfuro de Difenilo Alquilado C22.  
 La Figura 14 muestra Di-NaftilEtano Alquilado C22.
- 20 La Figura 15 muestra Esterano Diaromático C26.  
 La Figura 16 muestra la Curva de Descomposición de Energía de Esterano Diaromático C26.  
 La Figura 17 muestra la Repetitividad de Espectros CID-FTICR-MS de ARC4+ DOBA.  
 La Figura 18 muestra CID de Fracción ARC4+ DOBA. Los datos mostraron reducción tanto en Peso Molecular como en Número Z, que Indica la Presencia de Estructuras Multi-núcleo en Aceite Residual de Vacío.
- 25 La Figura 19 muestra la Desalquilación y descomposición de la estructura multi-núcleo ilustrada por CID de fracciones ARC DOBA en las que el eje X es peso molecular, el eje Y es número Z y las abundancias de las moléculas se indican por la escala gris.  
 La Figura 20 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos en Fracciones ARC1 de VGO y VR DOBA Antes y Después de CID.
- 30 La Figura 21 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos en Fracciones ARC 2 de VGO y VR DOBA Antes y Después de CID.  
 La Figura 22 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos en Fracciones ARC3 de VGO y VR DOBA Antes y Después de CID.  
 La Figura 23 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos en Fracciones de ARC4+ de VGO y VR DOBA Antes y Después de CID.
- 35 La Figura 24 muestra la Distribución Z de Compuestos 1N en Fracciones de Sulfuros de VGO y VR DOBA Antes y Después de CID.  
 La Figura 25 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos y Compuestos 1S en Fracciones de ARC1 de VGO y VR Maya Después de CID.
- 40 La Figura 26 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos y Compuestos 1S en Fracciones ARC2 de VGO y VR Maya Después de CID.  
 La Figura 27 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos, Compuestos 1 y 2S en Fracciones ARC3 de VGO y VR Maya Después de CID.

La Figura 28 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos, Compuestos 1 y 2S en Fracciones ARC4+ de VGO y VR Maya Después de CID.

La Figura 29 muestra la Distribución Z de Hidrocarburos, Compuestos 1S y 1N en Fracciones de Sulfuros de VGO y VR Maya Después de CID.

5 La Figura 30 muestra la Distribución de Peso Molecular de Asfalteno VR Basrah Antes y Después de CID.

La Figura 31 muestra Clases de Compuestos de Asfalteno VR Basrah Antes y Después de CID.

La Figura 32 muestra la Distribución Z de Asfalteno VR Basrah Antes y Después de CID.

La Figura 33 muestra Hidrocarburo y Núcleos 1S Observados en Asfalteno.

La Figura 34 muestra Núcleos 2S y 3S Observados en Asfalteno.

10 La Figura 35 muestra Una Comparación de Distribuciones Z de DAO por CID-FTICR-MS y por MCR-MHA.

La Figura 36 muestra una Comparación de Distribuciones Z de Asfalteno por CID-FTICR-MS y por MCR-MHA.

La Figura 37a-37h muestra la serie de núcleos o bloques de construcción.

La Figura 38 muestra los núcleos saturados.

La Figura 39 muestra una serie de moléculas precursoras saturadas generadas.

15 La Figura 40 muestra moléculas precursoras generadas en la clasificación clase 3 de anillos aromáticos.

#### **Descripción de la realización preferida**

La presente invención describe un método para generar la composición y las estructuras de bloques de construcción en aceite residual de petróleo pesado. La tecnología primero genera ión molecular o pseudo-iones moleculares de petróleo precursoros usando diversos métodos de ionización suave. Estos iones precursoros son sometidos a diversas reacciones de fragmentación en un espectrómetro de masas. Los iones fragmentados se caracterizan en modo de resolución ultra-alto. Los bloques de construcción químicos de aceite residual pesado y sus concentraciones se pueden determinar así. En una realización preferida, la presente invención usa disociación inducida por colisión - resonancia iónica de ciclotrón con transformada de Fourier - espectrometría de masas (CID-FTICR-MS).

20 Se pueden generar iones moleculares precursoros del petróleo por diversos métodos de ionización incluyendo, pero no limitándose a, ionización fotónica a presión atmosférica, ionización química a presión atmosférica, ionización de electropulverización, ionización por desorción mediante láser asistida por una matriz, ionización por desorción de campo, etc. Todos los métodos de ionización se pueden practicar en condiciones positivas y negativas y generan diferentes conjuntos de iones moleculares. Estos iones moleculares se fragmentan además en el interior de una trampa de iones con cuadrupolo o dentro de una celda de resonancia de ciclotrón iónica de manera individual o como un grupo. Los iones fragmentados son analizados en condiciones MS de alta resolución. Se asignan estructuras de núcleo a estos productos fragmentados. Representan estructuras que no pueden descomponerse más. Estas estructuras son los bloques de construcción que se pueden usar para reconstruir moléculas de aceite residual.

35 El petróleo pesado se refiere normalmente como fracciones de petróleo de 538°C (1.000°F) o las colas de destilación a vacío. Generalmente se cree que el petróleo pesado se compone principalmente de núcleos o bloques de construcción que se pueden encontrar en fracciones de ebullición más baja, tales como gasóleos de vacío. La información de distribución de bloques de construcción tiene implicaciones significativas en la evaluación de la calidad del aceite residual, valoración de la procesabilidad y determinación de la calidad del producto después de tratamiento del aceite residual. Por ejemplo, la Figura 1 ilustra que una fórmula empírica,  $C_{58}H_{68}S_2$ , con un peso molecular de 810 g/mol. Se pueden asignar dos estructuras químicas radicalmente diferentes. La estructura de la parte superior representa una molécula de un solo núcleo. Cuando se experimenta química térmica, la mayor parte de su masa se convierte en coque. La estructura de la cola representa una molécula multi-núcleo. Producirá una serie de moléculas pequeñas con más valores. Así los valores de la molécula de aceite residual (misma fórmula empírica) son bastante diferentes con las dos representaciones.

40 Una manera de obtener información de bloques de construcción es realizar una caracterización detallada de VGO del correspondiente aceite residual. Hay una serie de problemas con esta propuesta además del coste analítico y el tiempo requeridos para la caracterización detallada. En primer lugar, las moléculas de VGO no representan todos los núcleos existentes en el aceite residual. Ciertos núcleos aromáticos más grandes (> 6 anillos aromáticos) y moléculas multi-heteroatómicas no se pueden encontrar en VGO. Segundo, la distribución de bloques de construcción de aceite residual puede no ser la misma que aquella en VGO.

Otra manera de determinar la estructura del núcleo de aceite residual es el craqueo de la estructura de aceite residual mediante química de desalquilación selectiva térmica u otra. La coquización es un problema principal en la propuesta de craqueo térmico debido a la reacción secundaria. El craqueo térmico bajo presión de hidrógeno puede proporcionar menos coquización pero aún puede modificar la estructura del bloque de construcción mediante hidrodesulfuración. La valoración cuantitativa de la distribución de bloques de construcción es un gran reto.

La presente invención usa fragmentación controlada de iones moleculares precursores dentro de un espectrómetro de masas para determinar distribución de núcleos o bloques de construcción de un aceite residual de petróleo. Más específicamente, diversos métodos de ionización suave, tales como (por sus siglas en inglés): fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización química a presión atmosférica (APCI), ionización por electropulverización (ESI), ionización por desorción láser asistida por una matriz (MALDI), ionización por desorción de campo (FD), etc. se usaron para generar iones moleculares o pseudo-iones moleculares. La espectrometría de masas de ultra-alta resolución por FTICR-MS proporciona fórmulas elementales de todos los iones. Los iones precursores se fragmentan después dentro del espectrómetro de masas para generar información de bloques de construcción. Se pueden usar múltiples tecnologías de disociación para fragmentar iones moleculares, incluyendo disociación inducida por colisión (CID), disociación inducida en superficie (SID), Disociación Multifotónica Infrarroja (IRMPD), irradiación sostenida sin resonancia (SORI), etc. La posición de la fragmentación puede ser en una trampa de iones con cuadrupolo antes de la celda de ICR o dentro de la celda de ICR. Se determinaron los iones fragmentados por espectrómetro de masas de ultra-alta resolución. Se asignaron estructuras aromáticas a estos fragmentos. Se pueden determinar así distribuciones de bloques de construcción por la técnica. Para fin de ilustración, se usa APPI en esta memoria para ionizar moléculas de aceite residual de petróleo. Se fragmentan iones moleculares en una trampa de iones con cuadrupolo por CID usando argón como dianas neutras. Se transfirieron los iones fragmentados a la celda de ICR donde se analizan en un modo de resolución ultra-alto.

#### **Análisis de la estructura del núcleo por disociación inducida por colisión.**

Una vista simplificada de experimentos de CID-FTICR-MS para análisis de estructura de núcleos de aceite residual se ilustra en la Figura 2. Los iones generados por diversos métodos de ionización suave se pueden transferir todos juntos o de manera selectiva a la celda de colisión. Los iones fragmentados son guiados a la celda de ICR para análisis FTICR normal. Si las moléculas son núcleos solos (tales como tetradecilpireno), sólo se esperaría una reducción del peso molecular. El grado de insaturación (número Z) de las moléculas no debería cambiar. Si las moléculas son multinúcleos (tales como binaftiltetradecano), se observaría tanto peso molecular como reducción en el número Z absoluto. En este ejemplo, el tetradecilpireno presenta una masa molecular de 762 y número Z de -22. Después de CID, proporciona una serie de fragmentos de baja masa alrededor de 243. El análisis de alta resolución mostró que estos son pirenos  $C_1$  a  $C_3$  con el número Z de -22. Así, sabemos que esta molécula contiene sólo un único núcleo (pireno). Por otra parte, el binaftiltetradecano presenta una masa molecular de 450 y número Z de -26. Después de CID, también proporciona una serie de iones fragmentados alrededor de 155, el análisis de alta resolución mostró que estos fragmentos son naftalenos  $C_1$  a  $C_3$  con número Z de -12. Los resultados indican que esta molécula presenta una estructura multi-núcleo. El bloque de construcción es naftaleno.

Hay dos posiciones en el FTICR-MS Bruker 12 tesla en que se ha realizado fragmentación de iones moleculares. La primera posición es la trampa de iones con cuadrupolo de sólo RF (celda de colisión). La fragmentación se induce o activa por múltiples colisiones de iones con moléculas neutras (Ar) a una presión de 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar) (CID) o con una superficie (SID). La segunda posición es la celda de FTICR. El mecanismo de fragmentación es Disociación multifotónica infrarroja (IRMPD). Otra técnica de fragmentación que se puede realizar en la celda ICR se denomina irradiación sostenida sin resonancia (SORI). Esta memoria describe reacciones de CID que tienen lugar en la región de la celda de colisión.

FTICR-MS Bruker 12 tesla está provisto de (por sus siglas en inglés): ionización por electropulverización (ESI), fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización química a presión atmosférica (APCI), ionización por desorción mediante láser asistida por una matriz (MALDI), ionización por desorción de campo (FD), Análisis Directo en Tiempo Real (DART), sonda de análisis de sólidos a presión atmosférica (ASAP). Todas las técnicas de ionización pueden producir iones moleculares o pseudo-iones moleculares. Los pseudo-iones moleculares se definen como iones moleculares protonados o desprotonados, aductos de cationes o aniones de iones moleculares. Estos iones se someten después a técnicas de fragmentación como ya se ha mencionado.

La fotoionización a presión atmosférica (APPI) es el método de ionización principal en nuestro estudio de CID de fracciones de aceite residual de petróleo. Un flujo a contracorriente de gas seco ( $N_2$ ) de 3-8 l/min y un gas de nebulización de 1 a 3 l/min se emplearon para ayudar en el procedimiento de desolvatación. Se fijó una temperatura de nebulización en  $450^\circ C$ . Se mantuvo la presión de la fuente a 0,2 a 0,3 kPa (2 a 3 mBar) para permitir suficiente relajación de los iones. Los iones moleculares formados por APPI se recogieron mediante embudos de iones de 2 fases y se acumularon primero en un hexapolo de sólo rf previamente a inyección en un analizador de cuadrupolo. El hexapolo se hace funcionar a un voltaje de 200 a 400 Vpp a una frecuencia de 5 MHz. Se usó un analizador de masa tipo cuadrupolo para seleccionar masas de interés para los experimentos CID. Los iones que pasaron el analizador de masa tipo cuadrupolo se acumularon en una celda de colisión constituida por un cuadrupolo lineal que funcionaba en modo sólo rf con  $V_{pp}$  fijado en 690 V. Se controló la presión de la celda de colisión a  $\sim 1$  Pa ( $10^{-2}$  mbar) con argón como el gas de colisión. Se adquirieron espectros de la co-adición de 20 a 100 transitorios constituidos

por puntos de entrada de datos 4 M adquiridos en el modo banda ancha. Se apodizaron las señales del dominio del tiempo con una función ventana de semionda sinusoidal previamente a una transformada de Fourier de modo de magnitud. Todos los aspectos de control de la secuencia de pulsos, adquisición de datos y procedimiento post-adquisición se realizaron usando el programa informático de Bruker Daltonics Compass apexControl 3.0.0 en PC.

#### 5 Efecto de la energía de colisión sobre el patrón de fragmentación.

El patrón de fragmentación está gobernado por la energía de colisión del centro de masa ( $E_{CM}$  en kcal/mol) que se define para la energía de colisión de laboratorio ( $E_{lab}$  en eV) por la ecuación 1.

$$E_{CM} = M_{Ar} / (M_{Ar} + M_{ión}) \times E_{lab} \times 23,06 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $M_{Ar}$  es la masa de gas argón y  $M_{ión}$  es la masa de un ión precursor.

- 10 La Figura 4 mostró espectros de masa de CID de dialquil ( $C_{16}$ )-naftaleno. A 15 kcal/mol, se observaron fragmentos de naftaleno tanto disustituídos como monosustituídos. A 30 kcal/mol, sólo existen fragmentos de naftaleno sustituidos por separado. La sustitución  $C_1$  a  $C_3$  es la especie predominante. La Figura 5 muestra las curvas de descomposición de energía de di-alkilnaftaleno. Para descomponer de manera eficaz dialquilnaftaleno en naftalenos  $C_1$  a  $C_3$ , se requiere más de 20 kcal/mol de  $E_{CM}$ . La Figura 15 muestra la curva de descomposición de energía de esterano diaromático  $C_{26}$ . La abertura sustancial del anillo puede tener lugar cuando  $E_{CM}$  es mayor que 40 kcal/mol. Es interesante observar que cuando se abre el anillo, se forma un doble enlace. Se conserva el número Z con o sin abertura de anillo.

#### Factores de respuesta relativa de bloques de construcción de núcleos.

- 20 Las moléculas de petróleo están constituidas por núcleos de diferentes estructuras. La Figura 3 muestra un diagrama de energía de ión molecular constituido por los núcleos A y B. Cuando se disocia este ión molecular, genera ión A más B neutro o ión B más A neutro. Puesto que un espectrómetro de masas sólo puede detectar iones, la probabilidad de que A o B soporten cargas afectará a la medición de las poblaciones de núcleos. Para evaluar el impacto de las estructuras del núcleo sobre la distribución de productos CID, se sintetizaron 3 compuestos de modelo y se evaluaron por CID-FTICR-MS. Estos son Naftaleno-C14-Pireno, Fenantreno-C14-Dibenzotiofeno y Fenantreno-C14-Carbazol. Para evaluar las respuestas relativas de estos núcleos aromáticos, se sumaron todos los iones de los correspondientes núcleos y se compararon sus abundancias relativas. Los resultados se resumen en la Tabla 1. También se indica el potencial de ionización en la tabla. El pireno presenta una respuesta mayor que el naftaleno debido a menor potencial de ionización. El fenantreno y DBT presentan una respuesta muy próxima como se espera por su próximo potencial de ionización y masa molecular muy similar. La respuesta de carbazol es mucho mayor que la del fenantreno en parte debido a menor IP de carbazol. El factor más importante puede ser que el carbazol puede formar un ión más estable por reordenamiento del protón en el átomo de nitrógeno. La Tabla 1 sugiere que se requieren factores de respuesta para la reconstrucción de las moléculas de aceite residual basándose en datos de CID.

Tabla 1. Potencial de ionización y factor de respuesta relativo de CID.

Núcleo	IP (eV)	RRF
Naftaleno	8,14	0,85
Pireno	7,43	1,15
Fenantreno	7,89	1,00
Dibenzotiofeno	7,90	0,99
Carbazol	7,57	5,33

#### 35 Mejora de la fragmentación por efecto de la disociación de almacenamiento multipolo (MSAD, por sus siglas en inglés).

- 40 La fragmentación puede tener lugar o mejorar cuando se acumulan iones a ciertas concentraciones en la celda de colisión. Este fenómeno se ha definido como Disociación Asistida por Almacenamiento de Multipolo (MSAD). Se ha observado claramente el efecto de MSAD en la CID de muestras de petróleo donde se ha encontrado un patrón de fragmentación relativo a la acumulación de iones y la concentración de la muestra. Se puede conseguir una

fragmentación más eficaz cuando todos los iones en la celda de colisión se someten a colisión al mismo tiempo. Una hipótesis es que una vez que la densidad iónica alcanza el límite de carga en el multipolo, la fuerza coulombica impulsa a los conjuntos iónicos a esparcirse de manera radial, permitiendo que el ión oscile a mayor magnitud. Esto permitiría el acoplamiento de la energía rf en las varillas del hexapolo a los iones, acelerándolos con eficacia a mayor energía cinética. La extensa fragmentación está causada por colisiones de iones excitados con las moléculas de gas en la celda de colisión (1 Pa ( $10^{-2}$  mbar)). Sin embargo, los fundamentos del mecanismo de disociación son los mismos que en CID.

#### Aseguramiento de la calidad de datos de CID.

Una implicación práctica del efecto de MSAD es que se requiere que se controlen las concentraciones y el tiempo de acumulación de iones para obtener resultados reproducibles. Para todas las muestras de petróleo, se preparan concentraciones de las muestras a  $\sim 2$  mg/10 cc ( $\sim 200$  ppm P/V). Se mantiene el caudal de Infusión de la Muestra a 120  $\mu$ l/hora. Como las muestras de asfalteno presentan una sensibilidad deficiente, se preparan estas muestras a concentraciones mayores ( $\sim 500$  ppm) y mayor caudal de infusión ( $\sim 600$   $\mu$ l). El tiempo de acumulación de la celda de colisión está entre 0,5 y 2 s. La energía de excitación (atenuación de RF) se fija a 14 a 20 para mejorar la baja detección de m/z. La fracción ARC4+ DOBA se usa para controlar la consistencia de la fragmentación como se muestra en la Figura 17. El ejemplo cubre un intervalo de seis semanas. La distribución bimodal resultante se espera que tenga la distribución de masa baja de aproximadamente la mitad de la intensidad de la distribución de masas mayor. La masa de separación para las dos distribuciones es alrededor de m/z 229. Se espera que la intensidad total esté alrededor de  $4 \times 10^7$ .

#### Ejemplos sobre CID de moléculas de aceite residual de vacío.

La Figura 18 muestra los cambios en distribución de peso molecular y distribución de número z antes y después de CID de una fracción aromática de 4 anillos de aceite residual de vacío DOBA. Se espera la reducción en la distribución de peso molecular debido a desalquilaciones de moléculas VR. Los resultados más interesantes son en distribución de número z donde se observó una distribución bimodal. La distribución entre Z=-6 y -20 son moléculas aromáticas pequeñas con 1 a 3 anillos aromáticos. La distribución después de Z=-20 son estructuras aromáticas más condensadas (compuestos aromáticos de 4 a 9 anillos). Estos datos confirmaron el concepto de estructura multinúcleo de moléculas de aceite residual y la presencia de bloques de construcción muy condensados y aromáticos pequeños en el aceite residual de vacío.

La Figura 19 muestra representaciones gráficas de dos dimensiones (Z y MM) de fracciones aromáticas de uno a cuatro anillos antes y después de CID. Se observó reducción de MM para todas las fracciones. Las moléculas se redujeron de manera eficaz a sus estructuras de núcleo por CID. La reducción de Z se observa principalmente en fracciones aromáticas de 3 y 4 anillos, que demuestra estructuras multinúcleo dominantes en estas fracciones.

#### Construcción de moléculas de aceite residual usando datos de CID.

La presente invención incluye una manera de generar bloques de construcción en aceite residual de petróleo pesado. La Figura 37 identifica los bloques de construcción como se observan en los experimentos de CID de aceite residual. La presente invención también incluye un método para crear una serie de moléculas usando estos bloques de construcción. Estas asignaciones se muestran en la Figura 37. Cada bloque de construcción presenta 3 números asociados al mismo. El primero es un índice para hacer un seguimiento de los bloques de construcción. El segundo es la abundancia relativa y el tercero es el valor Z para el bloque de construcción particular. Se añadieron núcleos de nafteno a la colección ya que estos núcleos no se ionizan bien en la FTICR-MS. Todas las intensidades menores que uno se fijaron a uno.

Se define Z como deficiencia de hidrógeno como en la fórmula química general  $C_c H_{2c+Z} N_n S_s O_o$ . Por ejemplo, todos los homólogos de parafina responden a la misma fórmula química  $C_c H_{2c+2}$ . Así, el número Z de parafinas es +2. Todos los benzotiofenos tienen la fórmula química  $C_c H_{2c-10} S$ . Su número Z es -10. Cuanto más negativo el número Z, más insaturadas las moléculas.

Con estos bloques de construcción determinados, se pueden generar moléculas usándolos. Estas moléculas deben satisfacer la clase química y los requerimientos de Z que resultan de la detección de las moléculas de aceite residual por la FTICR-MS.

Es más fácil crear moléculas si están clasificadas. Se construyen las moléculas para que sean saturadas, compuestos aromáticos, sulfuros, polares, porfirinas que contengan metales y compuestos aromáticos grandes que contengan moléculas con 6 o más anillos aromáticos. Para una molécula saturada, sólo se usan núcleos saturados. La clasificación de compuestos aromáticos se divide en 4 clases: moléculas como un máximo de un anillo aromático, moléculas con un máximo de 2 anillos aromáticos, etcétera. La clase 4 de anillo aromático incluyen los sistemas de anillos mayores que o iguales a 4 anillos aromáticos. En moléculas de construcción, se elige primero un núcleo que satisface la especificación de la clasificación. Se extraen núcleos adicionales del conjunto de núcleos que aún haría la clasificación usando la abundancia para ese núcleo. Una molécula clasificada como un compuesto aromático de 3 anillos tendría como el primer núcleo un compuesto aromático de 3 anillos. Después de eso, los núcleos disponibles

serían los compuestos aromáticos de 1-3 anillos y los núcleos saturados. Para un sulfuro, el primero de los núcleos debe ser un sulfuro mientras cualquier otro núcleo que comprenda la molécula puede ser sulfuro, saturado o aromático. De manera similar, para una molécula polar, debe haber un núcleo que sea un nitrógeno básico, ácido o fenol (estos son los núcleos "polares"). Los otros núcleos en una molécula se pueden elegir de los saturados y aromáticos. Para una porfirina que contiene metal, el primer núcleo elegido debe ser la porfirina. El resto de los núcleos se puede elegir de la colección completa. Por último, la clasificación de compuestos aromáticos grandes requiere un núcleo que tenga al menos 6 anillos aromáticos. Se seleccionan núcleos adicionales de la colección completa. Obsérvese que los núcleos adicionales se eligen basándose en la abundancia, que significa que habrá un número significativo de núcleos que sean saturados y pequeños núcleos aromáticos de 1 y 2 anillos en las moléculas construidas.

Para hacer una colección de moléculas saturadas, se usarían solo núcleos saturados. La Figura 38 muestra los núcleos saturados con sus abundancias respectivas. Las abundancias se usan para determinar la probabilidad de elegir un núcleo particular. De esta manera, se pasa por moléculas con diferentes números de núcleos o bloques de construcción y se crean moléculas usando esos bloques de construcción que están completamente saturados. Los factores de números enteros se basan en el peso/abundancia del núcleo particular como se determinó o estimó en las asignaciones basadas en los experimentos de CID. Estos factores de números enteros se usan de una manera estocástica para construir de manera aleatoria moléculas que contienen los núcleos saturados. Cuanto mayor el valor, más probable que se elija ese núcleo. Se cicla hasta esto muchas veces para conseguir una gran selección de moléculas. Sólo se permite un núcleo duplicado de manera que no se pueda tener una molécula de 4 núcleos que contenga 3 bloques de construcción de ciclohexano. Se fijan restricciones en este bucle en cuanto a Z mín y máx, número máx de un heteroátomo determinado, así como restricciones en mezclas de heteroátomos en una molécula. Las moléculas saturadas construidas por este procedimiento se muestran en la Figura 39. Se presentan ejemplos para la clase 3 de anillo aromático en la Figura 40.

Debido a que se realiza el bucle hasta cada clase química muchas veces para todas las diferentes clasificaciones, se crea una gran serie, una serie de aproximadamente 10.000 moléculas únicas que oscilan en tamaño desde un solo núcleo (los bloques de construcción iniciales) a moléculas que contienen 5 núcleos o bloques de construcción ya que el número máximo de núcleos o bloques de construcción se ha fijado en 5. Se retiran también las moléculas duplicadas.

#### **Visión general de procedimientos de fragmentación de reconstrucción.**

1. Se ionizan muestras por métodos de ionización suave para formar iones moleculares o pseudo-iones moleculares, tales como iones protonados y otros iones de aductos.
  - a. Los métodos de ionización incluyen, pero no se limitan a, fotoionización a presión atmosférica, ionización química a presión atmosférica, ionización de electropulverización, ionización por desorción mediante láser asistida por una matriz, etc., en modos de iones positivos y negativos.
  - b. Los iones pueden estar en formas de cationes o aniones.
2. Se ajustan los parámetros del instrumento para controlar el patrón de fragmentación de una muestra de aseguración de la calidad (QA, por sus siglas en inglés).
  - a. La energía de colisión varía de 0 a 50 V.
  - b. El tiempo de acumulación de iones en la celda de colisión varía de 0 a 10 s.
  - c. Otros parámetros del instrumento se ajustan para satisfacer los requerimientos de QA y maximizar la magnitud de la señal.
3. Se usa una muestra de aceite residual de vacío clásica (en este caso, fracción ARC4+ DOBA) como QA y para calibrar el grado de fragmentación en operaciones de APPI de iones positivos. Las relaciones de los bloques de construcción pequeños totales (suma de las especies con Z de +2 a -20) para grandes bloques de construcción (suma de las especies con Z de -20 a -60) se controlan a 45 +/- 5%.
  - a. En este estado, se rompen todos los enlaces C-C alifáticos, C-X (X = N, S, O) y el enlace X-X.
  - b. No se rompe el enlace C-C aromático alifático, enlace C-C aromático - aromático y C-X aromático.
  - c. La sustitución de alquilo es principalmente C1-C3.
4. Se realizan calibraciones de masa externas e internas.
5. Se analizan los datos para generar fórmulas empíricas de productos fragmentados.
6. Se asignan estructuras de un solo núcleo a los productos fragmentados.

7. Se reconstruyen estructuras de aceite residual por reunión estocástica de productos fragmentados como se describe en la última sección de la memoria.

El apéndice I incluye más detalles sobre la identificación y cuantificación de bloques de construcción aromáticos.

## Apéndice I

### 5 Identificación y cuantificación de bloques de construcción aromáticos usando disociación inducida por colisión - resonancia iónica de ciclotrón con transformada de Fourier - espectrometría de masas.

#### Introducción

La composición y la estructura del petróleo por debajo de 538°C (1.000°F) se han determinado en gran parte en el trabajo del marco de Análisis de Hidrocarburos de Alto Detalle (HDHA)<sup>1</sup>. Las moléculas en el intervalo de naftas se miden por GC PIONA de alta resolución (parafinas C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, isoparafinas, olefinas, nafta y compuestos aromáticos). Los destilados se caracterizan por GC-Ionización de Campo - espectrometría de Masas de Tiempo de Vuelo de Alta Resolución junto con GC-FID (parafina normal) y SFC (Grupos de Parafinas, Naftenos, Compuestos Aromáticos de 1-3 Anillos)<sup>2,3</sup>. El Gasóleo de Vacío requiere separaciones LC multi-dimensionales (Gel de Sílice y Clase de Anillos)<sup>4,5</sup> seguido por espectrometría de masas de baja o alta resolución y RMN. Se realizaron diversas mediciones de la propiedad volumétrica en fracciones separadas. Se desarrolla un modelo de composición reconciliando toda la información<sup>1-3</sup> analítica.

Relativo a las fracciones de petróleo de 538°C (1.000°F)-, las fracciones de petróleo 538°C (1.000°F)+ son un reto mucho mayor para caracterizar debido a la baja volatilidad, baja solubilidad, alto contenido en heteroátomos, baja relación H/C y mayor peso molecular de las muestras. Recientemente se ha desarrollado un protocolo de investigación para la determinación de la composición y estructura del petróleo por encima de 538°C (1.000°F) por nuestro grupo. Se desarrolla un esquema de separación similar al del gasoil HDHA para aceite residual de vacío (VR, por sus siglas en inglés) con una adición de etapa de desasfaltado. Las fracciones separadas se someten a análisis por resonancia de ciclotrón iónica con transformada de Fourier de ultra-alta resolución-espectrometría de masas (FTICR-MS), RMN, XPS y otras técnicas analíticas volumétricas. El procedimiento genera cincuenta a cien mil moléculas por bruto.

La capacidad de resolución ultra-alta proporciona una identificación no ambigua de la fórmula empírica para cada pico de masa detectado por FTICR-MS. Sin embargo, las asignaciones de estructura no son únicas basándose en la fórmula empírica. Para hacerlo incluso más complicado, hay estructuras multinúcleo en VR que están ausentes en el petróleo a 538°C (1.000°F)-. La Figura 1 ilustra que se puede asignar una fórmula empírica, C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>S<sub>2</sub>, con un peso molecular 810 g/mol a dos estructuras químicas radicalmente diferentes. La estructura de la parte de arriba representa una molécula de un solo núcleo. Cuando se experimenta química térmica, la mayoría de su masa se convierte en coque. La estructura de la cola representa una molécula multinúcleo. Producirá una serie de moléculas pequeñas con más valores. Así los valores de la molécula de aceite residual (misma fórmula empírica) son bastante diferentes con las dos representaciones. Se requiere contestar una serie de preguntas importantes acerca de VR para conseguir una composición para fin de modelado de refinado, tal como poblaciones de estructuras multinúcleo frente a de un solo núcleo, uniones nafténicas, alifáticas, de heteroátomos, distribuciones de bloques de construcción aromáticos y nafténicos, incorporación de heteroátomos, longitud y ramificación de cadenas alquílicas y distribuciones de MM cuantitativas. En este informe, se discute el desarrollo de tecnología de disociación inducida por colisión (CID) para la determinación de bloques de construcción aromáticos y sus distribuciones. Esta información se usa para reconstrucción de moléculas de aceite residual de vacío.

#### Partes experimentales

Experimentos de disociación inducida por colisión.

Todos los experimentos se realizaron en un FTICR-MS de Bruker Apex 12 tesla provisto de ionización por electropulverización (ESI) y fotoionización a presión atmosférica (APPI). APPI es el principal método de ionización en nuestro estudio de CID de fracciones de clases de anillos aromáticos, sulfuros y asfaltenos. Se emplearon un flujo a contracorriente de gas seco (N<sub>2</sub>) de 3-8 l/min y un gas de nebulización de 1 a 3 l/min para ayudar en el procedimiento de desolvatación. La temperatura de nebulización se fijó a 450°C. Se mantuvo la presión de la fuente a 0,2 a 0,3 kPa (2 a 3 mBar) para permitir suficiente relajación de los iones. Se recogieron los iones moleculares formados por APPI mediante embudos de iones de 2 fases y se acumularon primero en un hexapolo de sólo rf previamente a inyección en un analizador con cuadrupolo. El hexapolo se hace funcionar a un voltaje de 200 a 400 Vpp a una frecuencia de 5 MHz. El analizador de masas con cuadrupolo se usó para seleccionar masas de interés para los experimentos de CID. Los iones que pasaron el analizador de masas con cuadrupolo se acumularon en una celda de colisión constituida por un cuadrupolo lineal que funcionaba en modo sólo rf con Vpp fijado a 690 V. Se controló la presión de la celda de colisión a ~1 Pa (10<sup>-2</sup> mbar) con argón como el gas de colisión. Se adquirieron espectros de la co-adición de 20 a 100 transitorios constituidos por puntos de entrada de datos 4 M adquiridos en el modo de banda ancha. Se apodizaron señales de dominio de tiempo con una función ventana de semionda sinusoidal previamente a una transformada de Fourier de modo magnitud. Todos los aspectos de control de

secuencia de pulsos, adquisición de datos y procedimiento de postadquisición se realizaron usando el programa informático de Bruker Daltonics Compass apexControl 3.0.0 en PC.

5 Hay dos posiciones en FTICR-MS de Bruker que han realizado fragmentación de iones moleculares. La primera posición es la trampa de iones con cuadrupolo de sólo RF (celda de colisión). La fragmentación se induce o activa por múltiples colisiones de iones con moléculas neutras (Ar) a una presión de 1 Pa ( $10^{-2}$  mbar). La resolución del filtro de masas con cuadrupolo antes de la celda de colisión es muy limitada. La segunda posición es la celda de FTICR. El mecanismo de fragmentación es Disociación multifotónica infrarroja (IRMPD). Este informe se centra en las reacciones de CID conducidas en la región de la celda de colisión.

10 Una vista simplificada de los experimentos de CID-FTICR-MS para análisis de la estructura del núcleo del aceite residual se ilustra en la Figura 2. Los iones generados por diversos métodos de ionización suave se pueden transferir todos juntos o de manera selectiva a la celda de colisión. Los iones fragmentados son guiados a la celda de ICR para análisis FTICR normal. Si las moléculas son núcleos solos (tales como dialquilnaftaleno), sólo se esperaría una reducción en el peso molecular. El grado de insaturación (número Z) de las moléculas no debería cambiar. Si las moléculas son multinúcleos (tales como binaftaleniltetradecano), se debería observar reducción tanto del peso molecular como de Z. En todos los experimentos de compuestos de modelo, se filtran iones mediante un analizador de cuadrupolo con una ventana de aislamiento ajustada entre 1 y 5 Dalton. Los voltajes de la celda de colisión de laboratorio varían entre 0 y 50 V. Para construir la curva de descomposición de energía, se convierte la energía de laboratorio ( $E_{lab}$ ) en energía del Centro de Masas ( $E_{CM}$ ) y la unidad de energía se convierte de eV en Kcal/mol usando la ecuación 1:

20 
$$E_{CM} = M_{Ar} / (M_{Ar} + M_{ión}) * E_{lab} * 23,06$$
 Ecuación 1

Donde  $M_{Ar}$  es la masa de gas argón y  $M_{ión}$  es la masa de un ión precursor. Se representan gráficamente curvas de descomposición de energía normalizando sumas de señal de productos principales a 1 millón.

25 Para muestras de petróleo, se elige enviar todos los iones a la celda FTICR y someterlos a colisiones con gas argón. Los fragmentos se analizan con posterioridad por FTICR-MS en modo de resolución ultra-alto. La energía de colisión se ha fijado a 30V para aceite residual de vacío y 20V para gasóleos (véanse las discusiones).

#### Muestras

30 Se sintetizan compuestos de modelo de manera interna o son adquiridos de una fuente comercial. La Tabla 2 resume los compuestos de modelo que se han sometido a experimentos de CID y el fin de los experimentos. Algunos son mezclas de compuestos con diferentes sustituciones alquílicas. En la mayoría de los experimentos de compuestos de modelo, se usa filtro de masas con cuadrupolo para aislar el ión molecular antes de CID.

Se generaron muestras de VR del ensayo de destilación de bruto. Se caracterizó un total de cuatro VR por CID. Además, también se analizaron tres fracciones de HDHA de gasóleo para ayudarnos a comprender la química de CID en moléculas de petróleo. Las muestras se resumen en la Tabla 3.

#### Resultados y discusiones

35 Una breve vista general de los fundamentos de CID.

40 Se ha aplicado extensamente Disociación Inducida por Colisión (CID) en caracterización espectrométrica de masas de moléculas orgánicas y mezclas. Los fundamentos del mecanismo de CID, cinética y dinámica se han estudiado extensamente. El CID se considera normalmente un procedimiento de dos etapas. La primera etapa implica la activación de Colisión de ión precursor a un estado excitado, que con posterioridad soporta un procedimiento de disociación de iones unimolecular. Las rutas de fragmentación están gobernadas por deposición de energía interna y las estructuras iónicas como se proporciona en la teoría RRKM o teoría de cuasi-equilibrio (QET, por sus siglas en inglés) y es independiente del procedimiento de ionización que se usa para crear iones precursores. Para un sistema de dos núcleos, el procedimiento se puede representar en la Figura 3. Una simple relación aproximada entre potencial de ionización (IP) y energía crítica (E) se puede deducir de la ecuación 2:

45 
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_2 = \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B^*) - \Delta H_f(B^+) - \Delta H_f(A^*) \\ &= (\Delta H_f(A^+) - \Delta H_f(A^*)) - (\Delta H_f(B^+) - \Delta H_f(B^*)) \\ &\approx IP_A - IP_B = \Delta IP \end{aligned}$$
 Ecuación 2

Por lo tanto, escribiendo una expresión de velocidad unimolecular de Arrhenius,  $k = A \times \exp(-E/kT)$ , y asumiendo los factores de frecuencia pre-exponenciales para la reacción 1 y 2, se obtiene

$$\ln(k_1/k_2) = (E_2 - E_1)/kT \approx \Delta IP/kT$$

Ecuación 3

Así, las abundancias de núcleos que soportan cargas se determinan más o menos por sus potenciales de ionización relativos. Esto se refiere en general como regla de Steven en espectrometría de masas. Si los componentes del núcleo de una molécula de aceite residual son muy diferentes en su potencial de ionización, se espera que los productos CID favorezcan al núcleo que presente el potencial de ionización más bajo. La calibración del factor de respuesta llega a ser así necesario. Se pueden encontrar mecanismos de fragmentación más detallados en el libro de McLafferty sobre interpretación de espectros<sup>6</sup> de masa.

La energía de colisión de un caso de colisión única está controlada por la energía de colisión de laboratorio, la masa de ión analito y la masa de molécula neutra. La deposición de energía es normalmente menor que la proporcionada por la energía de colisión del centro de masas. La colisión única sólo tiene lugar en el entorno de vacío mayor y encontró aplicaciones muy limitadas en análisis práctico debido a la baja eficiencia de fragmentación. En el caso de trampa de iones con cuadrupolo lineal, el tiempo de permanencia del ión es largo (0,1 a 10 ms) y la presión es alta (~1 Pa (10-2 mBar)), se producen múltiples colisiones que conducen a una deposición de energía mucho mayor que la definida por la energía de colisión de laboratorio. Se ha encontrado una distribución de energía interna muy semejante a distribuciones de Boltzmann, que implica que el procedimiento es térmico por naturaleza. Las diferencias son que no hay reacción bimolecular entre iones analito en CID debido a expulsión de carga en el procedimiento CID. Así el crecimiento aromático polinuclear (coquización) en procedimiento térmico se minimiza en gran medida. Se resumen más detalles sobre deposición de energía CID por Laskin y Futrell<sup>7</sup>.

Fragmentación mejorada por disociación asistida por almacenamiento multipolo (MSAD).

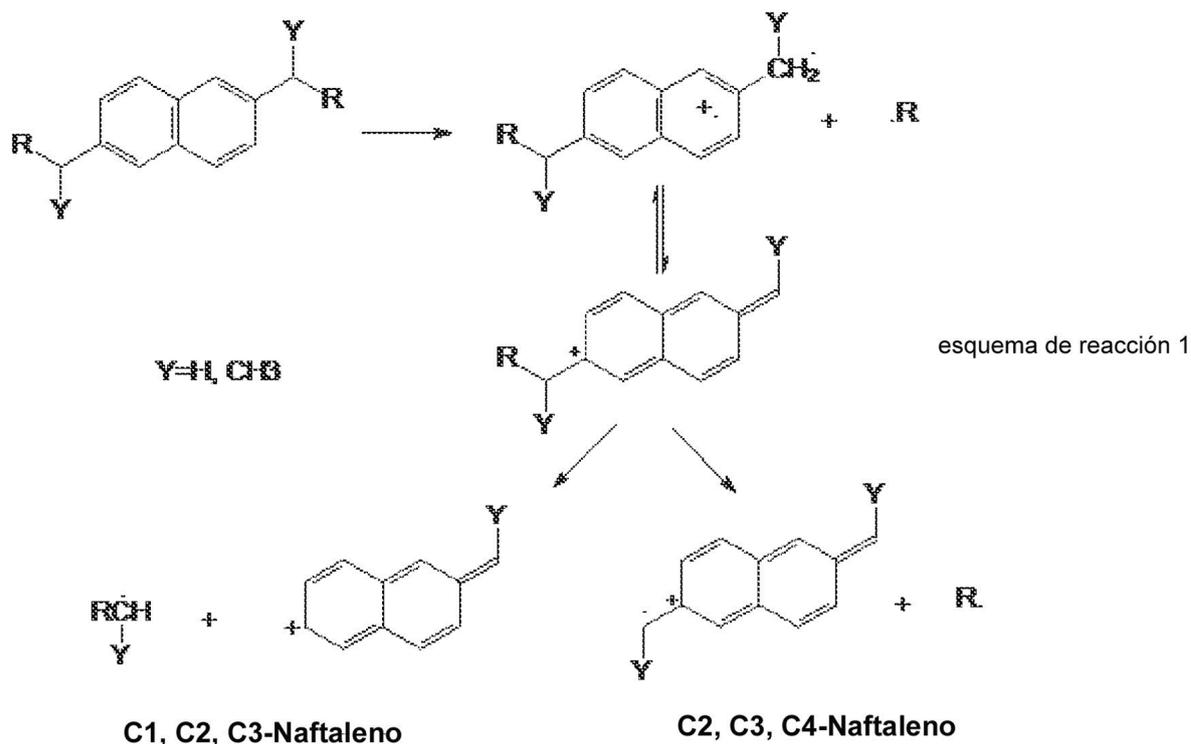
Se puede mejorar la fragmentación CID cuando se acumulan iones a ciertas concentraciones en la celda de colisión. Este fenómeno se ha denominado como Disociación Asistida por Almacenamiento Multipolo (MSAD)<sup>8</sup>. Se ha observado claramente el efecto MSAD en el CID de muestras de petróleo donde se ha encontrado patrón de fragmentación relativo a la acumulación de iones y concentración de la muestra. En la mayoría de nuestros experimentos, Q1 está abierto a permitir todos los iones en la celda de colisión. Los iones moleculares son fragmentados más fácilmente que si los iones están aislados. Se atribuye esto al efecto MSAD. La teoría actual de MSAD es que una vez que la densidad iónica alcanza el límite de carga en el multipolo, la fuerza coulombica impulsará los conjuntos de iones a extenderse de manera radial, permitiendo que el ión oscile a mayor magnitud. Esto permitiría el acoplamiento de la energía de rf en las varillas del hexapolo a los iones, acelerándolos de manera eficaz a energía cinética superior. La extensa fragmentación está causada por colisiones de iones excitados con las moléculas de gas en la celda de colisión (1 Pa (10<sup>-2</sup> mbar)). Sin embargo, el fundamento del procedimiento de disociación es el mismo que CID.

#### **CID de compuestos de modelo.**

Se realizaron experimentos de compuestos de modelo para responder a una serie de preguntas importantes acerca de la química de CID. Querríamos conocer los enlaces débiles frente a fuertes en el procedimiento CID, el impacto de CID sobre estructuras de anillos nafténicos, distribución de productos, especialmente la distribución de núcleos. El entendimiento nos ayudará a racionalizar los resultados de muestras de petróleo.

#### **Desalquilación de moléculas de núcleos únicos.**

La Figura 4 muestra el espectro de masas de CID de di-alkilnaftaleno C16. Puede haber una ramificación metílica en la posición del carbono  $\alpha$  debido a la migración del doble enlace de 1-hexadeceno en el procedimiento de síntesis. El compuesto no es isoméricamente puro y el alquilo puede estar en diversas posiciones del anillo aromático. Así la interpretación de las rutas de fragmentación CID puede no considerarse rígida. Cuando no hay CID, no hay fragmentación como se espera. Cuando hay CID, el grado de fragmentación aumenta con el aumento de energía de colisión. A 15 kcal/mol, se observan productos de fragmentación de alquilnaftaleno mono- y disustituido. A 30 kcal/mol, casi todos los fragmentos son alquilnaftaleno (C1 a C4) mono-sustituido siendo el más abundante el producto C2. La curva de descomposición de energía del compuesto se muestra en la Figura 5. Las abundancias de productos disustituidos aumentan primero y después disminuyen a medida que aumenta la energía de colisión, que refleja más disociación de iones fragmentados. La mayoría de los fragmentos son especies de masa extrañas que sugiere que se forman incluso ión-electrones (EE) formados por escisión  $\alpha$  como se muestra en el esquema de reacción 1.

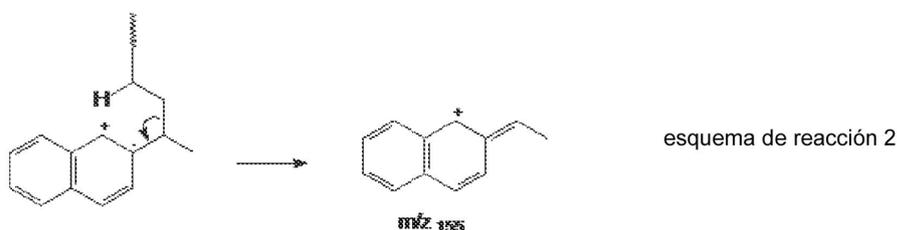


Las Figura 6 y la Figura 7 muestran los espectros de masas y la curva de descomposición de energía de dialquil C16 -dibenzotiofenos. A diferencia de los alquilnaftalenos, los DBT alquílicos presentan pocos productos di-sustituídos y principalmente productos mono-sustituídos incluso a bajas energías de colisión. Los DBT C1 a C4 son los principales productos de reacción. Los mecanismos de fragmentación son similares a los de alquilnaftalenos.

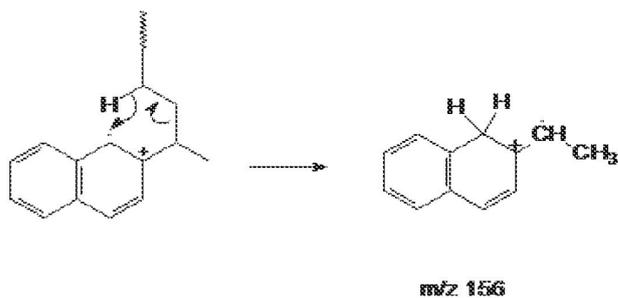
En conjunto se concluye que los compuestos aromáticos de un solo núcleo conservan estructuras aromáticas en CID. En otras palabras, se conservan los números Z. Las reacciones principales son desalquilaciones para productos de cadena más corta. Debido a que puede tener lugar reacción de reorganización en el procedimiento de disociación de iones, se observó que se desalquilaban compuestos aromáticos sustituidos múltiples hasta estructuras sustituidas en C1 que son raras en química térmica.

**Descomposición de estructuras multinúcleo.**

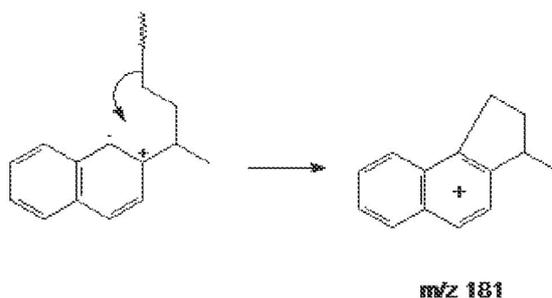
La Figura 8 muestra el espectro de masas de CID de un compuesto aromático de 2 núcleos (Binaftiltetradecano). El principal producto es naftaleno C2, que surge de escisión  $\alpha$  como se muestra en el esquema de reacción 2.



El incluso ión producto de masa (m/z 156) se produce por reorganización de hidrógeno seguido por escisión  $\alpha$  (esquema de reacción 3). Esta reacción tiene lugar incluso en condición sin CID (obsérvese pico minoritario de m/z 156 a energía de colisión cero). Otro producto, m/z 181, parece ser de ciclización de cadenas laterales alquílicas. Los dos esquemas de reacción 3 y 4 causan cambio en el número Z de los núcleos constituyentes. En general, las estructuras multinúcleo ligadas a alquilo se escindirán en condiciones CID y dan como resultado reducción de Z de estructuras originales. El producto principal retiene el número Z de núcleos constituyentes.



esquema de reacción 3



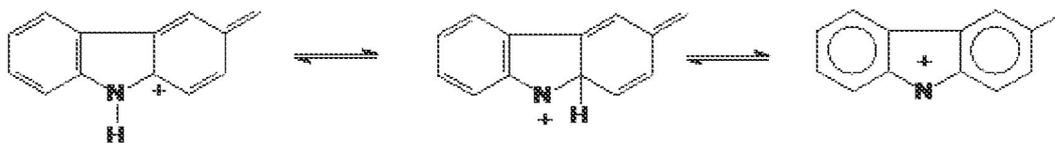
esquema de reacción 4

#### Efectos de tamaño de núcleo y heteroátomos.

5 Los multinúcleos de aceite residual pueden contener núcleos aromáticos de diferentes tamaños de núcleo y compuestos aromáticos que contienen azufre y nitrógeno. Para evaluar el impacto de estos factores sobre la distribución de productos CID, se sintetizaron 3 compuestos de modelo y se evaluaron por CID-FTICR-MS. Estos son Naftaleno- $C_{14}$ -Pireno, Fenantreno- $C_{14}$ -Dibenzotiofeno y Fenantreno- $C_{14}$ -Carbazol.

10 La Figura 9 muestra los espectros de masas de CID de Naftaleno- $C_{14}$ -Pireno. Los principales productos a energías de colisión altas son compuestos aromáticos de núcleo  $C_1$  y  $C_2$ .  $m/z$  141, 155, 169 son naftalenos  $C_1$  a  $C_3$ .  $m/z$  215 y 229 son pirenos  $C_1$  y  $C_2$ . Se observaron algunos iones de masa incluso a 33/kcal/mol, estos son probablemente de reorganizaciones de cadenas alquílicas con longitudes de cadena reducidas. Hay algunos iones producto que no se pueden racionalizar en este punto.  $m/z$  167 y 181 son probablemente producto ciclados formados por un mecanismo similar como se ilustra en el Esquema 4.  $m/z$  202 es el núcleo de pireno desnudo. Es abundante a altas energías de colisión y probablemente se forma por transferencia de hidrógeno intramolecular. La Figura 10 muestra los espectros de masas de CID de moléculas de Fenantreno- $C_{14}$ -DBT en condición sin CID y condiciones de energías CID de 23 y 39 kcal/mol. Como se espera, se observan principalmente DBT  $C_1$  y  $C_2$  y fenatrenos. También se observaron bajos niveles de fenantreno cíclico y productos de DBT ( $m/z$  231 y 237). La Figura 11 muestra los espectros de masas de CID de Fenantreno- $C_{14}$ -Carbazol. Los iones más abundantes son  $m/z$  180, 194 y 208, que corresponden a carbazoles  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ . Están presentes fenatrenos  $C_1$  y  $C_2$  ( $m/z$  191 y 205) a niveles inferiores.  $m/z$  206 y 220 son carbazoles cíclicos.

20 Para evaluar las respuestas relativas de estos núcleos aromáticos, se suman todos los iones de los correspondientes núcleos y se compararon sus abundancias relativas en el área de energía alta donde se ha estabilizado el patrón de fragmentación. Los resultados se resumen en la Tabla 1. El potencial de ionización también se indica en la tabla. El pireno presenta una respuesta mayor que el naftaleno debido al menor potencial de ionización. El fenantreno y DBT presentan una respuesta muy próxima como se espera por su próximo potencial de ionización y masa molecular muy similar. La respuesta de carbazol es mucho mayor que la del fenantreno en parte debido a menor IP del carbazol. El factor más importante puede ser que el carbazol puede formar iones más estables por reorganización del protón sobre el átomo de nitrógeno como se muestra en el esquema de reacción 5.



esquema de reacción 5

### Resistencia de uniones C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y compuestos aromáticos.

Se ha sabido que el procedimiento CID no rompe el enlace aromático y el enlace biarilo. No se sabe si CID romperá las uniones de azufre de C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y compuesto aromático. La Figura 12 muestra el CID de Tolueno-C<sub>22</sub>-Tolueno – C<sub>1</sub> (p-Di-TolilMetano Alquilado C<sub>22</sub>). Está claro que CID no rompe el enlace C1 como se pone de manifiesto por la ausencia de productos de alquiltolueno. La Figura 13 muestra el CID de Benceno-C<sub>22</sub>-S-Benceno (Sulfuro de Difenilo Alquilado C<sub>22</sub>), se observaron de nuevo principalmente sulfuros de difenilo C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>. No hay evidencia de rotura de unión sulfuro. A energía de colisión alta, se observa el cierre de los dos grupos fenilo y la formación de dibenzotiofenos C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>. Esta reacción puede tener un impacto adverso sobre la interpretación de los datos CID ya que el sulfuro aromático contribuirá a la formación de DBT. El CID de unión de C<sub>2</sub> se ilustra en la Figura 14. A energía de colisión ligera, (29 kcal/moles), la molécula se descompone en naftalenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. Así el enlace C<sub>2</sub> es una unión débil que se puede descomponer fácilmente por CID. Se espera que cualquier unión alquílica más larga se rompa a energías de colisión incluso inferiores.

### Impacto sobre anillo nafténico.

Una cuestión importante acerca de CID es su impacto sobre las estructuras de los anillos nafténicos. El compuesto de modelo ensayado en la presente es un alquil C<sub>9</sub>-esterano diaromático que contiene estructuras nafténicas de anillos tanto de 5 como de 6 miembros. Como se muestra en la Figura 15, a energía de 24 kcal/mol, el principal ión producto presenta m/z de 235 que es consistente con un esterano diaromático C<sub>1</sub>. La estructura de anillo de 9 miembros que puede ser un ión producto más estable. A energía de colisión muy alta (71 kcal/mol), se observa una clara evidencia de abertura de anillo y formación de estructura aromática de olefinas cíclicas. Curiosamente, el número Z se conserva aún incluso si ha cambiado la estructura del núcleo. Esto implica que se puede usar el número Z para representar estructura nafténica como la suma de número total de anillo más dobles enlaces. Se debería observar que la alta energía induce aromatización de las moléculas como se indica por la formación de fenantreno a alta energía de colisión. La Figura 16 muestra la curva de descomposición de energía de los iones producto principales. Se conserva la estructura del anillo por un amplio intervalo de energía de colisión. Sin embargo, el producto de apertura del anillo llega a ser dominante después de 40 kcal/mol.

### CID de fracciones de petróleo.

Factores que afectan a la distribución de productos CID.

La CID de la fracción de petróleo es más complicada que la de compuestos de modelo. Además de la energía de colisión, se ha encontrado una serie de factores que afectan a la distribución de producto CID principalmente ocasionada por el efecto MSAD como se explica en la vista general de los fundamentos de CID. El efecto de MSAD es más pronunciado en el CID de muestra de petróleo debido a que hay muchos más iones en la celda de colisión y densidad de carga mucho mayor comparado con experimentos de compuestos de modelo. Por consiguiente, el patrón de fragmentación está afectado por el tiempo de acumulación de iones y las concentraciones de las muestras. Se suministran iones a la celda de ICR usando una serie de lentes estáticas. La distribución de peso molecular se ha encontrado afectada por el voltaje de orientación del haz, el tiempo de vuelo de las lentes de orientación a la celda y energía de excitación de ICR. Para fin de modelado, es crítico tener una serie de condiciones que produzcan patrón de fragmentación consistente. Para muestras de aceite residual de vacío, la energía de colisión se fija a 30 eV. Las moléculas de aceite residual de vacío ionizadas por APPI presentan un intervalo de peso molecular de 400 a 1.200 Da y picos alrededor de 700 Da. Esto se traduce en una energía de colisión de CM promedio de aproximadamente 37 kcal/mol. Basado en el estudio de compuesto de modelo, esta energía debería convertir la mayoría de las moléculas en núcleos sustituidos en C1 a C3. Las moléculas de VGO ionizadas por APPI presentan un peso molecular promedio de aproximadamente 450 Da. Para conseguir una energía de colisión de CM similar, la energía de laboratorio se fija en 20 eV para CID de muestras de VGO.

Aseguramiento de la calidad de datos CID.

Para todas las fracciones DAO de VR, se preparan concentraciones de las muestras a ~2 mg/ 10 cc (~200 ppm P/V). Se mantiene el caudal de Infusión de muestra a 120 µl/hora. Como las muestras de asfalto tienen deficiente

sensibilidad, estas muestras se preparan a mayores concentraciones (~500 ppm) y mayor caudal de infusión (~600 µl). El tiempo de acumulación de la celda de colisión está entre 0,5 y 2 s. La energía de excitación (atenuación de RF) se fija en 14 a 20 para mejorar la baja detección de m/z. Se usa fracción ARC4 DOBA para vigilar la consistencia de la fragmentación como se muestra en la Figura 17. El ejemplo cubre un intervalo de seis semanas.

5 Se espera que la distribución bimodal resultante con la distribución de masa baja sea aproximadamente la mitad de la intensidad de la mayor distribución de masas. La masa de separación para las dos distribuciones está alrededor de m/z 229. Se espera que la intensidad total sea alrededor de  $4 \times 10^7$ .

Estructuras multinúcleo en aceites residuales de vacío.

Nuestra primera serie de experimentos CID se realizó en fracciones de clase de anillos aromáticos DOBA. La Figura 18 muestra los cambios en la distribución de peso molecular y distribución de número z antes y después de CID de una fracción ARC4 DOBA. La reducción en peso molecular se espera debido a desalquilaciones de moléculas de VR. Los resultados más interesantes son en distribución de número z donde se observó una distribución bimodal. La distribución entre Z=-6 y -20 son moléculas aromáticas pequeñas con 1 a 3 anillos aromáticos. La distribución después de Z=-20 son estructuras aromáticas más condensadas (compuestos aromáticos de 4 a 9 anillos). Este dato confirmó el concepto de estructura multinúcleo y la presencia de bloques de construcción aromáticos muy condensados y pequeños en aceite residual de vacío. La Figura 19 revela representaciones gráficas en 2 dimensiones (Z y MM) de ARC1 a ARC4 DOBA antes de y después de CID. Se observó una reducción de Z y MM negativa para todas las fracciones. Las moléculas se redujeron de manera eficaz a sus estructuras de núcleo por CID. La característica multinúcleo es más visible en fracción ARC4+.

20 Comparación de productos de CID entre VR y VGO.

Como la composición y la estructura de moléculas de petróleo en intervalo de gasóleo de vacío se han caracterizado en la estructura de HDHA, es útil comparar CID de VGO y VR. La Figura 20 muestra la CID de fracciones ARC1 DOBA. Antes de CID, VR es particularmente diferente de VGO, VR presenta una distribución z más amplia (-6 a -30) que VGO (-6 a -24). Después de CID las dos distribuciones z se reducen a 0 a -24. Observe que el bajo límite de Z (-24) de VGO no cambió antes y después de CID, que sugiere que CID no fomenta la reacción de condensación. Las distribuciones de producto de CID son similares entre VGO y VR, que implica que pueden estar formadas por una serie similar de moléculas de un solo núcleo. El producto más abundante presenta un número z de -8 que podía ser estireno, indano o tetralina. VR mostró niveles algo mayores de especies de Z=-12 que podían ser debidos a la presencia de núcleos de naftaleno.

30 La Figura 21 muestra CID de fracciones ARC2 DOBA. De nuevo antes de CID, VR presenta una distribución de Z mucho más amplia, -12 a -40 frente a -12 a -30 de VGO. Después de CID, la distribución Z de VGO cambia a 0 a -30. Obsérvese que el bajo límite de la distribución de Z de VGO es el mismo antes y después de CID mientras que la de VR cambia de -40 a -32. Los productos más abundantes son naftaleno y fluoreno en VGO y VR, respectivamente. Los bajos niveles de compuestos monoaromáticos se observaron tanto en VGO como CID de VR.

35 La Figura 22 muestra CID de fracciones ARC3 DOBA. El bajo límite de la distribución Z de VGO es el mismo (-40) antes y después de CID mientras que el de VR cambia de -52 a -42. Las abundancias de los productos son visiblemente diferentes entre VGO y VR. Se encontraron mayores niveles de compuestos aromáticos de 1 y 2 anillos en CID de VR. VGO también mostró algunos productos aromáticos de 1 y 2 anillos. La especie más abundante se centra alrededor de -20 y -22 que podía ser acefenantrenos y fluorantenos, respectivamente. Indano es el bloque de construcción pequeño más abundante en VR. La distribución Z de VGO antes y después de CID es similar en la región de Z alta (Z<-18), que indica naturalezas de un solo núcleo de VGO. VR mostró enorme reducción en los números Z después de CID. La distribución Z muestra característica bimodal.

45 La Figura 23 muestra CID de fracciones ARC4+ DOBA. Ambas distribuciones de producto son bimodales. VR contiene más núcleos condensados (Z<-40). Los núcleos grandes más abundantes en VGO y VR son benzopirenos y dibenzopirenos, respectivamente. Indano es el bloque de construcción pequeño más abundante tanto en VGO como VR. La distribución Z de VGO antes y después de CID es similar en la región de Z alta (Z<-18). VR mostró enorme reducción en los números Z después de CID. Puesto que las moléculas de asfalteno no se pueden precipitar de DOBA por el procedimiento de desasfalteno clásico. Se espera que ARC4 DOBA y los Sulfuros contengan porciones de moléculas de asfalteno. Esto explica por qué CID de la fracción ARC4+ DOBA produce compuestos con valores de Z más negativos (que es diferente de ARC4+ Maya como se discutirá más adelante).

55 La Figura 24 muestra CID de fracciones de sulfuros de DOBA. Como DOBA es un bruto de bajo contenido en azufre, la fracción de sulfuros contiene la mayoría de los compuestos de nitrógeno. Hay un pequeño desplazamiento en distribuciones de Z 1N de VGO antes y después de CID, que sugiere que sólo existen núcleos solos en compuestos 1N. Los picos de distribución de z alrededor de -21 que son consistentes con compuesto de nitrógeno aromático de 4 anillos (benzocarbazoles). VR mostró enorme reducción en los números Z después de CID. La distribución es bimodal. El tamaño del núcleo promedio en VR es menor que aquel en VGO. El bloque de construcción más abundante es indol que indica compuestos de nitrógeno en fracción de sulfuro de VR como multinúcleos.

Para comparar además las estructuras de VGO y VR, se estudia un aceite residual de vacío de alto contenido en

azufre y alto contenido en asfalteno, Maya. La distribución de productos de las fracciones ARC1 a 4+ y de sulfuro se proporcionan en la Figura 25 a 29. Es evidente que aunque es diferente la abundancia, el intervalo de distribuciones Z entre VGO y VR es muy similar, incluyendo fracciones de ARC4+ y de sulfuro. Esto es debido principalmente al hecho de que se han retirado moléculas de asfalteno de estas fracciones en el procedimiento de desasfaltado.

- 5 La CID de fracciones ARC 1 Maya produce benceno, naftenobenceno y dinaftenobenceno como los núcleos hidrocarbonados más abundantes (Figura 25). Los núcleos de azufre más abundantes son benzotiofenos. VR proporciona más benzotiofenos que VGO, que implica que la separación de clases de anillos es menos perfecta en VR. La CID de fracciones ARC2 Maya produce principalmente bifenilo, naftaleno y fluoreno como los núcleos hidrocarbonados más abundantes (Figura 26). Los núcleos de azufre más abundantes son incluso benzotiofenos.
- 10 Sin embargo, VR también produce más dibenzotiofenos. Obsérvese que VR produce mayores niveles de naftenobencenos que VGO, una clara indicación de estructuras multinúcleo. La CID de fracciones ARC3 Maya produce núcleos hidrocarbonados, de mono-azufre y di-azufre. (Figura 27). Aunque el intervalo de distribución Z es el mismo para VGO y VR. Las distribuciones son claramente diferentes. VR proporciona bloques de construcción más condensados (con valores Z negativos altos). La misma tendencia se mantiene verdadera para ARC4+ (Figura 28) y fracciones de sulfuro (Figura 29). La principal diferencia entre ARC4+ y Sulfuros de DOBA y Maya es que DOBA presenta más estructuras condensadas. El límite de Z bajo para ARC4+ de VR DOBA y Maya son -52 y -44, respectivamente. Otra observación interesante es que los sulfuros de VR Maya 1N no mostraron altos niveles de característica indol como hicieron las fracciones DOBA, que sugiere que los sulfuros Maya contienen menos multinúcleos que DOBA.
- 15
- 20 En conjunto, nuestra conclusión es que las fracciones DAO están constituidas por tipos de núcleos que existen en gasóleos de vacío. Las fracciones ARC4+ de VGO también pueden contener multi-núcleos pero a una abundancia mucho menor.

#### CID de Asfaltenos

- 25 El asfalteno en este trabajo se define como insoluble en n-heptano. El contenido en asfalteno de VR presenta un amplio intervalo de 0 (por ej., Doba y Rangdong) a 38 por ciento (por ej., Maya). La fracción de asfalteno representa la porción de petróleo más complicada. Tiene ebullición alta (~50% de las moléculas presentan puntos de ebullición mayores que 704°C (1.300°F)). Contiene multi-heteroátomos y diversas funcionalidades. La Figura 30 muestra espectros de masas de asfaltenos de Basrah antes y después de CID. Antes de CID, se observó masa superior hasta 1.350 Da. Se identificó que los distintos picos entre 800 y 1.350 Da eran benzotiofenos alquilados. Estas moléculas coprecipitan probablemente durante el procedimiento de desasfaltado debido a su naturaleza de alto contenido en cera. CID redujo con eficacia el peso molecular de las moléculas de asfalteno en el intervalo de 100 a 600 Da.
- 30

- 35 La Figura 31 ilustra los cambios en las clases moleculares causados por CID. Antes de CID, VR contiene una cantidad muy pequeña de moléculas hidrocarbonadas. La mayoría de las moléculas contiene 1 a 5 átomos de S siendo las especies 3S las más abundantes. Después de CID, los núcleos más abundantes son moléculas 1S y de hidrocarburos. Todas las especies 4S y 5S se eliminan completamente. La mayoría de las moléculas 3S se eliminaron también por CID. La distribución Z de asfalteno Basrah se muestra en la Figura 32. El bajo límite de distribución Z cambia de -70 a -52. La gran reducción en el número Z es una clara indicación de disociación multinúcleo de moléculas de asfalteno. Se proporcionan núcleos de asfalteno observados por CID en la Figuras 33 y 34.
- 40

#### Comparación de distribución de núcleos por CID-FTICR-MS y MCR-MHA.

- 45 A finales de 2.005, se realizó una serie de experimentos térmicos sobre DAO VR y asfaltenos usando un aparato MCR prep-escala. Los líquidos en la cámara superior se recogieron y se analizaron por Microanálisis de Hidrocarburos<sup>3</sup>. Uno de los aceites residuales de vacío es Cold Lake que también se caracteriza en este trabajo por la técnica CID-FTICR. Para comparar los resultados de las dos caracterizaciones, se combinan los datos de CID-FTICR por el peso de las fracciones de ARC y Sulfuro. Se comparan sólo los compuestos aromáticos ya que APPI no puede ionizar moléculas saturadas. Los datos de MHA de líquido DAO se agrupan por su distribución Z. Se compararon las dos series de datos en la Figura 35. En total las dos distribuciones parecen similares, que implica que CID es térmico por naturaleza. Sin embargo, debido a la ausencia de reacciones bimoleculares, no ocurre coquización (condensación aromática) en el procedimiento CID. La CID mostró tamaño de núcleo aromático en DAO que no excede de seis. El hecho de que MHA no detectara compuestos aromáticos de >5 anillos se debe principalmente a la limitación de volatilidad de la GC.
- 50

- 55 Se muestra una comparación de CID-FTICR y MCR-MHA de fracciones de asfalteno Cold Lake en la Figura 36. Las diferencias entre las dos son mucho más pronunciadas. Básicamente, CID detecta muchas más estructuras poliaromáticas (-32 a -50) que están ausentes en el análisis MHA de líquido MCR. En experimentos MCR, estos PNA grandes terminan probablemente en coque. Además, la limitación de temperatura de la GC también evita la detección de estos compuestos aromáticos condensados por MHA. Los datos demuestran las ventajas de CID para especiación de estructuras de núcleo.

## Conclusiones

- La presentación usa tecnología CID-FTICR-MS para determinar estructuras de aceite residual de vacío. Se confirma la naturaleza multinúcleo del aceite residual de vacío. Las características de multinúcleo son más pronunciadas en clases de anillos aromáticos superiores y fracciones de asfalto. Se sintetizó un amplio intervalo de compuestos de modelo para comprender la química CID y la interpretación de composición de aceite residual. Los experimentos de compuestos de modelo demostraron desalquilación de estructuras de un solo núcleo y conservación del número Z (o estructuras del núcleo). 35 a 40 kcal/mol de energía de colisión del centro de masas permiten la desalquilación de moléculas de aceite residual para núcleos sustituidos en C1 - C4. Se estudiaron tipos heteronúcleo para evaluar la eficacia relativa en la producción de núcleos. En general, se aplica la regla de Steven al procedimiento. El núcleo que presenta un potencial de ionización menor es más probable que soporte cargas. El enlace C1 y sulfuro aromático no se puede romper por CID mientras las uniones de C2 se pueden romper fácilmente. Se ha observado la abertura del anillo nafténico y la adición de un enlace olefínico. Sin embargo, se conserva el número Z en el procedimiento. El cierre del anillo aromático se observó para sulfuro aromático que puede causar sobreestimación de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos cuando se interpretan los resultados CID de fracciones de sulfuro.
- Se caracterizaron fracciones de aceite residual de vacío y gasóleo de vacío en paralelo para comprender las estructuras del aceite residual de vacío. La CID de fracciones DAO proporciona productos que presentan similar intervalo de Z que VGO aunque son diferentes las abundancias de los núcleos. Este resultado implica que las fracciones DAO están constituidas por núcleos que existen en VGO. La CID de ARC4+ y Sulfuros de DOBA genera producto que presenta un intervalo de Z muy diferente de VGO, principalmente debido a que DOBA no puede ser desasfaltado por n-heptano. Así las fracciones ARC4+ y sulfuro contienen probablemente estructuras más condensadas. La CID de fracciones de asfalto proporciona distribuciones Z polarizadas. Es decir, se observaron bloques de construcción aromáticos tanto condensados como ligeros. Los números Z de -52 implican estructuras de hasta 8 anillos aromáticos que no se pueden descomponer además por CID.
- Se compararon los resultados de los experimentos de CID-FTICR-MS con la composición procedente de microanálisis de hidrocarburos (MHA) de líquido MCR de aceite residual de vacío Cold Lake. Las distribuciones Z de DAO entre los dos experimentos son muy similares, que indica que la química de CID presenta similitudes a la química térmica. Los resultados en asfalto son muy diferentes, CID-FTICR-MS encuentra muchas más estructuras aromáticas condensadas mientras que MHA-MCR sólo encuentra compuestos aromáticos hasta de 6 anillos aromáticos. Las diferencias son debidas parcialmente a la limitación de punto de ebullición de la GC. Además, el procedimiento CID no forma coque y así proporciona una imagen más completa sobre las distribuciones de núcleo.

Tabla 2. Compuestos de modelo para estudios CID.

Compuesto de modelo	Pureza	Tipo de Núcleo	Fin
Naftaleno di-Alquilado C16	Puro	único	Desalquilación
Binaftiltetradecano	Mezcla	2-Núcleos	Uniones alquílicas
Di-Naftiletano Alquilado C22	Mezcla	2-Núcleos	Uniones C2
p-Di-Tolilmetano Alquilado C22	Mezcla	2-Núcleos	Uniones C1
Sulfuro de Di-Fenilo Alquilado C22	Mezcla	2-Núcleos	Unión Sulfuro Aromática
Naftaleno -tetradecano-Pireno	Mezcla	2-Núcleos	Respuesta Núcleos: Arom 2 frente a 4 anillos
DBT-tetradecano-Fenantreno	Mezcla	2-Núcleos	Respuesta Núcleos: Efecto Azufre
Carbazol-tetradecano-Fenantreno	Mezcla	2-Núcleos	Factor Respuesta Núcleo: Efecto Nitrógeno
Esterano Diaromático C26	Puro	Único	Abertura de anillo
Pireno-decahidronaftaleno	Mezcla	2-Núcleos	Abertura de anillo y Respuesta Núcleo: Arom. frente a Naft.
Criseno Alquilado C22	Mezcla	Único	Abertura de anillo
Hidrogenado			

Tabla 3 Fracciones de petróleo caracterizadas por CID-FTICR MS

Fracciones de Gasóleo de Vacío	Energía de Colisión Lab
MEZCLA COLD LAKE	20 V
MEZCLA DOBA	20 V
MAYA	20 V
Fracciones de VR	Energía de Colisión Lab
BASRAH	30 V
MEZCLA COLD LAKE	30 V
MEZCLA DOBA	30 V
MAYA	30 V

## REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar núcleos o bloques de construcción en recursos de petróleo pesado e hidrocarburos que comprende:
- 5 ionizar suavemente dichos petróleos pesados e hidrocarburos para formar iones moleculares y pseudo-iones moleculares, tales como iones protonados, iones desprotonados y aductos moleculares de cationes o aniones, teniendo los petróleos pesados y los hidrocarburos un punto de ebullición inicial de al menos 343°C, y
- 10 controlar la fragmentación de dichos iones por disociación inducida por colisión ajustando las energías de colisión y las concentraciones de iones en celdas de colisión y otros parámetros de instrumento para que sólo se rompan los enlaces alifáticos incluyendo heteroátomos de dichos iones, en el que las energías de colisión usadas están en el intervalo de 20 kcal/mol (83,7 kJ/mol) a 40 kcal/mol (167 kJ/mol).
2. El método según la reivindicación 1, que comprende además: organizar dichos fragmentos en distribución de número Z o de equivalente de doble enlace (DBE) o distribución homóloga y determinar la distribución de número Z sumando las abundancias de dichos fragmentos del mismo número Z, en el que los números Z se asignan a estructuras y dichas estructuras constituyen los bloques de construcción.
- 15 3. El método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además: reconstruir las estructuras moleculares de dichos recursos de petróleos pesados e hidrocarburos juntando estadísticamente dichas estructuras o bloques de construcción.
4. El método según la reivindicación 3, en el que las moléculas se disponen por el número de bloques de construcción que contienen.
- 20 5. El método según la reivindicación 3, en el que las moléculas se clasifican como saturadas, aromáticas, polares, sulfuros, asfaltenos y moléculas que contienen metal.
6. El método según la reivindicación 3, en el que las abundancias de los bloques de construcción se usan para determinar una serie de moléculas en un modo estocástico.
- 25 7. El método según la reivindicación 1, en el que se mejora la fragmentación controlada por disociación asistida por almacenamiento multipolo.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la fragmentación controlada tiene lugar en una celda de colisión.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los enlaces carbono aromático-aromático, los enlaces carbono aromático-alifático y los enlaces carbono aromático-heteroátomo de dichos iones permanecen sin romper.
- 30 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se rompen los enlaces con energía de enlace menor que aproximadamente 95 kcal/mol.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos hidrocarburos pesados son un aceite residual de vacío o gasóleo de vacío o destilados del petróleo con un intervalo de ebullición similar.
- 35 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de ionización es una ionización suave donde las estructuras de ión molecular o pseudo-ión molecular permanecen intactas.
- 40 13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que dicha etapa de ionización se realiza por una de: ionización de electropulverización, ionización química a presión atmosférica, fotoionización a presión atmosférica (o fotoionización), ionización por desorción mediante láser asistida por una matriz, ionización por desorción mediante láser directa e ionización por desorción de campo.

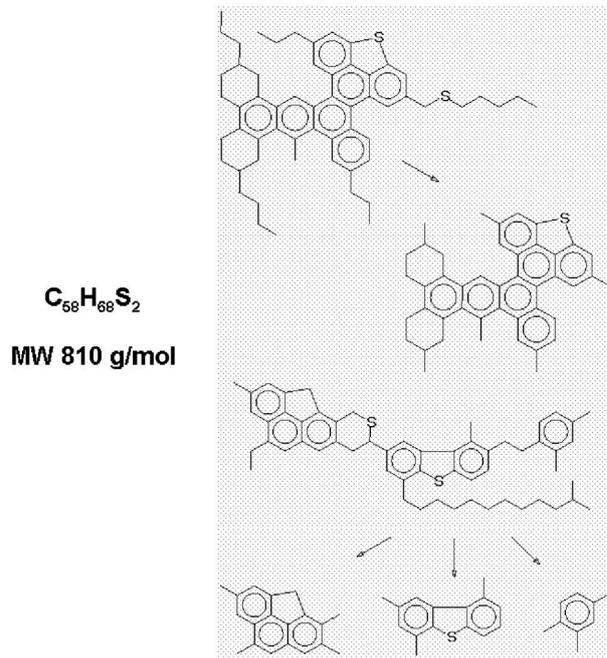
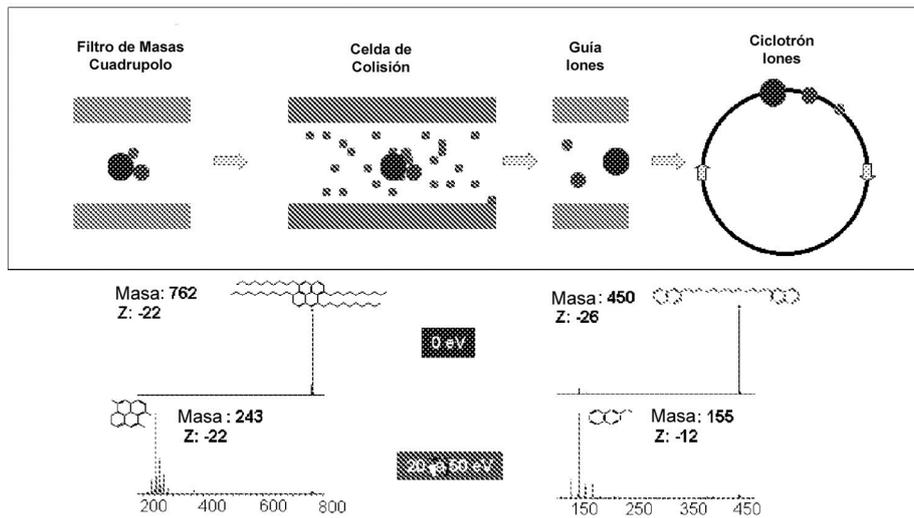


FIGURA 1. ESTRUCTURAS DE UN SOLO NÚCLEO FRENTE A MULTI-NÚCLEO

Disociación Inducida por Colisión (CID)  
para Estructuras de Núcleo



- Único núcleo: sólo reducción de masa. No cambio en número Z
- Múltiple núcleo: reducción tanto de masa como de número Z

FIGURA 2. USO DE CID PARA DIFERENCIAR ESTRUCTURAS DE UN SOLO NÚCLEO FRENTE A MULTI-NÚCLEO

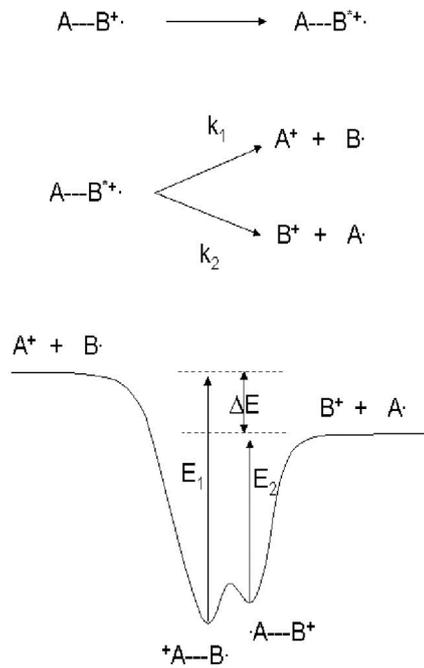


FIGURA 3. ACTIVACIÓN DE COLISIÓN Y DISOCIACIÓN IÓNICA UNIMOLECULAR

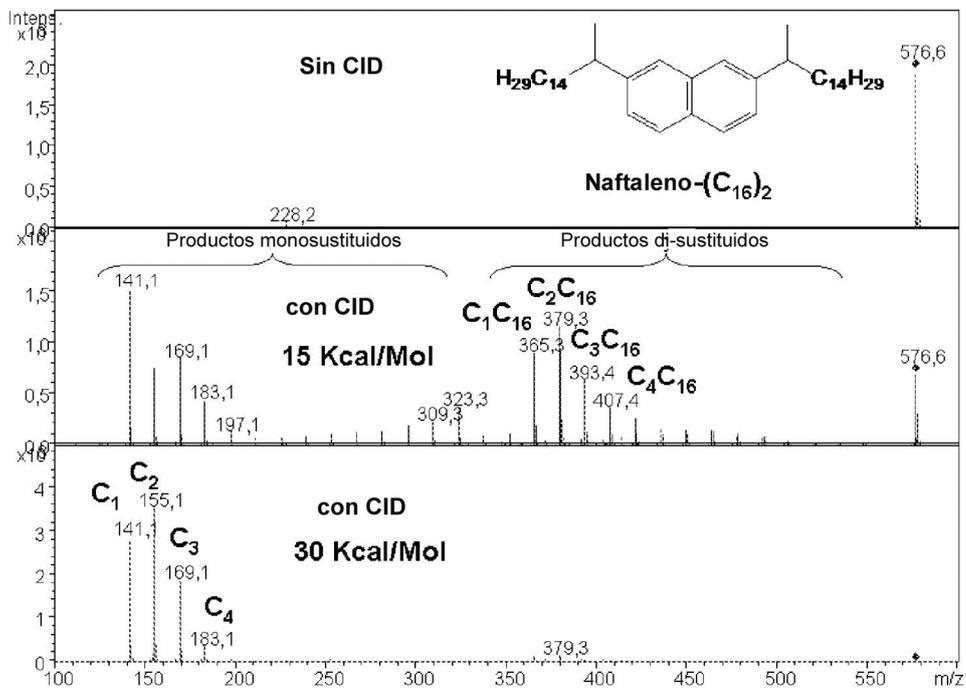


FIGURA 4. CID DE DI-ALQUIL C16-NAFTALENO

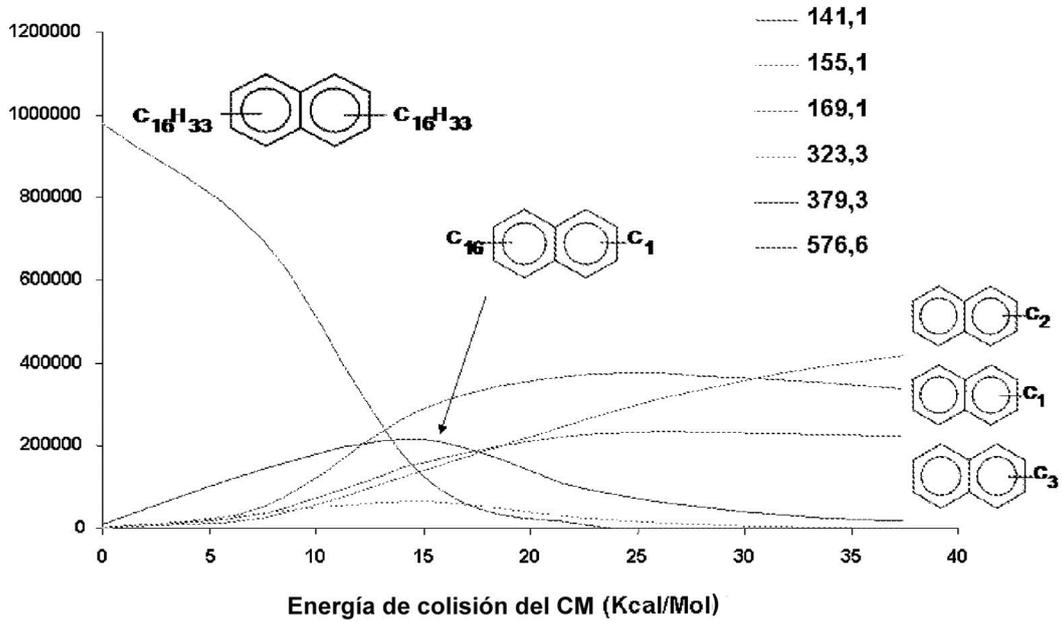


FIGURA 5. CURVA DE DESCOMPOSICIÓN DE ENERGÍA DE DI-ALQUIL C16-NAFTALENO

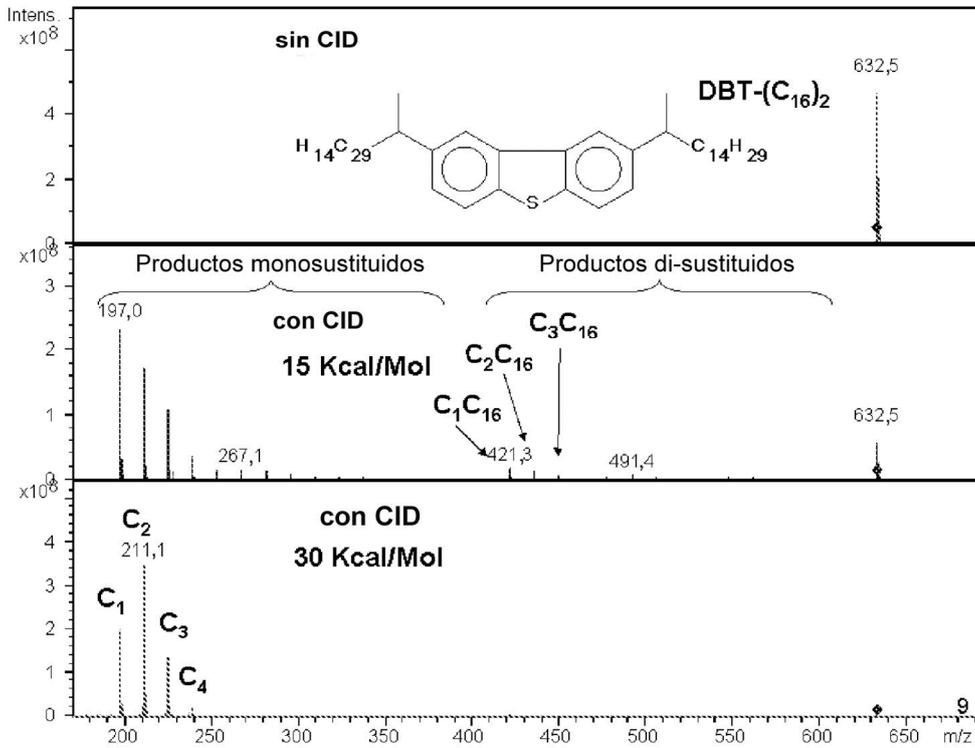


FIGURA 6. CID DE DI-ALQUIL C16-DIBENZOTIOFENO

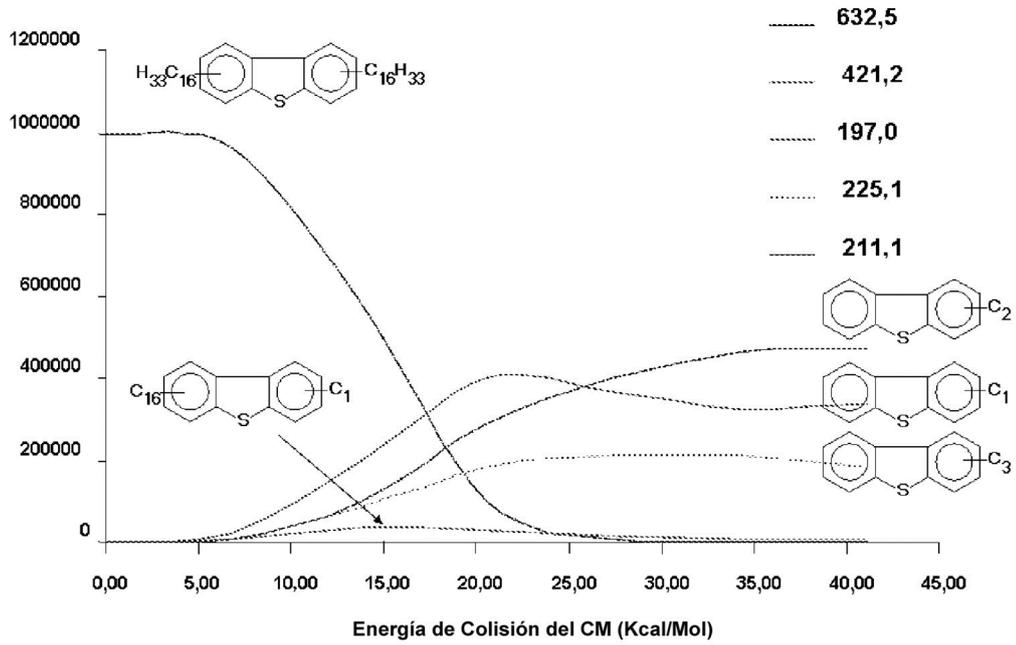


FIGURA 7. CURVA DE DESCOMPOSICIÓN DE ENERGÍA DE DI-ALQUIL C16-DIBENZOTIOFENO

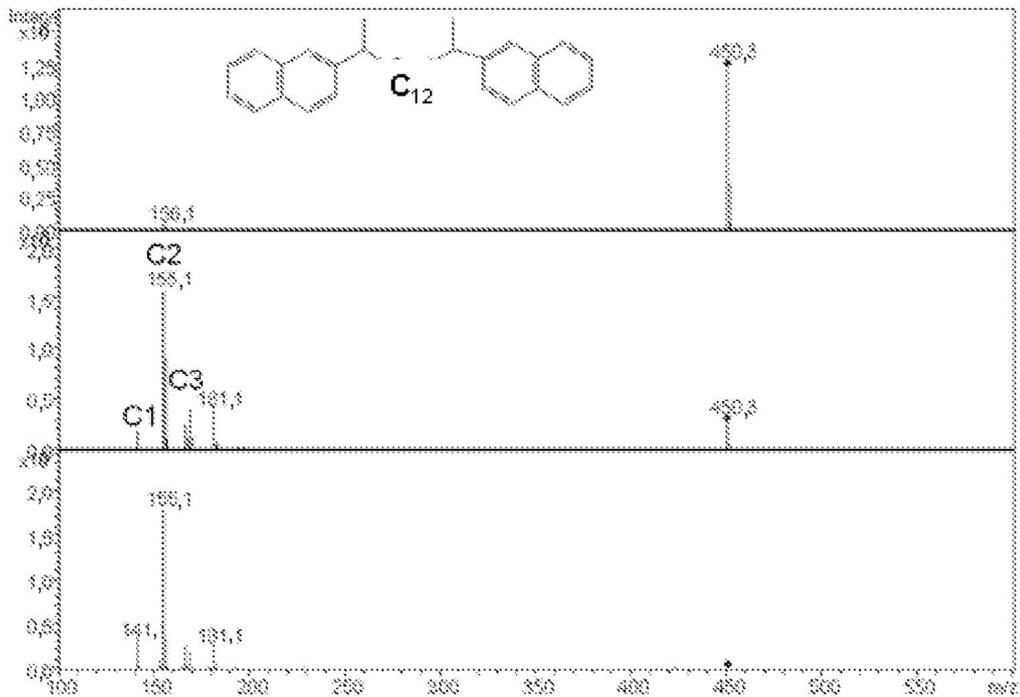


FIGURA 8. CID DE BINAFTILTETRADECANO

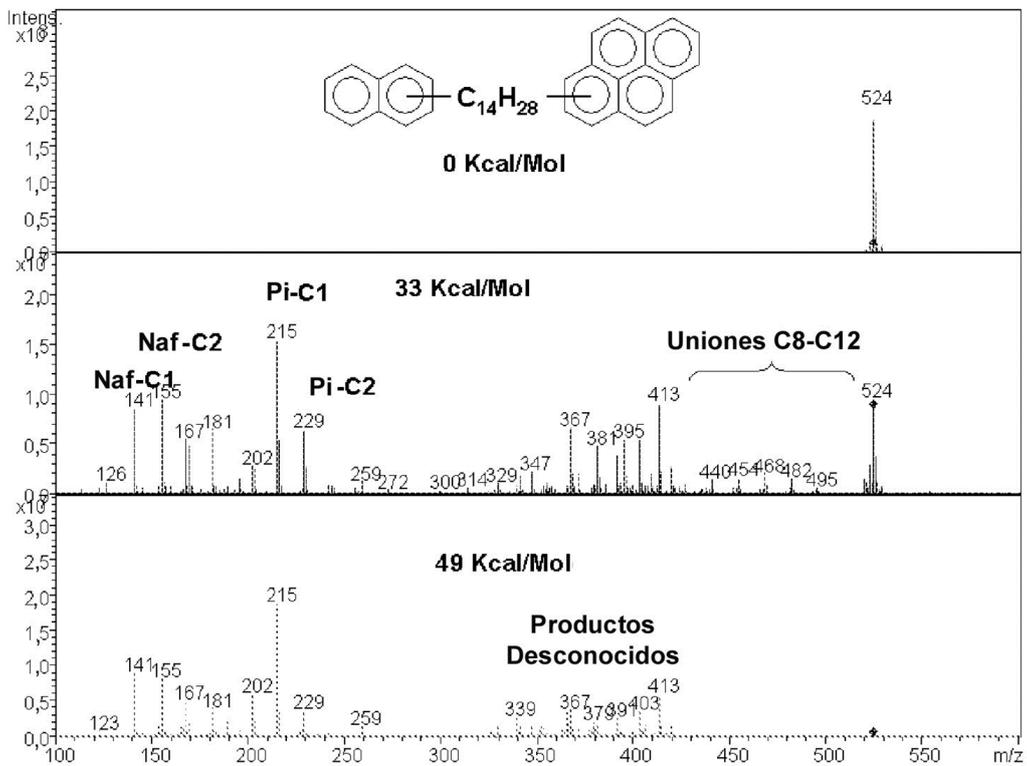


FIGURA 9. CID DE NAFTALENO-C14-PIRENO

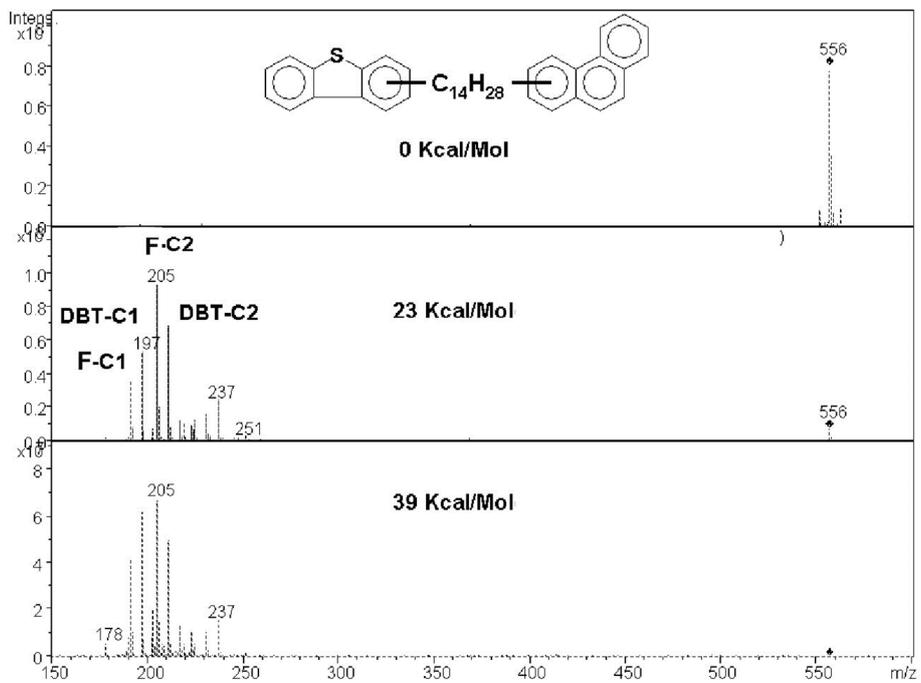


FIGURA 10. CID DE DBT-C14-FENATRENO

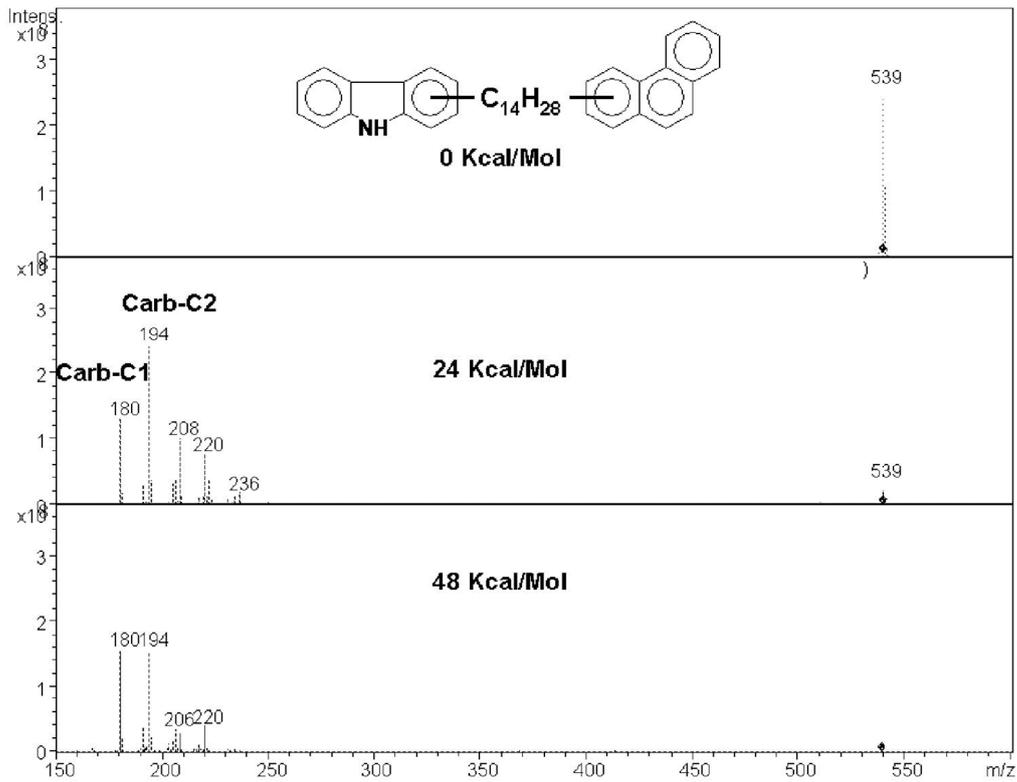


FIGURA 11. CID DE CARBAZOL-C14-FENANTRENO

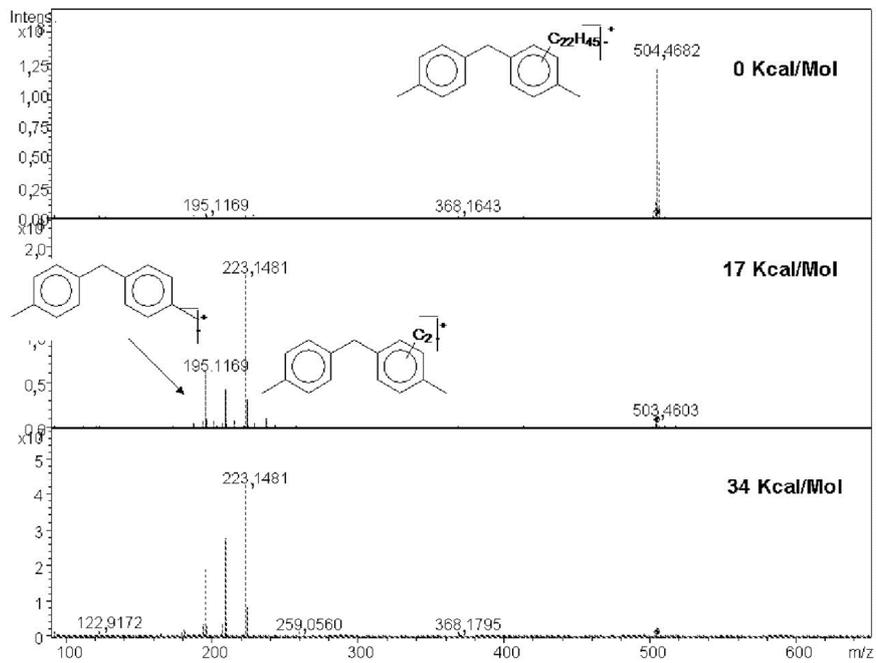


FIGURA 12. CID DE P-DI-TOLILMETANO ALQUILADO C22

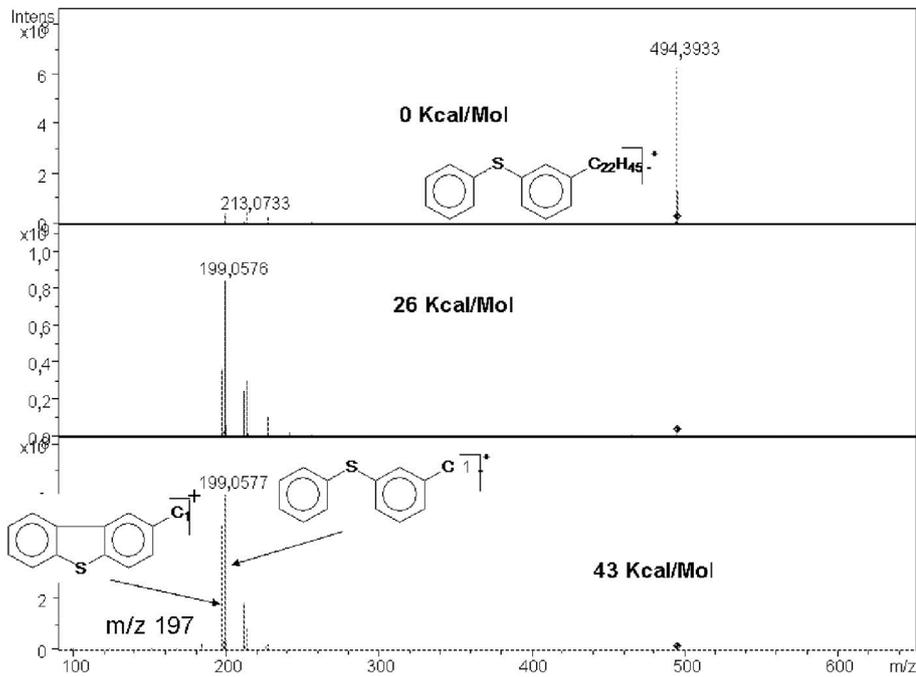


FIGURA 13. SULFURO DE DI-FENILO ALQUILADO C22

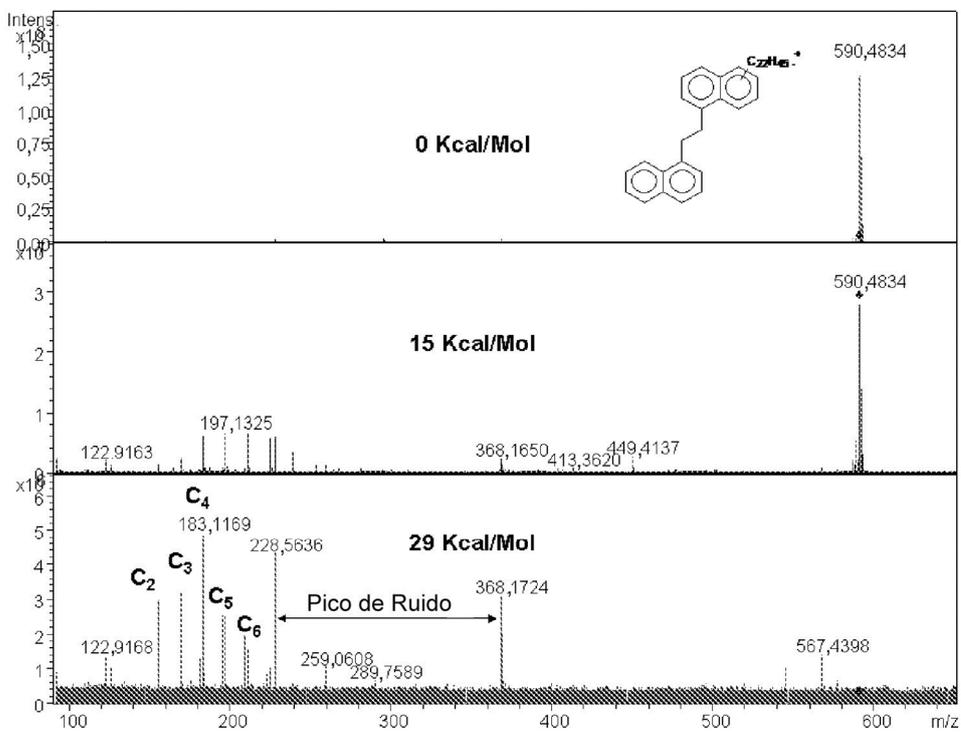


FIGURA 14. DI-NAFLETANO ALQUILADO C22

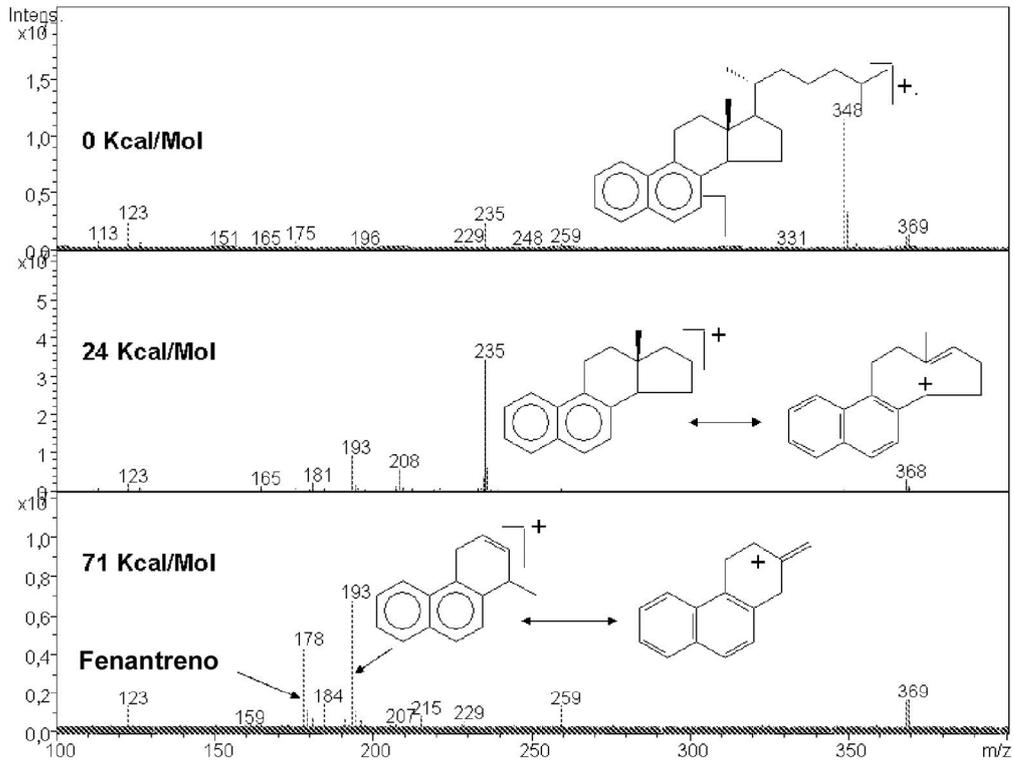


FIGURA 15. ESTERANO DIAROMÁTICO C26

Gráfico de Descomposición de Energía de Esterano Diaromático C26

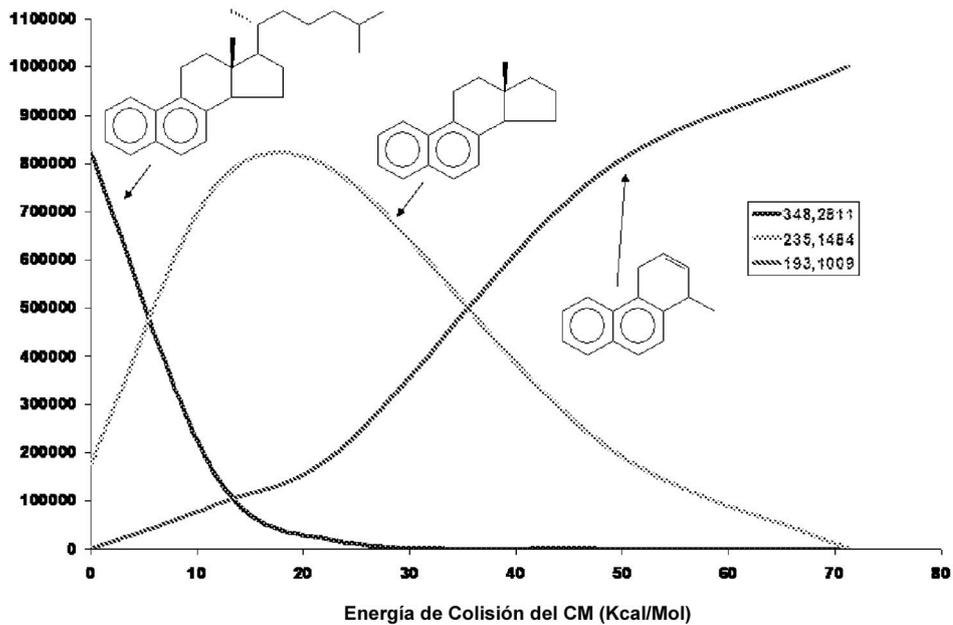


FIGURA 16. CURVA DE DESCOMPOSICIÓN DE ENERGÍA DE ESTERANO DIAROMÁTICO C26

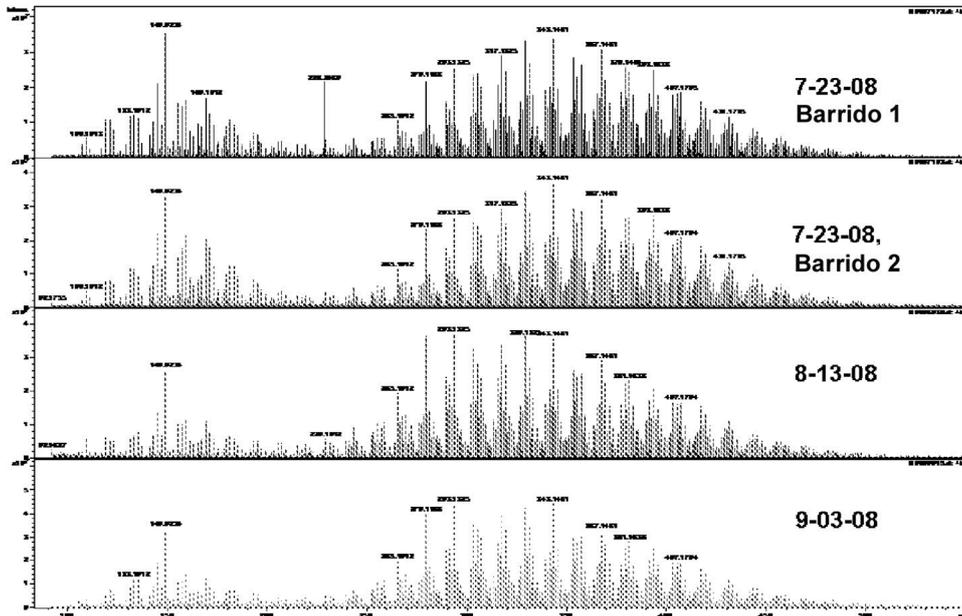


FIGURA 17. REPETIBILIDAD DE ESPECTROS CID-FTICR-MS ARC4+ DOBA

ARC 4+ VR Doba

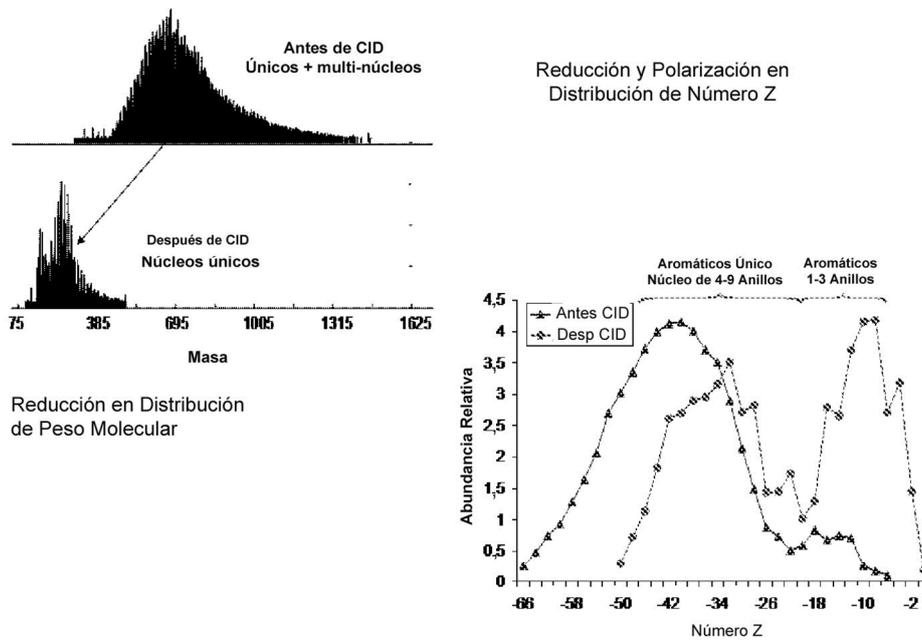


FIGURA 18. CID DE FRACCIÓN ARC4+ DOBA MOSTRÓ REDUCCIÓN EN TANTO PESO MOLECULAR COMO NÚMERO Z, INDICANDO LA PRESENCIA DE ESTRUCTURAS MULTI-NÚCLEO EN ACEITE RESIDUAL DE VACÍO.

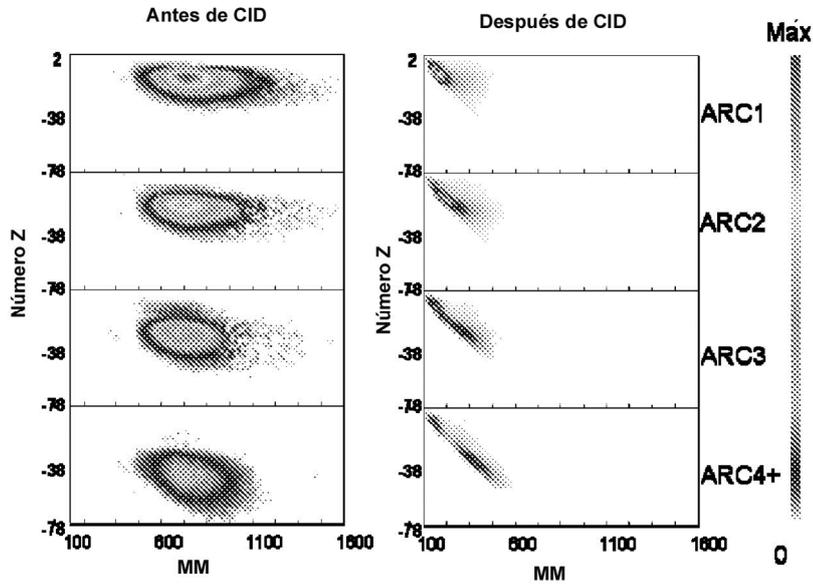


FIGURA 19. DESALQUILACIÓN Y DESCOMPOSICIÓN ESTRUCTURA MULTI-NÚCLEO ILUSTRADA POR CID DE FRACCIONES ARC DOBA. EL EJE-X ES PESO MOLECULAR. EL EJE-Y ES NÚMERO Z. LAS ABUNDANCIAS DE MOLÉCULAS SE INDICAN POR LA ESCALA GRIS.

HC en Fracción ARC1

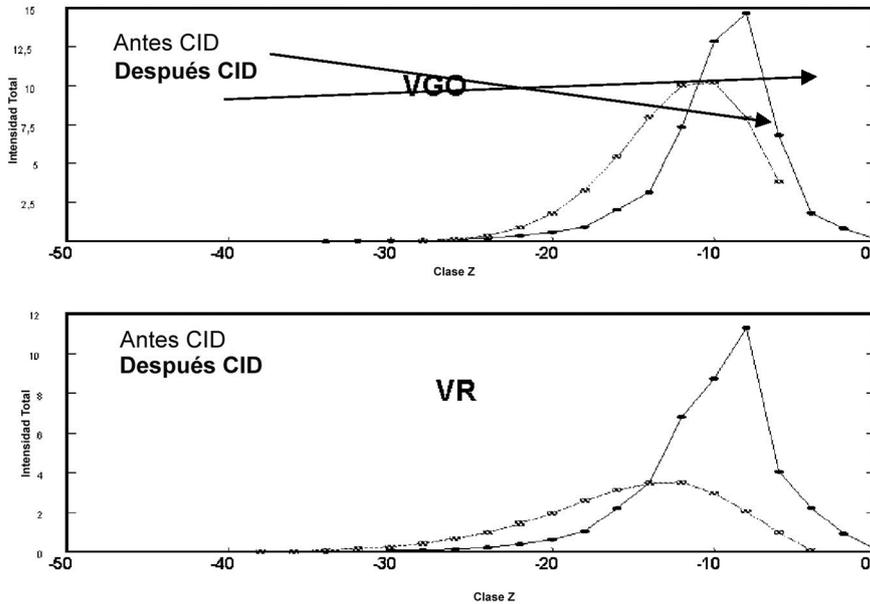


FIGURA 20. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS EN FRACCIONES VGO DOBA Y ARC1 VR ANTES Y DESPUÉS DE CID

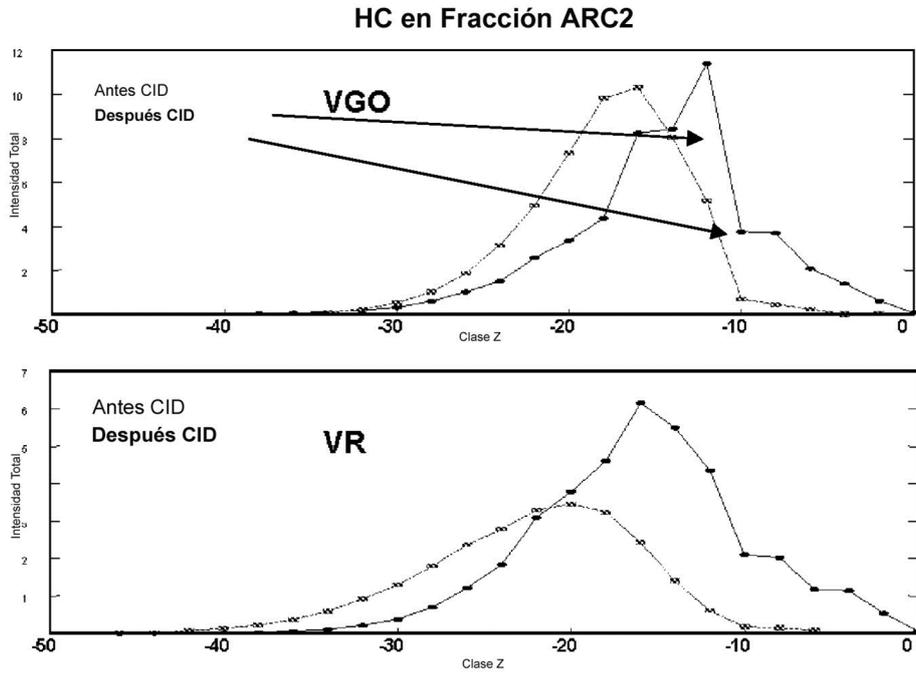


FIGURA 21. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS EN FRACCIONES VGO DOBA Y ARC2 VR ANTES Y DESPUÉS CID.

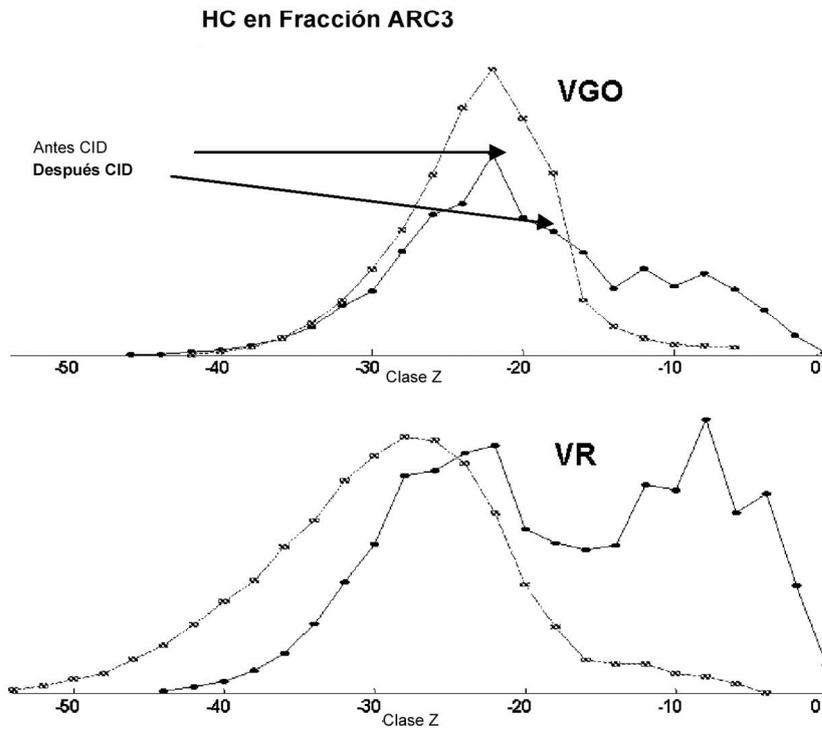
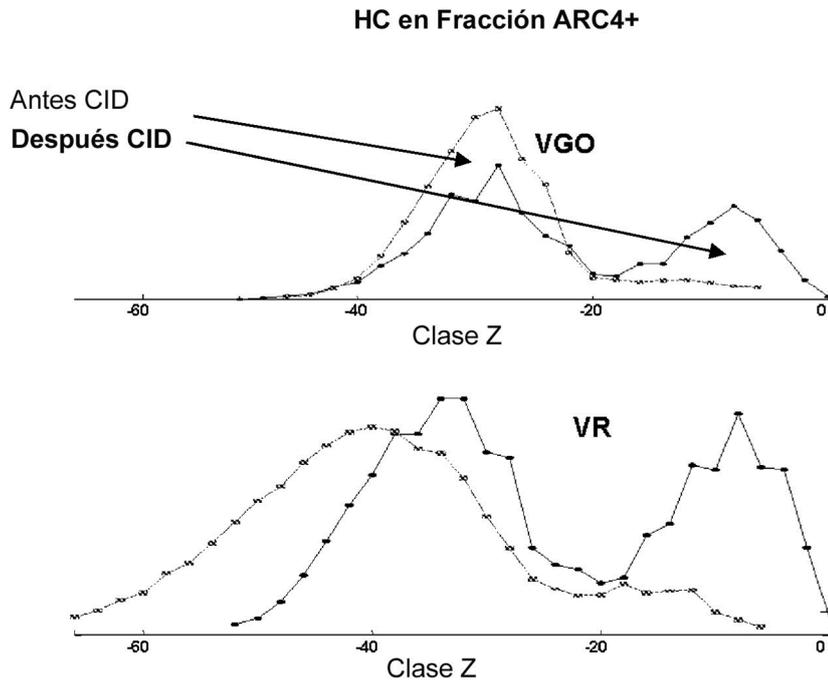
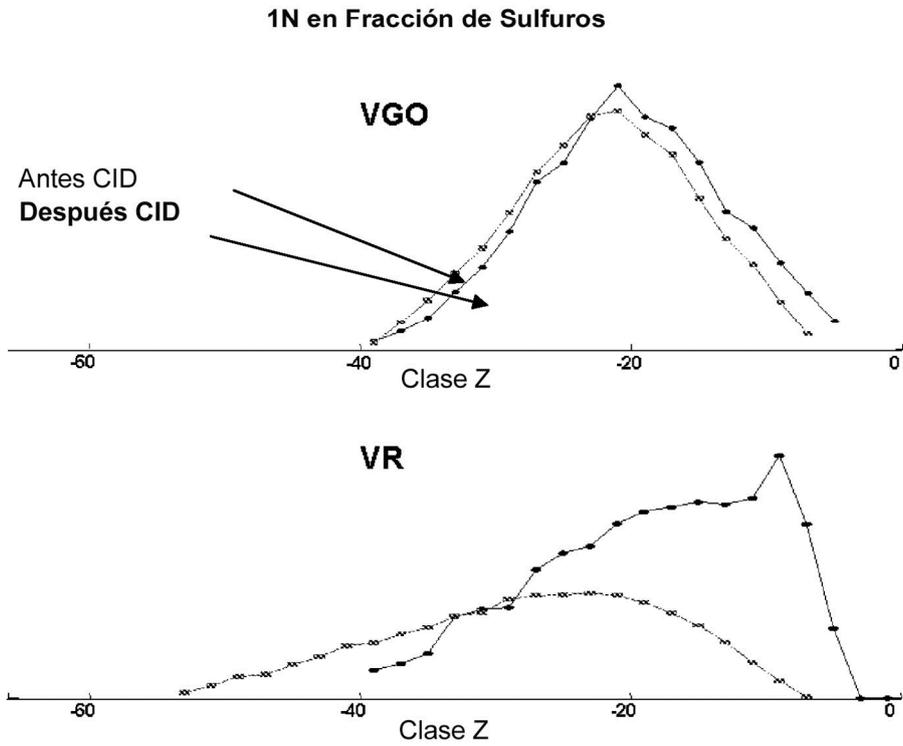


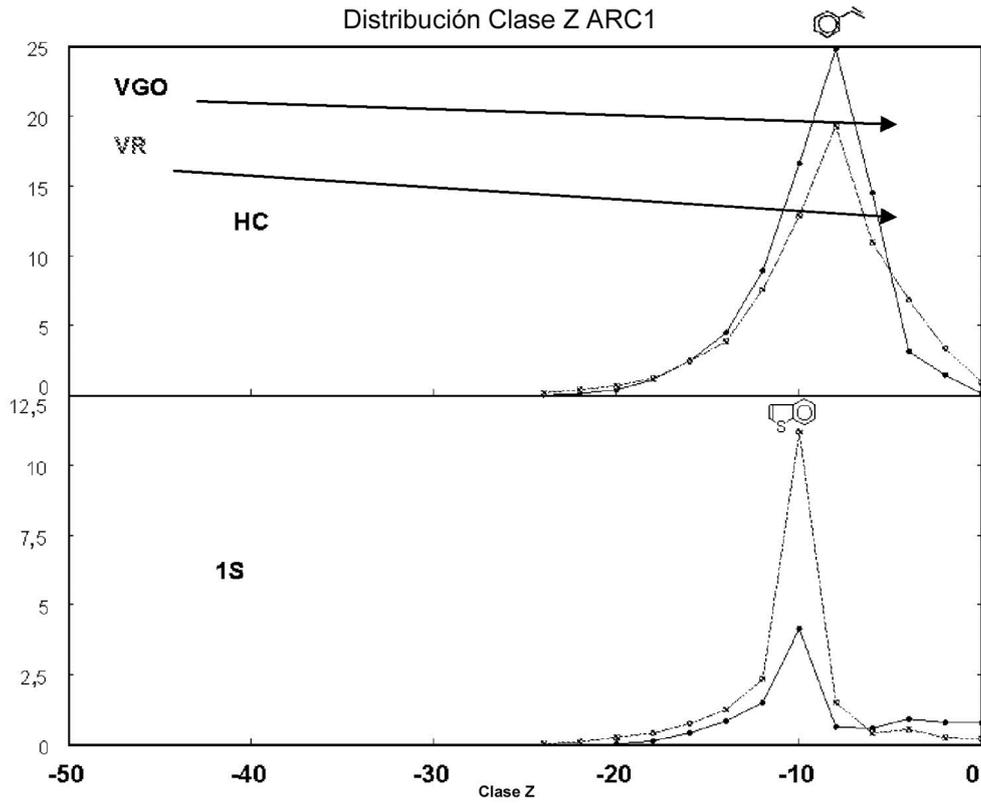
FIGURA 22. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS EN FRACCIONES VGO DOBA Y ARC3 VR ANTES Y DESPUÉS CID.



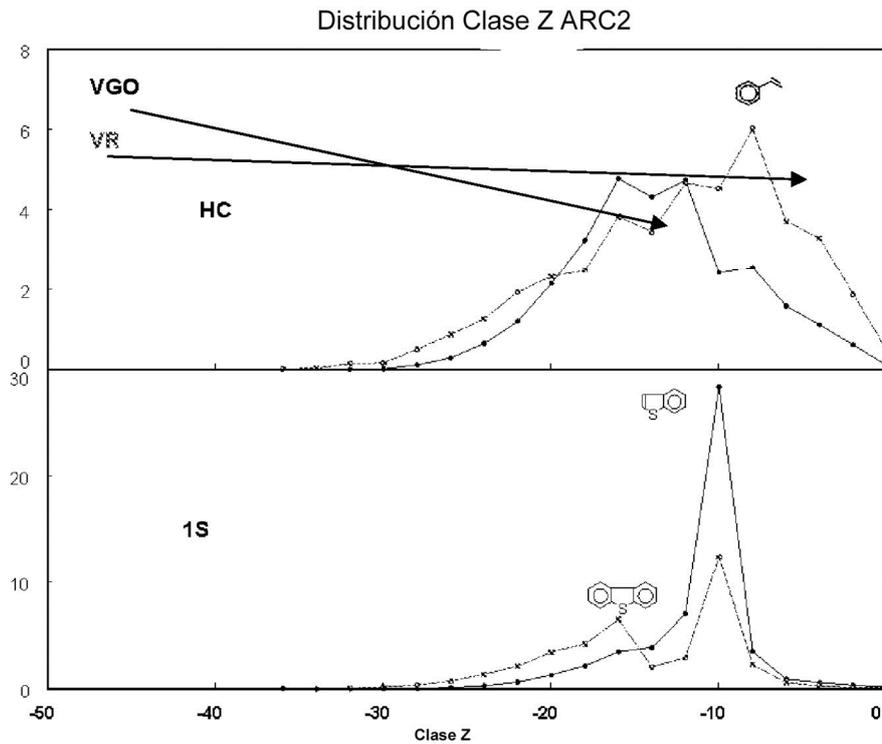
**FIGURA 23. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS EN FRACCIONES VGO DOBA Y ARC4+ VR ANTES Y DESPUÉS CID.**



**FIGURA 24. DISTRIBUCIÓN Z DE COMPUESTOS 1N EN FRACCIONES DE VGO DOBA Y SULFUROS VR ANTES Y DESPUÉS CID.**



**FIGURA 25. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS 1S EN FRACCIONES VGO MAYA Y ARC1 VR DESPUÉS DE CID**



**FIGURA 26. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS 1S EN FRACCIONES VGO MAYA Y ARC2 VR DESPUÉS DE CID.**

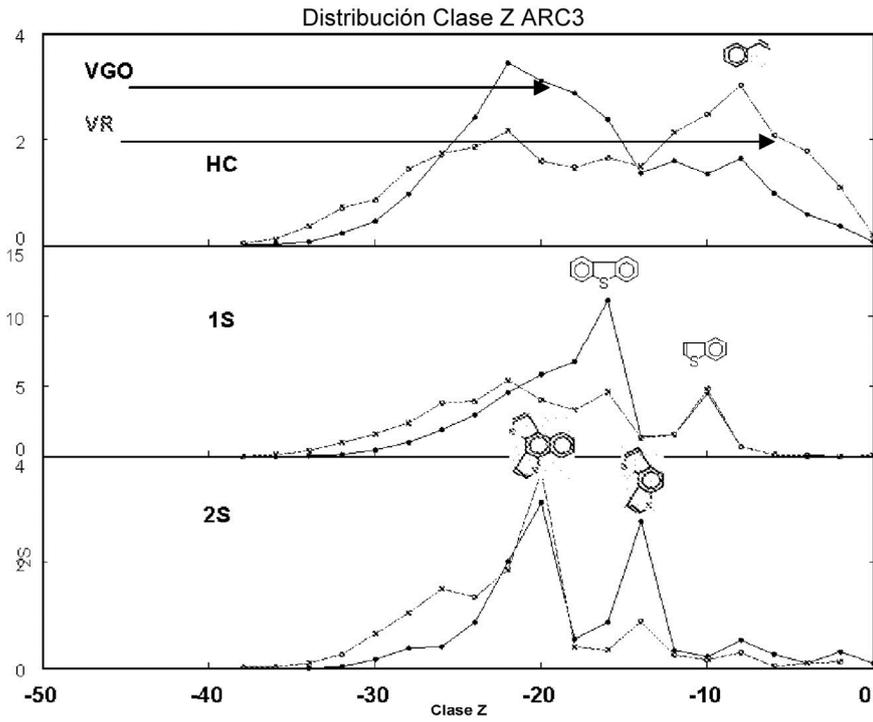


FIGURA 27. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS, COMPUESTOS 1 Y 2S EN FRACCIONES VGO MAYA Y ARC3 VR DESPUÉS DE CID.

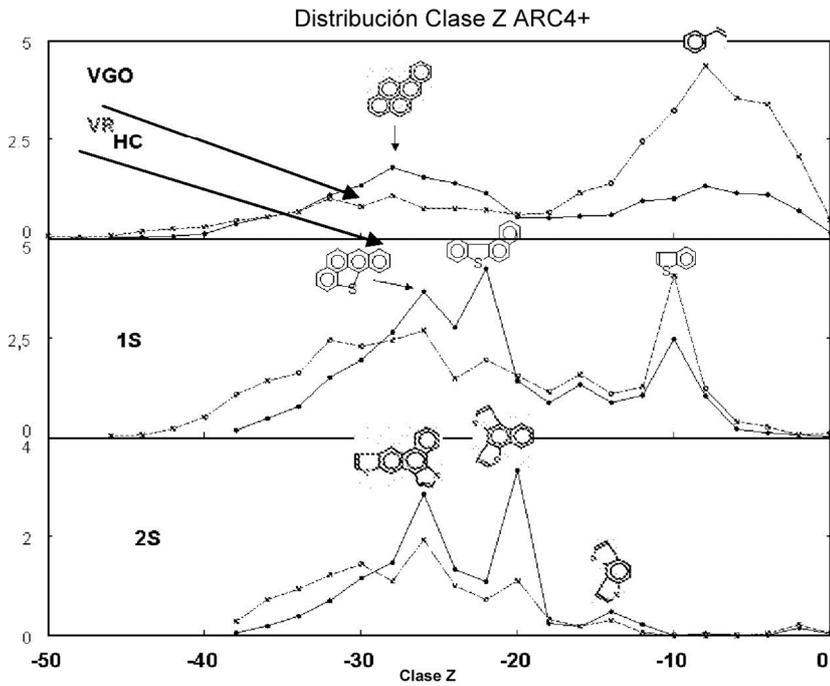


FIGURA 28. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS, COMPUESTOS 1 Y 2S EN FRACCIONES VGO MAYA Y ARC4+ VR DESPUÉS DE CID.

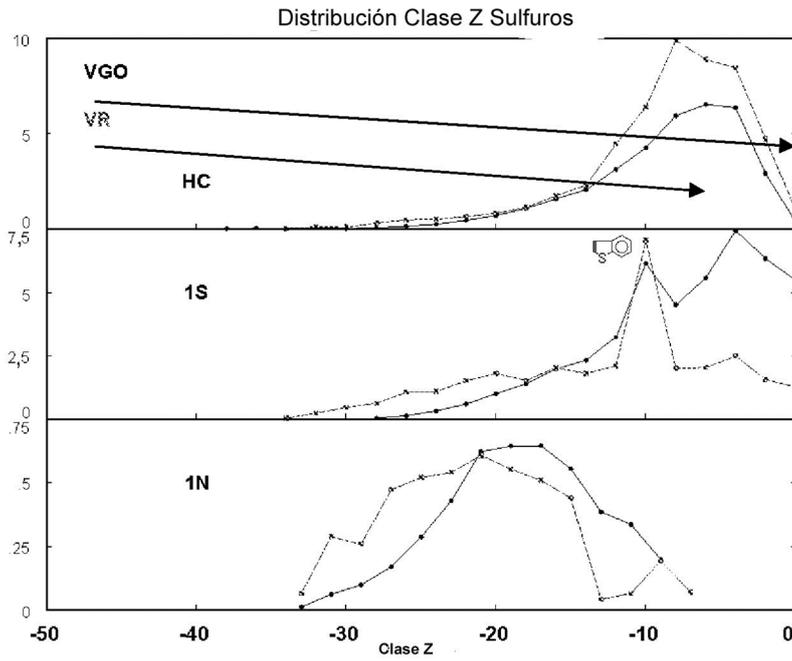


FIGURA 29. DISTRIBUCIÓN Z DE HIDROCARBUROS, COMPUESTOS 1S Y 1N EN FRACCIONES VGO MAYA Y SULFUROS VR DESPUÉS DE CID.

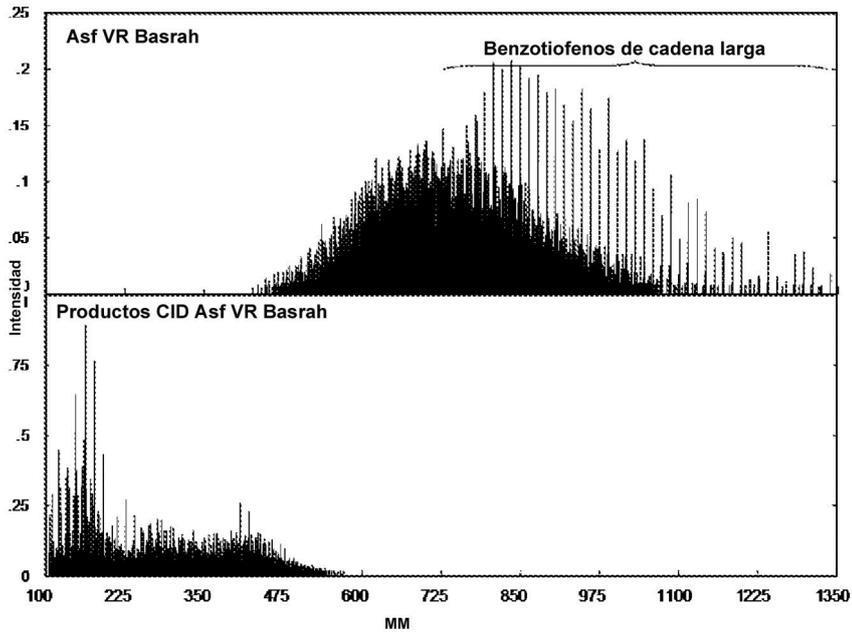


FIGURA 30. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DE ASFALTENO VR BASRAH ANTES Y DESPUÉS DE CID.

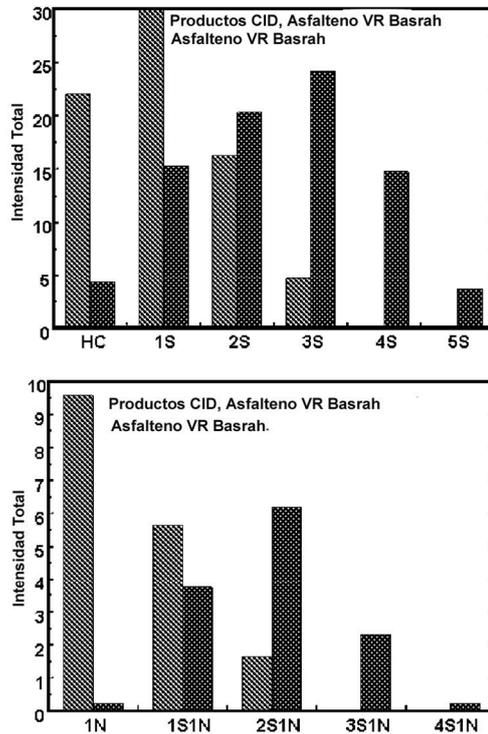


FIGURA 31 DE CLASES DE COMPUESTOS DE ASFALTENO VR BASRAH ANTES Y DESPUÉS DE CID.

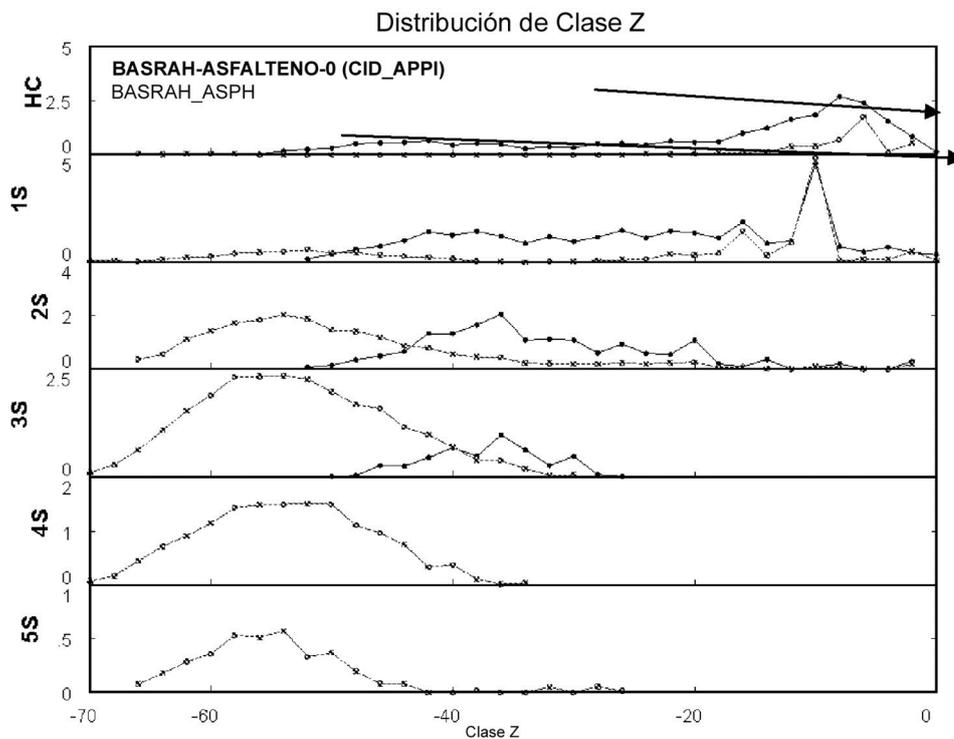


FIGURA 32 DE DISTRIBUCIÓN Z DE ASFALTENO VR BASRAH ANTES Y DESPUÉS DE CID.

Vista general de HC y Núcleos 1S

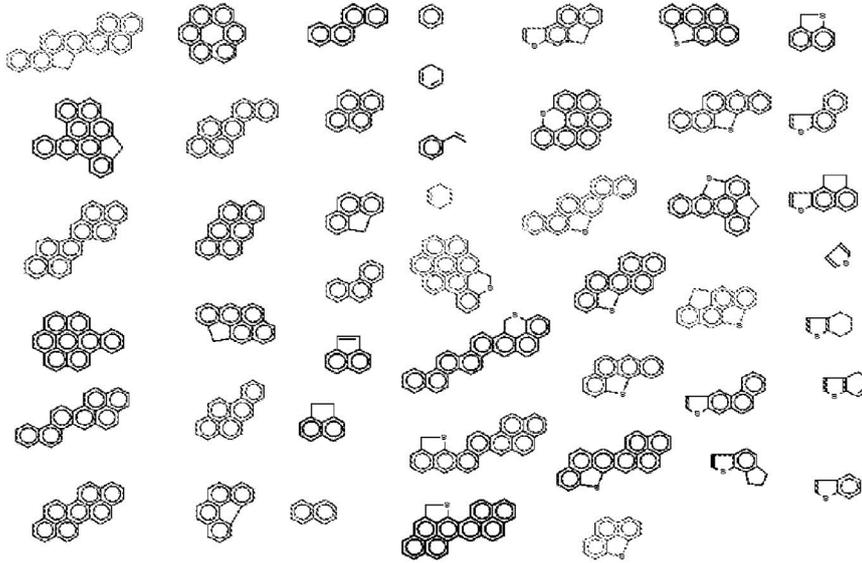


FIGURA 33. HIDROCARBURO Y NÚCLEOS 1S OBSERVADOS EN ASFALTENO

Vista general de Núcleos 2S y 3S

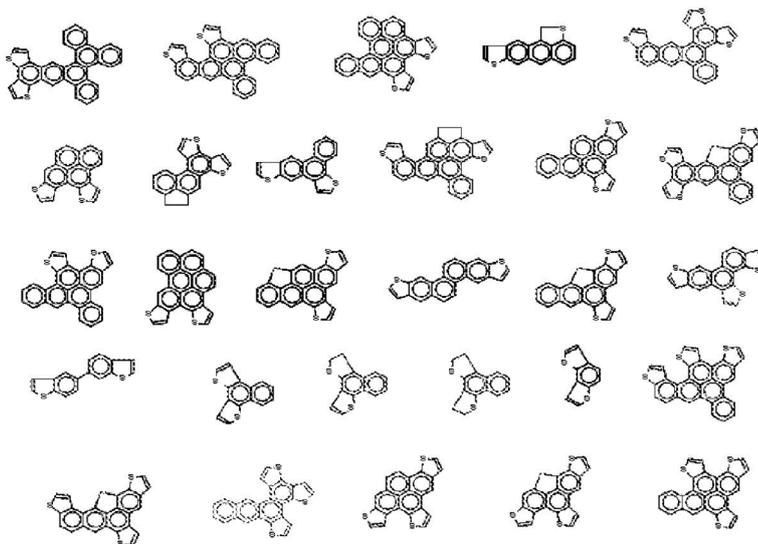


FIGURA 34. NÚCLEOS 2S Y 3S OBSERVADOS EN ASFALTENO

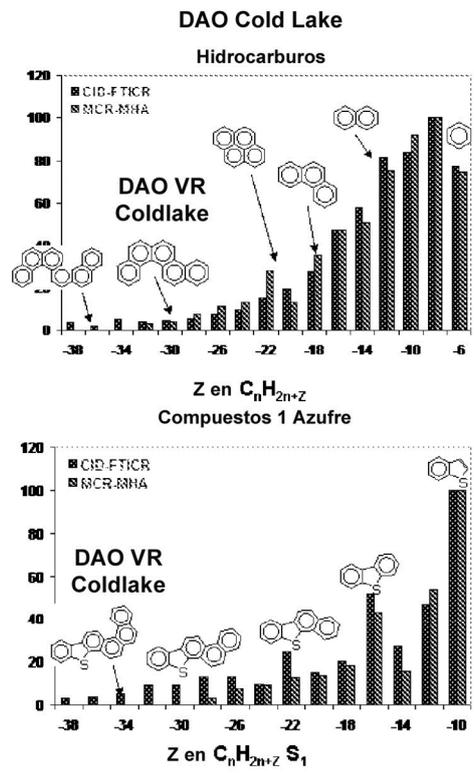


FIGURA 35. UNA COMPARACIÓN DE DISTRIBUCIONES Z DAO POR CID-FTICR-MS Y POR MCR-MHA

Asfalteno Cold Lake

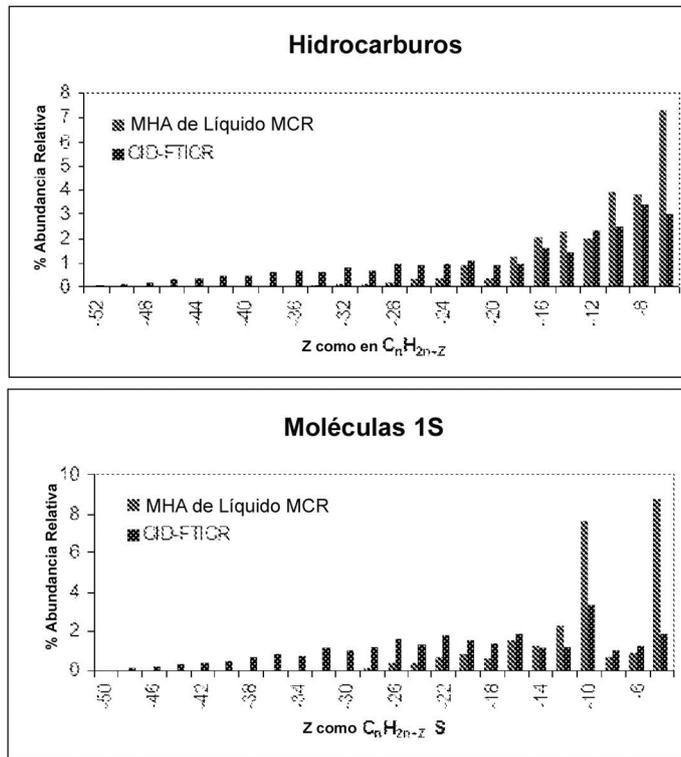


FIGURA 36. COMPARACIÓN DE DISTRIBUCIONES Z DE ASFALTENO POR CID-FTICR-MS Y POR MCR-MHA

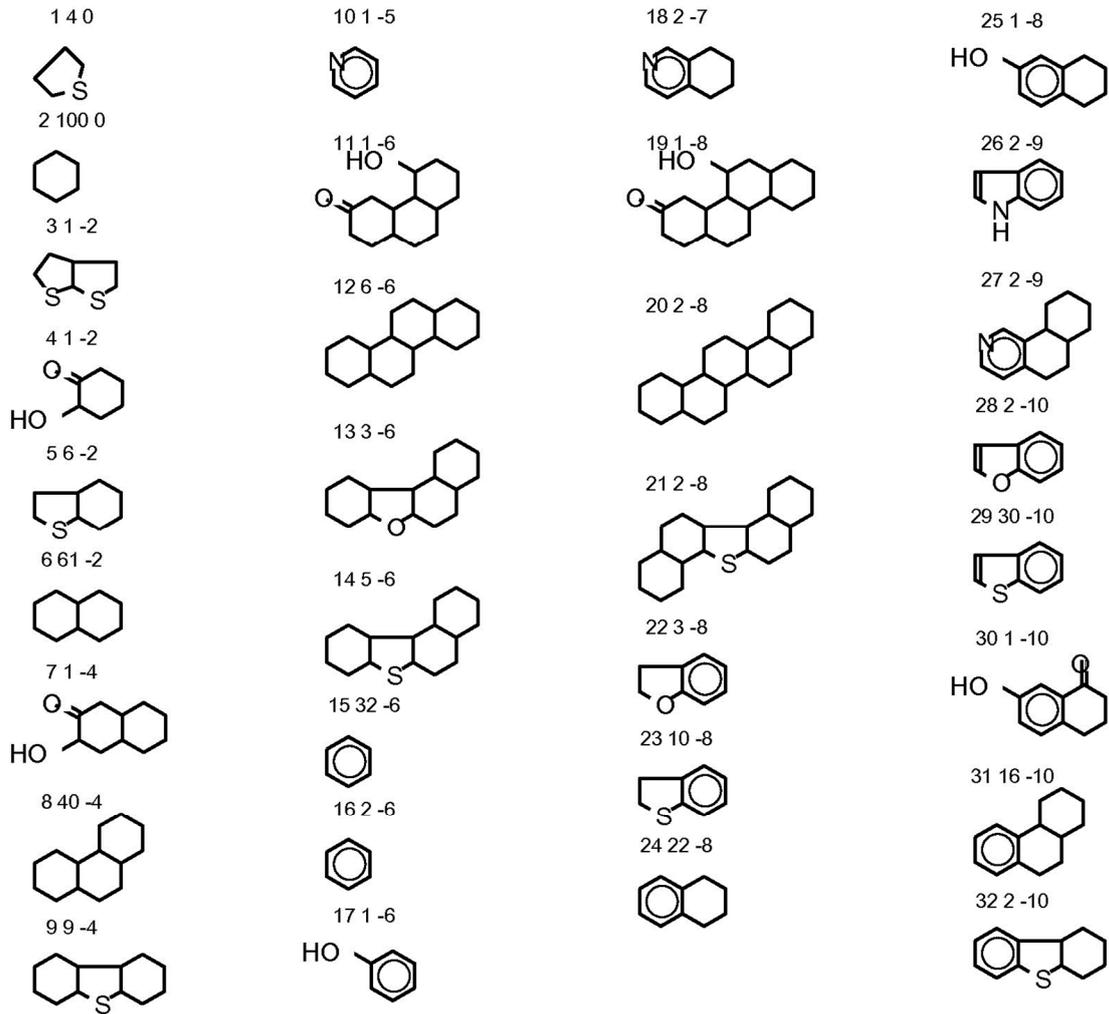


FIGURA 37A

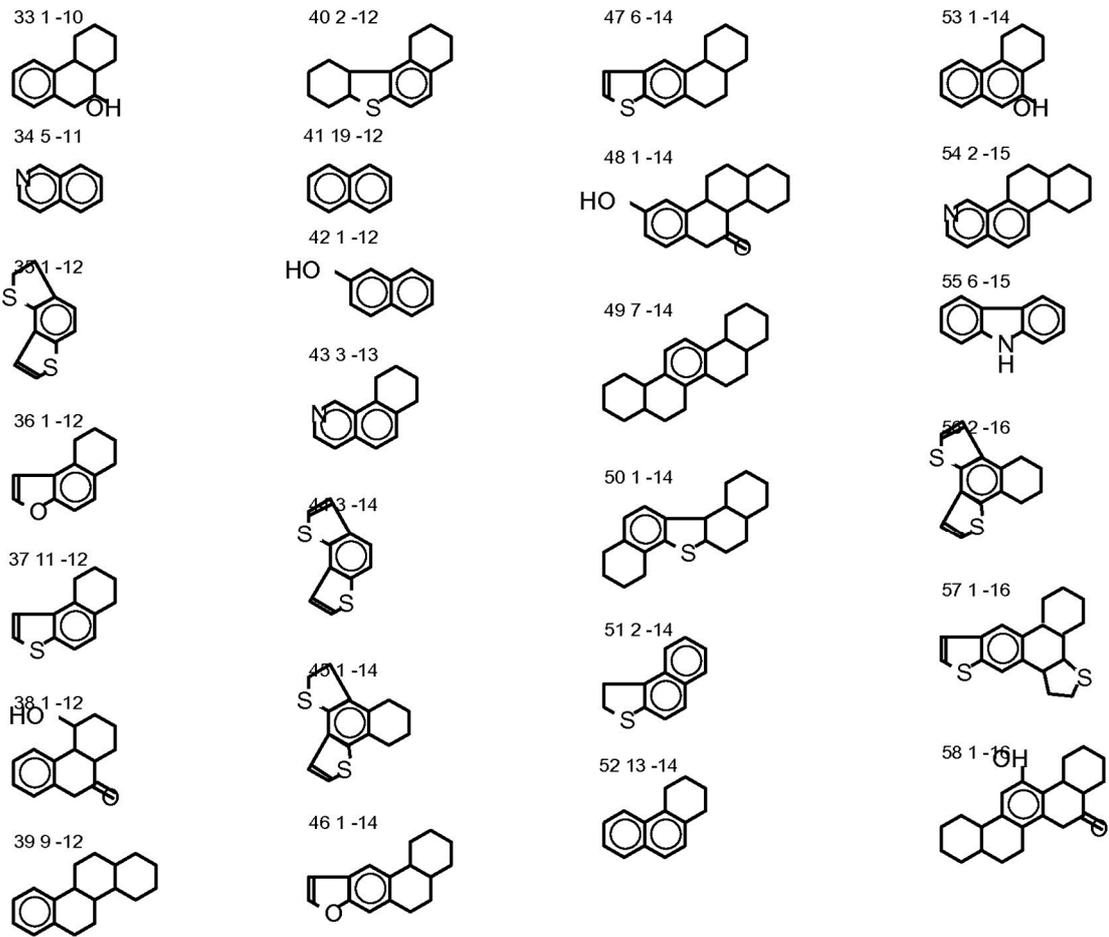


FIG. 37B

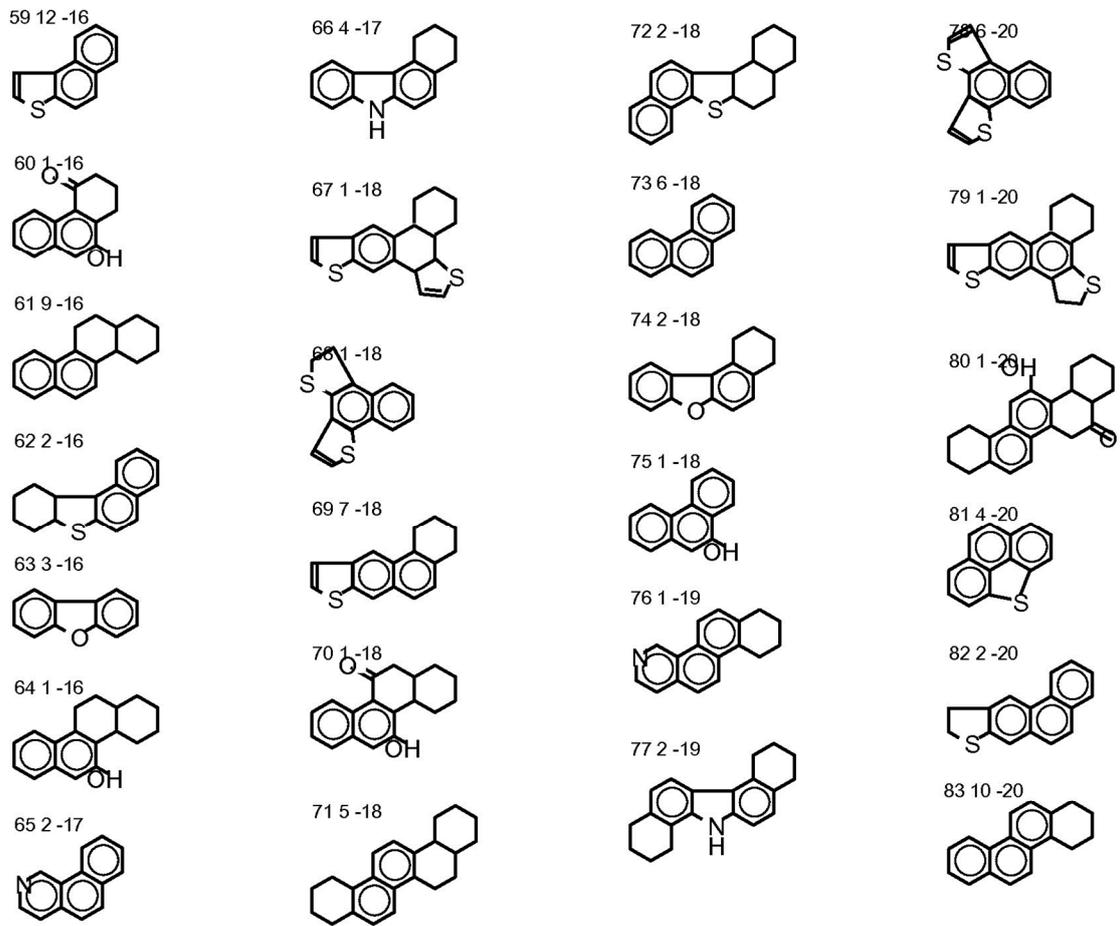


FIG. 37c

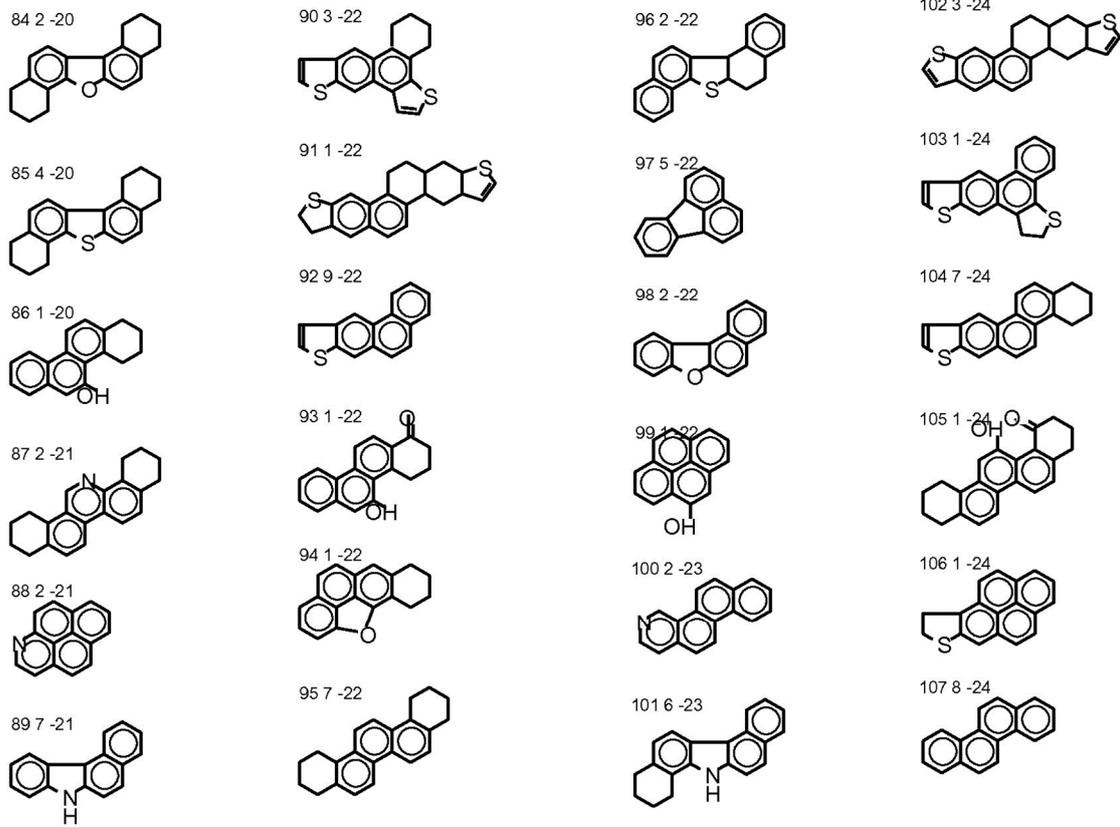


FIG. 37D

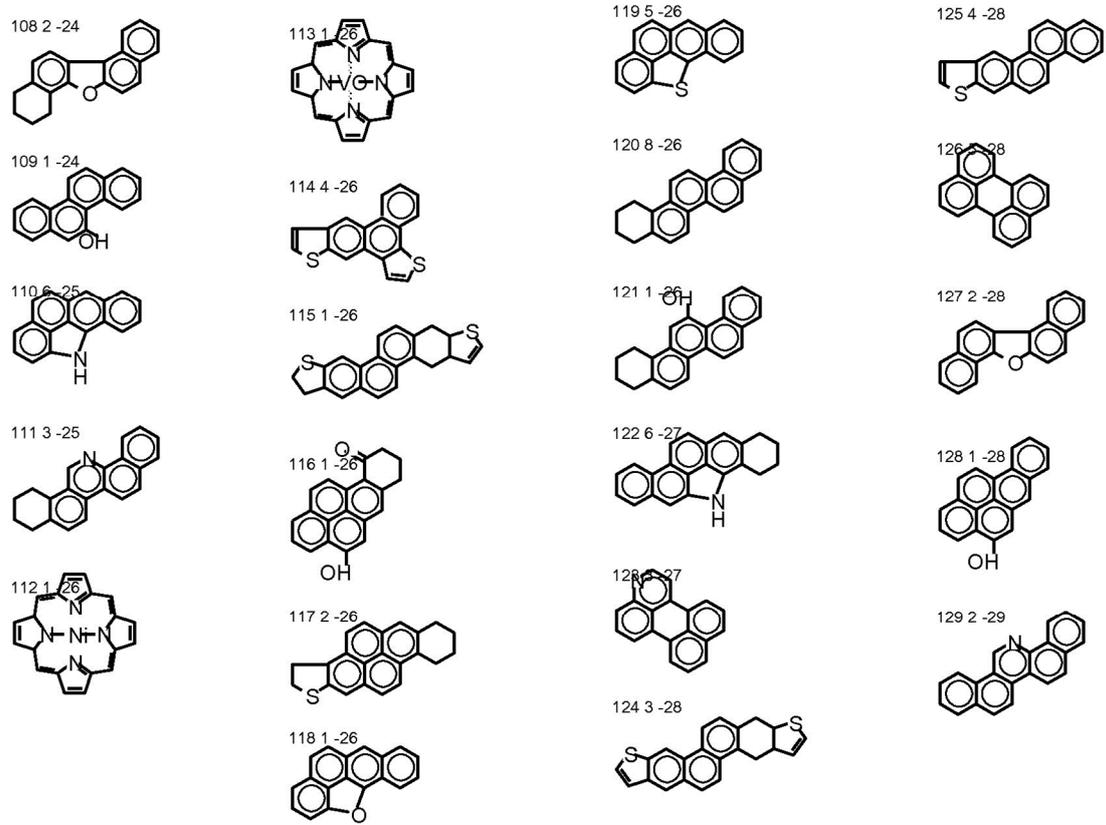


FIGURE 37E

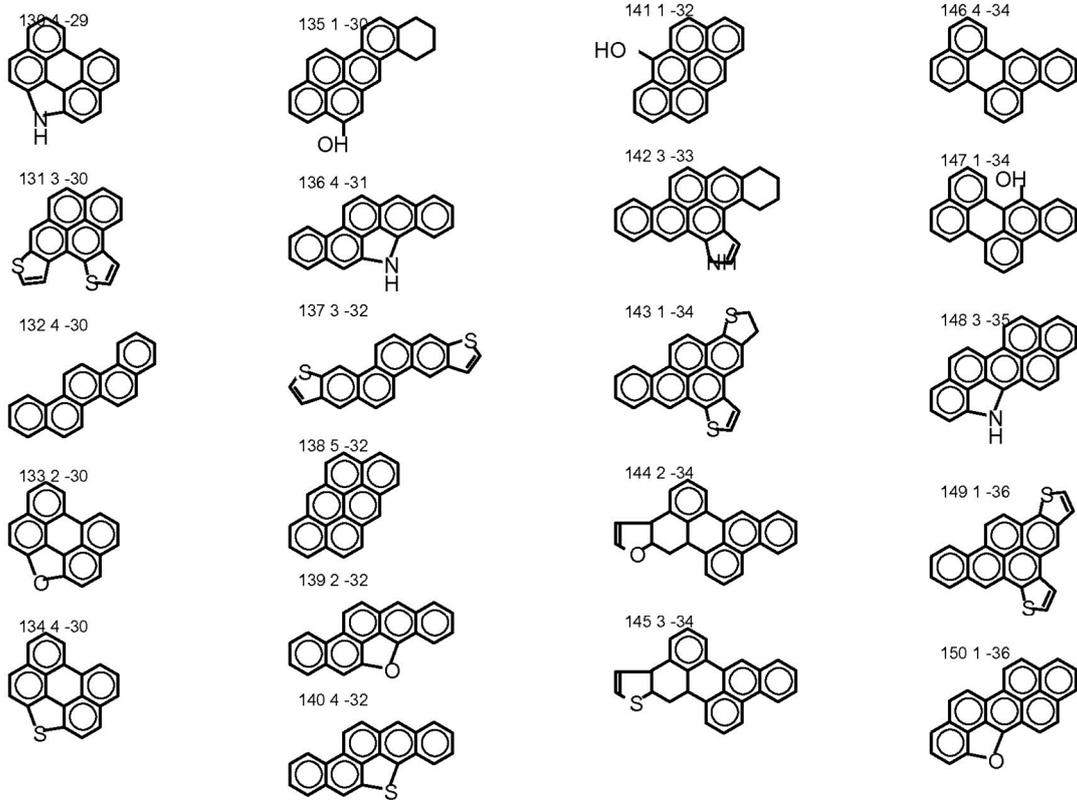


FIGURA 37F

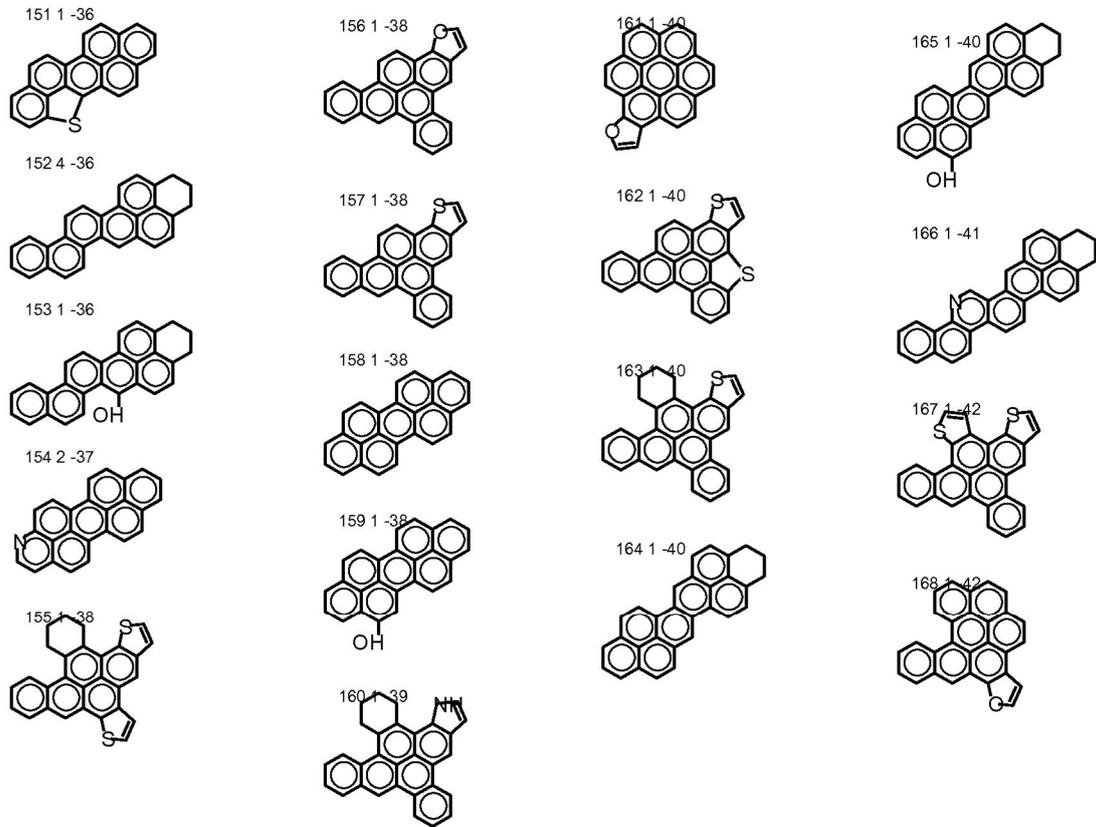
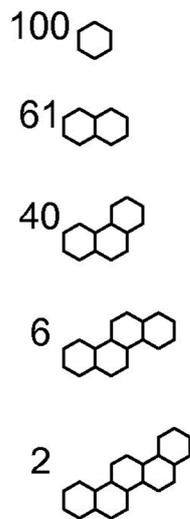


FIGURA 37G





**Figura 38.** Núcleos saturados con sus respectivas abundancias.

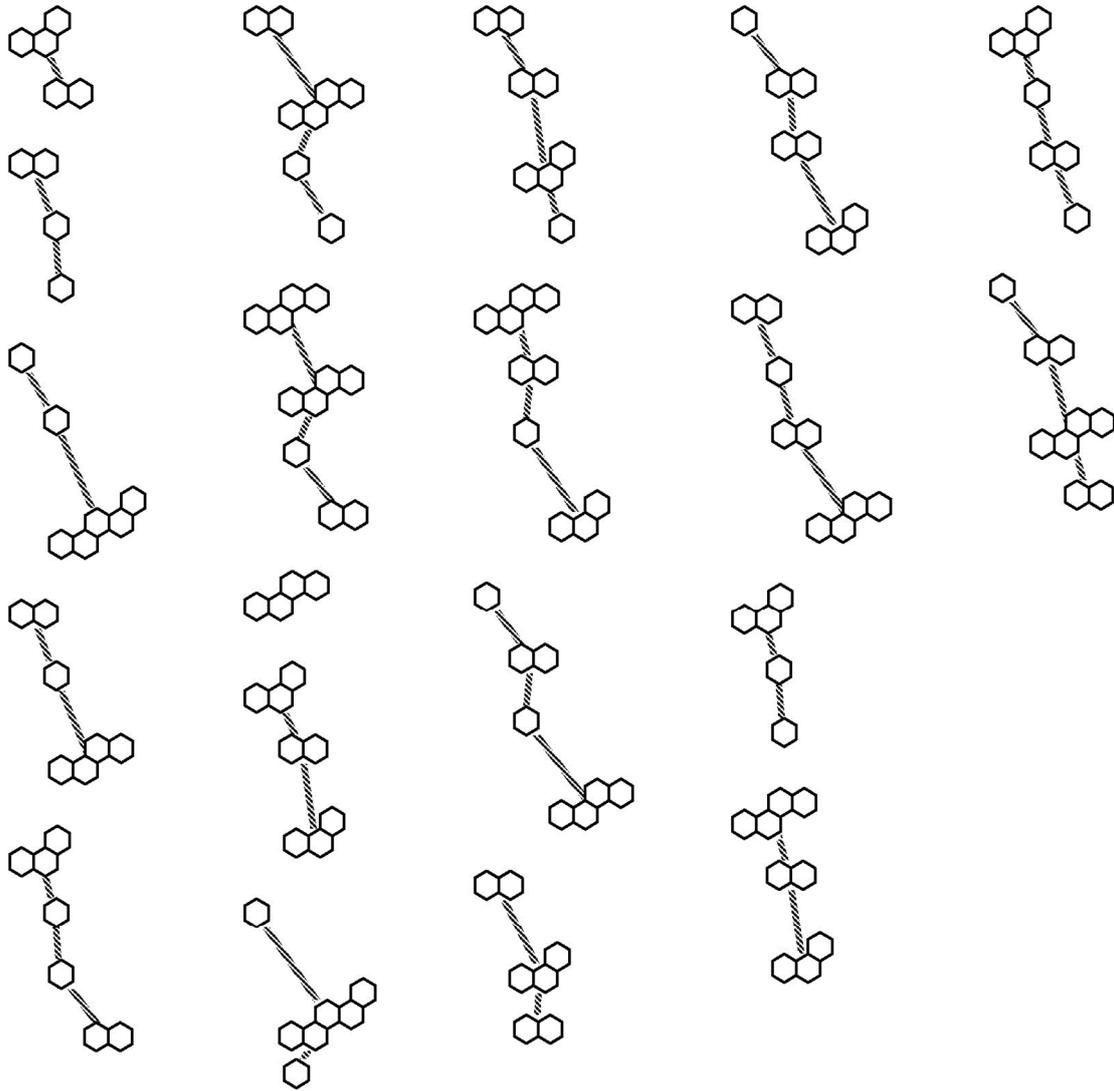


FIGURA 39

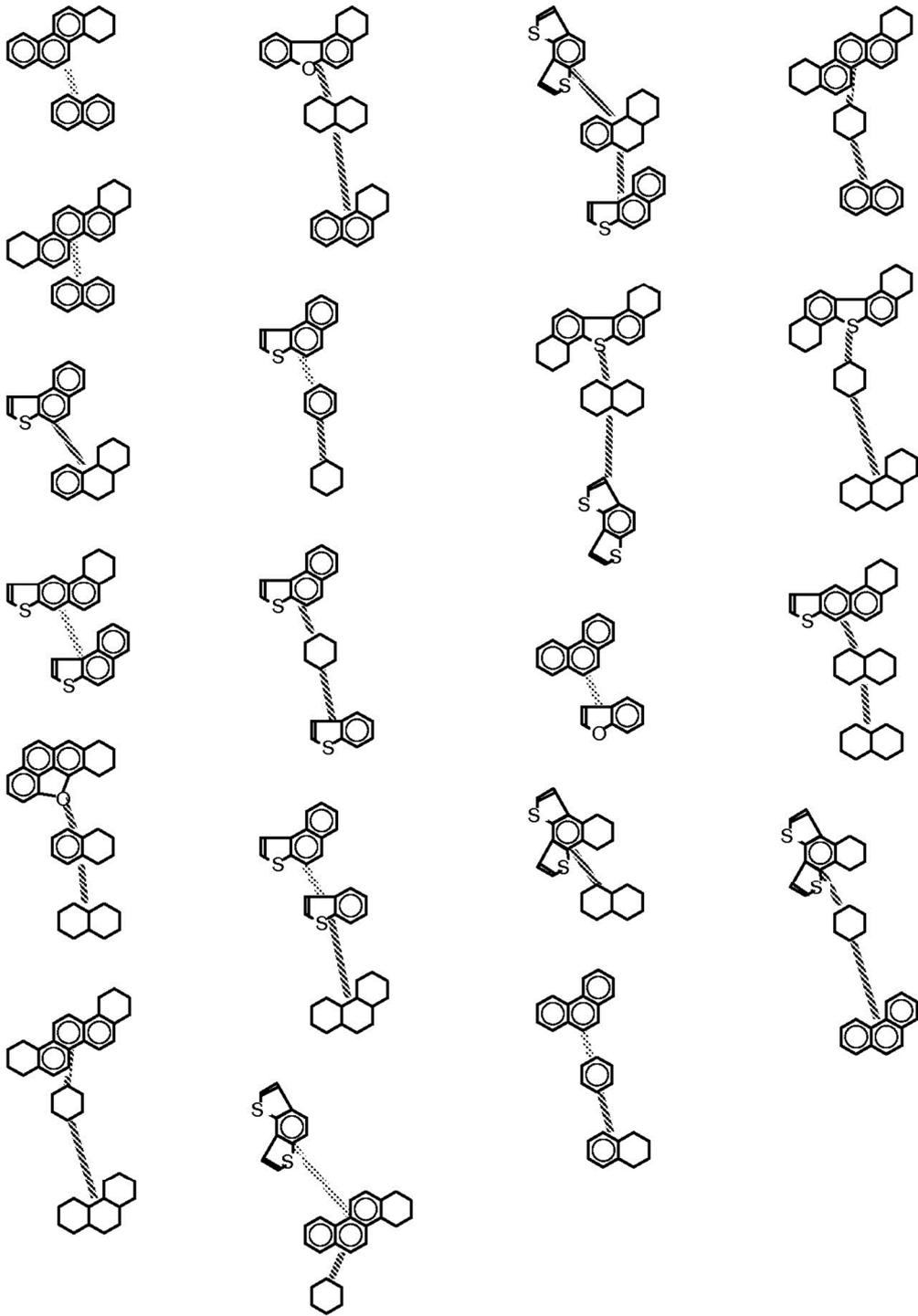


FIGURA 40