



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Metodología de espectroscopía
infrarroja como apoyo para la
determinación de grupos
funcionales en hidrocarburos**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Federico III Hernández Villa

DIRECTOR DE TESIS

Ing. Miriam Arenas Sáenz



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Instituto de Ciencias Nucleares por brindarme todas las facilidades para el desarrollo de este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

A todos mis profesores por mi formación académica y personal.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN206018 por el soporte para la realización del proyecto.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro por su asesoría para la realización de este trabajo.

Al Técnico Martín Cruz Villafañe de la Unidad de Cómputo y Seguridad Informática, por todo el apoyo y soporte técnico recibido.

A la Mtra. María Magdalena Sierra y a la Lic. Yolsy Gamboa de la Unidad de Biblioteca e Información del ICN por el apoyo en la búsqueda bibliográfica para este trabajo.

A mis padres por estar siempre apoyándome y brindarme las herramientas para crecer y mejorar como persona.

A mis hermanos, por ser siempre fuente de felicidad y apoyo.

A los BAT, por ser apoyo durante la carrera, dentro del salón de clases y fuera.



INDICE

INDICE DE FIGURAS	5
INDICE DE TABLAS.....	6
DEFINICIONES	7
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	11
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	11
1.2 OBJETIVOS.....	12
1.2.1 OBJETIVO GENERAL	12
1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	12
1.3 LIMITACIONES Y ALCANCES.....	13
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	15
2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	15
2.2 LEY DE LAMBERT Y BEER.....	17
2.3 APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	19
CAPÍTULO 3: EQUIPO INFRARROJO	24
3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	24
CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS	27
4.1 QUÉ ES UN CRUDO	27
4.2 CARACTERÍSTICAS DE UN CRUDO EN FUNCIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES	27
4.3 GRUPOS FUNCIONALES	31
4.4 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	33
4.4.1 METODO SARA	33
4.4.2 CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA Y DETECCIÓN DE IONIZACIÓN DE FLAMA.	34
4.4.3 MÉTODO ASTM D2007: CROMATOGRAFÍA EN GEL DE ARCILLA EN COLUMNA ABIERTA.....	35
4.4.4 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA A ALTA PRESIÓN	35
4.5 RETOS Y VENTAJAS DE CONOCER LOS GRUPOS FUNCIONALES	37
CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA PARA OBTENER GRUPOS FUNCIONALES USANDO IR.....	38
5.1 METODOLOGIA USANDO IR.....	38
5.2 RESULTADOS.....	54



5.2.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS..... 54

CAPÍTULO 6: PROPUESTA PARA EL USO DE LA METODOLOGÍA..... 60

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES..... 61

REFERENCIAS 63

ANEXO..... 67



INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.- Espectro electromagnético. Adaptado de Cerruti (2018) pág. 3.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.- Jerarquía de Niveles de Energía. Adaptado de Cerruti (2018) pág. 17.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3.- Esquema de la ley de Beer. Adaptado (Harris, 1992).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4.- Frecuencias de vibración en el infrarrojo medio. Adaptado de Keller et al (1998), pág. 556.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5.- Frecuencias de vibración en el infrarrojo cercano. Adaptado de Osborne et al (1993), pág. 28.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 6.- (Fotografía) Equipo FT-IR SPECTROMETER SPECTRUM TWO</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7.- Diagrama ternario con pozos mexicanos. Tomado de León et al (2012).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8.- Diagrama de la clasificación de los hidrocarburos</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9.- Diagrama de un cromatógrafo de líquidos equipado para la inversión de flujo. Adaptado de Suatoni & Swab (1975). pág. 361</i>	<i>36</i>
<i>Figura 10.- [De izquierda a derecha] Contenedor con gasolina (150 ml), contenedor con muestra de hidrocarburos (300 ml), espátula metálica.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 11.- Toma de muestra de hidrocarburo</i>	<i>39</i>
<i>Figura 12.- Colocación de la muestra sobre el cristal de diamante del equipo.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 13.- Muestra de crudo cubriendo completamente el cristal de diamante.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 14.- Ventana donde se especifica los datos del nuevo experimento.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15.- Escaneo del espectro de background, barrido de fondo</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16.- Espectro del background, barrido de fondo</i>	<i>41</i>
<i>Figura 17.- Espectro del Aire</i>	<i>42</i>
<i>Figura 18.- Espectro obtenido por el equipo FT-IR.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 19.- Espectro obtenido del equipo FT-IR.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 20.- Pel Data - Spectra - Carpeta deseada.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 21.- Aplicar a todas.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 22.- Guardar</i>	<i>45</i>
<i>Figura 23.- Guardar el espectro obtenido como ASCII.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 24.- Corrección de base.</i>	<i>47</i>



<i>Figura 25.- Normalización.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 26.- Suavizamiento de la curva.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 27.- Espectro corregido</i>	<i>48</i>
<i>Figura 28.- Espectro impreso por el equipo en formato PDF.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 29.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Naturales de tres muestras de crudo. 50</i>	
<i>Figura 30.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Normalizados de tres muestras de crudo.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 31.- Diagrama de flujo para la interpretación general de espectro infrarrojo.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 32.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Naturales de tres muestras de crudo con las bandas fundamentales señaladas.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 33.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Normalizados de tres muestras de crudo con las bandas fundamentales señaladas</i>	<i>53</i>

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.- División del espectro IR. Adaptado (Hernández, 2019). -----</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 2: Criterios de clasificación de Yacimientos de McCain. Adaptado León et al (2013)-----</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 3: Criterios de clasificación de Yacimientos de Méndez. Adaptado León et al (2013). ----</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4: Criterios de clasificación de Yacimientos por León et al (2013). Adaptado. -----</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 5.- Zonas del Espectro Infrarrojo. Adaptado de Hernández (2019) tomo 3, pág. 30 -----</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 6.- Interpretación de los espectros infrarrojos naturales. -----</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 7.- Interpretación de los espectros infrarrojos normalizados-----</i>	<i>57</i>



DEFINICIONES

American Petroleum Institute (API): Instituto Americano del Petróleo. La principal asociación comercial de la industria del petróleo y del gas natural de los Estados Unidos de América. Dentro de sus principales funciones están las de establecer y certificar estándares en la industria a nivel nacional y verificaciones a nivel internacional.

Background (Análisis de Fondo): Espectro infrarrojo que se toma antes de obtener el espectro de la muestra, es un espectro del ambiente y el área del trabajo, en dónde se está realizando el análisis. El equipo lo utilizará como una calibración y para eliminar la lectura del área de trabajo de la lectura de la muestra.

Concatenación: En química, es la propiedad de ciertos átomos para enlazarse con otros y formar cadenas.

Concatenación del carbono: Es la facultad de este elemento de unirse a otros carbonos formando una cadena carbonatada o formar enlaces a átomos como el hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y halógenos.

Contenido C₂₋₆: Hacer referencia al porcentaje mol que tiene la muestra de componentes hidrocarburos que poseen entre dos y seis carbonos en su estructura molecular. Debido a una similitud en su comportamiento bajo diferentes condiciones se agrupan en el componente denominado "C₂₋₆".

Contenido C₇₊: Hace referencia al porcentaje mol que tiene la muestra de componentes hidrocarburos que poseen siete carbonos o más en su estructura molecular. Debido a la amplia cantidad de moléculas se agrupan en un solo componente denominado "C₇₊".

Crudo: Aceite extraído en su forma más elemental, el cual es una mezcla de hidrocarburos, componentes orgánicos y metales.

Densidad del Aceite (ρ_o): Definida como la cantidad de masa por unidad de volumen de crudo a una presión y temperatura determinada. Expresada en unidades de campo es libras por pie cúbico y en sistema internacional en gramos por centímetro cúbico. Usualmente se expresa en grados API, los cuales se obtienen mediante la expresión:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5$$



Densidad relativa del crudo (γ_o): Definida como la relación que existe entre la densidad del aceite y la densidad del agua a condiciones estándar, es decir 60 °F y presión atmosférica.

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w}$$

Encogimiento: Hace referencia a la diferencia entre el volumen ocupado por un barril de aceite en el tanque más su gas disuelto a la presión de saturación y el volumen del aceite una vez liberado el gas en disolución, pues al liberar el gas en disolución el crudo reduce su volumen.

Factor de volumen del aceite (B_o): Definido como la relación que existe entre el volumen del aceite más el gas en disolución a condiciones establecidas de presión y temperatura entre el volumen de aceite a condiciones estándar, debido a que es una relación entre volúmenes se expresa, en unidades de campo, en pies cúbicos sobre pies cúbicos mientras que en sistema internacional en metros cúbicos sobre metros cúbicos. Esta expresada matemáticamente de la siguiente manera:

$$B_o = \frac{V_{o+gd}@C_{p,T}}{V_o@CE}$$

Frecuencia: Magnitud que mide el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier fenómeno o suceso periódico. Las unidades según el Sistema Internacional se miden en hercios (Hz).

FTIR (Fourier Transformation Infrared): Arreglo de los componentes dentro de un instrumento de infrarrojo dónde todas las frecuencias alcanzan al detector al mismo tiempo, por lo que es necesario obtener el espectro a través de la transformada de Fourier.

Grupos funcionales: Es un arreglo de átomos que siempre reaccionan de una forma determinada, es la parte de la molécula responsable de su comportamiento químico ya que le confiere propiedades características.

Infrarrojo Cercano (IRC): Región del espectro infrarrojo dónde se encuentran las señales propias de las transiciones de sobre tonos y combinaciones de bandas de diferentes arreglos moleculares. Las metodologías para observar con detenimiento las vibraciones dentro de este intervalo son de transmisión y absorción.

Infrarrojo Medio (IRM): Región del espectro infrarrojo dónde se encuentran las señales de las vibraciones fundamentales, sobre tonos y una combinación de bandas de diferentes enlaces moleculares. La metodología para observar el intervalo es la reflectancia total atenuada ATR, por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflection*.



Infrarrojo Lejano (IRL): Región del espectro infrarrojo dónde se encuentran las señales de vibraciones fundamentales y bandas de átomos pesados. Las metodologías para observar el intervalo son reflectancia difusa y reflectancia especular.

Longitud de onda: Distancia que recorre una perturbación periódica que se propaga por un medio en un intervalo de tiempo determinado.

Momento dipolar: Se define como la medida de la intensidad de la fuerza de atracción entre dos átomos, expresa la asimetría de la carga eléctrica en un enlace químico. Su representación es un vector con dirección hacia el átomo más electronegativo del enlace. Suma de los momentos dipolares de los dipolos constituidos por las cargas que forman parte de la molécula.

Región de huella digital: En inglés *fingerprint región*, intervalo del espectro infrarrojo dónde se observan comportamientos entre los enlaces simples de carbono con oxígeno, carbono con nitrógeno o nitrógeno con oxígeno. Dentro de esta región también se encuentran zonas especiales para determinados halógenos.

Relación Gas Aceite (RGA): También denominada: relación de solubilidad (R_s), es definida como el número de pies cúbicos (o metros) a condiciones estándar de gas que se disolverán en un barril de aceite a condiciones estándar. Su relación matemática:

$$R_s = \frac{V_g @ CE}{V_o @ CE}$$

Relación Señal/Ruido (SNR): Se define como la proporción existente entre la potencia de la señal que se transmite y la potencia del ruido que la corrompe.

Repetibilidad: Es la presión de un método expresado como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones (analista, tiempo, aparato, laboratorio, etc.).

Reproducibilidad: Es la precisión de un método expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas bajo condiciones diferentes (analista, tiempo, aparato, laboratorio, etc.).

Sobre tonos: Definidos por el análisis de Fourier también como parciales armónicos, corresponden a múltiplos de una frecuencia fundamental. En el análisis de infrarrojos se observan cómo señales de ruido en los múltiplos dobles de las frecuencias de vibración fundamentales.



Transmitancia: Magnitud que expresa la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en una unidad de tiempo.

Número de onda: Magnitud de frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en la unidad de distancia. Para campos como la espectroscopía infrarroja se utilizan ciclos por centímetro o centímetros recíprocos (cm^{-1}).



CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la industria mexicana necesita hacer uso de todas las herramientas y tecnología a las cuales pueda tener acceso. Considerando que México es un país con una industria petrolera tan fuerte y en constante evolución es necesario, la aplicación inmediata de estas, en los diferentes procesos. Buscando hacer más eficiente su funcionamiento y por ende su desarrollo, pretendiendo sea tanto sostenible como sustentable en beneficio de la sociedad.

Generalmente por años esta industria ha tenido problemas tanto para caracterizar como en analizar los distintos materiales, materia prima, reactivos, productos, subproductos y en general todo lo que participa en ella, es entonces conveniente incorporar tecnologías como el uso de IR en alguna etapa o proceso que ayude a la toma de decisiones de forma rápida y eficiente.

Considerando que la industria petrolera se divide en cuatro etapas:

1. Exploración y Producción.
2. Transporte de materias primas (crudo, gas y productos).
3. Refinación de crudo y tratamiento de gas.
4. Comercialización.

Se eligió la primera etapa, la cual es exploración y producción, dónde se plantea una posible metodología aplicable a las últimas etapas de exploración y control a lo largo de la producción del pozo, debido a que existe la necesidad de caracterizar los hidrocarburos de una manera eficiente y rápida. Considerando que, muchas veces a lo largo de la carrera se ha observado y comentado que es una necesidad el tener el conocimiento de la calidad, así como el control de los hidrocarburos que se están produciendo por varias razones. Principalmente para la toma de decisiones sobre el pozo, campo y el yacimiento. Conforme se investigaba sobre equipos y técnicas destinados a la caracterización del fluido hidrocarburo, se llegó a la técnica de espectroscopia infrarroja. Así como el apoyo que se tuvo del Laboratorio de Nano películas, perteneciente al Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, el cual cuenta con este equipo. Que trabaja, con el uso de IR, antes mencionado. Las ventajas de la metodología, así como las del equipo y su manipulación se mencionarán en el presente trabajo.



Es importante no olvidar que las metodologías de monitoreo juegan una parte fundamental en la optimización de procesos. Conforme las tecnologías se van desarrollando en nuevas áreas y tecnologías de producción, desde la exploración, perforación direccional, fracturamiento hidráulico, por mencionar algunas, es necesario llevar un monitoreo de los fluidos para hacer un manejo de yacimiento eficiente, mejorar tuberías y las operaciones de refinación, así como dar seguridad y confiabilidad a los procesos. Es por ello por lo que el presente trabajo propone una opción para su uso en campo.

Considerando que la producción de aceite y gas será mucho más efectiva, cuando se tengan herramientas, las cuales puedan monitorear la composición de hidrocarburos, mediante una medición directa o indirecta de los grupos funcionales presentes, ya que ellos dan la pauta para la clasificación y tratamiento respectivo.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar una metodología para la caracterización de hidrocarburos utilizando la espectroscopía infrarroja usando el instrumento *Perkin Elmer FT – IR Spectrometer Spectrum Two* ®. Basados en la búsqueda de los grupos funcionales más comunes en un crudo.

1.2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar una metodología para la caracterización de grupos funcionales en hidrocarburos basada en la obtención de una gráfica de transmitancia contra número de onda a través de la espectroscopía infrarroja. Ya que la presencia o ausencia de los grupos funcionales presentes en el crudo determinan el tipo de crudo con el cual se está trabajando (un hidrocarburo puede ser catalogado como ligero, pesado o extrapesado, dependiendo de sus grupos funcionales) y de esta manera se puede modelar tanto el comportamiento del fluido como el tipo de yacimiento presente.



2. Analizar el posible uso de la metodología para la aplicación en campo a través del instrumento Perkin Elmer FT – IR Spectrometer Spectrum Two ®.
3. Evaluar la posible aplicación de los criterios en campo. Para conocer las diferentes propiedades físicas y químicas de un crudo en su estado a condiciones estándar.

1.3 LIMITACIONES Y ALCANCES

Debido a las características del equipo para este trabajo se consideró la toma de muestra a condiciones estándar, es decir, el crudo tiene muy bajos niveles de componentes volátiles y de gas disuelto, por lo que esto puede llegar a representar una limitación, ya que se debe de profundizar el análisis de muestras a condiciones de operación.

Con respecto al análisis realizado fue, de un pozo mexicano de los considerados maduros, los cuales se consideran están en su última etapa productiva, por lo que las condiciones de operación son muy diferentes a un pozo joven o comenzando a producir. Es entonces como se presenta una de las limitaciones que es la etapa en la cual se encuentra el pozo. Se puede proponer como continuación a este trabajo, realizar la misma metodología, solo con diferentes muestras de crudo a diferentes etapas de producción, para conocer y tener una base de datos con la cuál, caracterizar de manera más exacta llevando un control más eficiente de lo que se produce. Existen equipos especializados cuya operación es a boca de pozo y permiten una caracterización continua de la producción de crudo de pozo, por lo que la técnica es útil sin embargo la aplicación que se le daría podría llevarse inclusive a la etapa de refinación de crudo y la comercialización como una manera de evaluar la calidad y homogeneidad de los productos refinados. Lo cual se puede considerar como un alcance, mostrar su posible uso en estas áreas.

Existen ya algunas tecnologías para llevar un control en pozo sobre lo que se está produciendo y se conocen como mediciones *en caliente*, equipos como el medidor de petróleo neto “Red Eye” son equipos de monitoreo que, utilizando los mismos principios del rango infrarrojo, del espectro



electromagnético son utilizados; Sin embargo, la finalidad que buscan estos equipos simplemente es de control de corte de agua. A diferencia del objetivo planteado en este trabajo.

Un alcance más sería, proponer otra alternativa para caracterizar a los crudos con equipo de fácil manejo e incluso capacitación, lo cual no represente una gran inversión en la industria petrolera, que en muchos casos es responsable de un incremento elevado en sus costos de operación. Una limitante muy importante para considerar es que el equipo por sus características y forma de operar, no nos pueda proporcionar información cualitativa y cuantitativa de las características del crudo a trabajar.



CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja (IR) está basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro IR, se obtiene gracias a la interacción entre la radiación electromagnética con la materia irradiada. Ya que al irradiar una muestra con radiación electromagnética y determinando la fracción de radiación que se absorbe, tanto como la que se transmite por la materia, se relaciona con una energía almacenada determinada. La energía que le molécula absorbe en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de vibración de la molécula. Tal frecuencia está representada a través de la onda electromagnética. La ilustración 1 muestra el espectro electromagnético, la escala de la longitud de onda, una referencia de escala y la frecuencia de la onda en Hz.

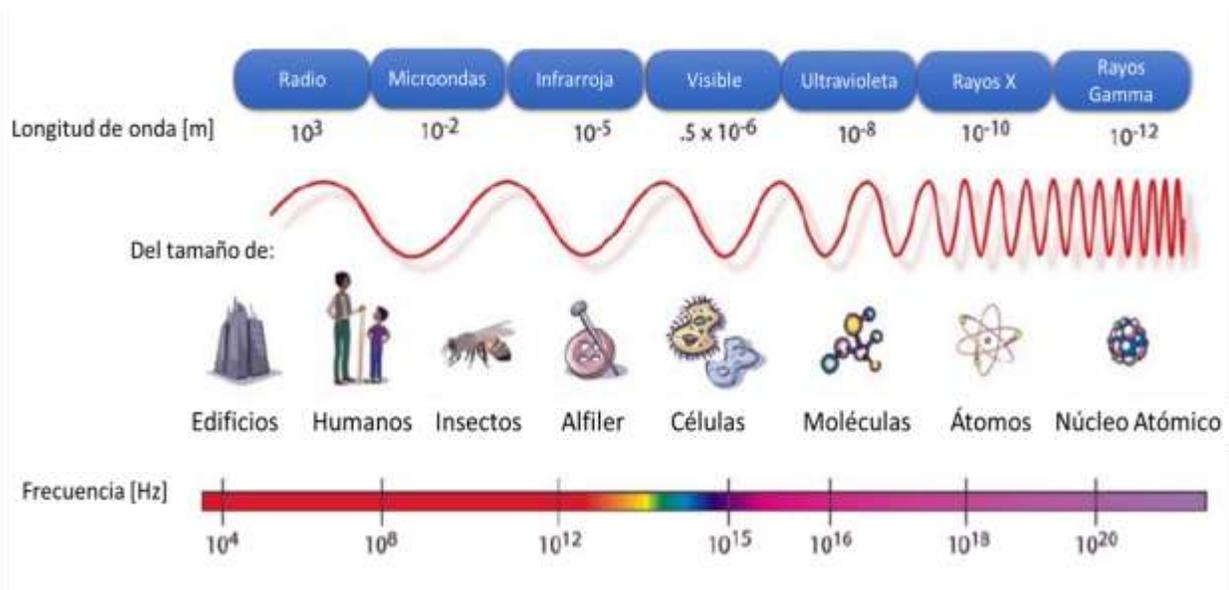


Figura 1.- Espectro electromagnético. Adaptado de Cerruti (2018) pág. 3

La importancia del análisis de la interacción entre la radiación electromagnética y los materiales yace en hecho en el que todos los materiales absorben y emiten radiación electromagnética a frecuencias específicas y es en función de dichas frecuencias emitidas y absorbidas que se obtiene información del material.



Como se aprecia en la Ilustración 1 la espectroscopía infrarroja se enfoca en el intervalo de longitudes de onda de 0.7 a 1000 micrómetros (μm). Sin embargo, existen tres subdivisiones en función de la longitud de onda:

- Infrarrojo cercano (IRC).
- Infrarrojo medio (IRM).
- Infrarrojo lejano (IRL).

Desde el punto de vista cuántico, cuando una molécula (o átomo) absorbe radiación

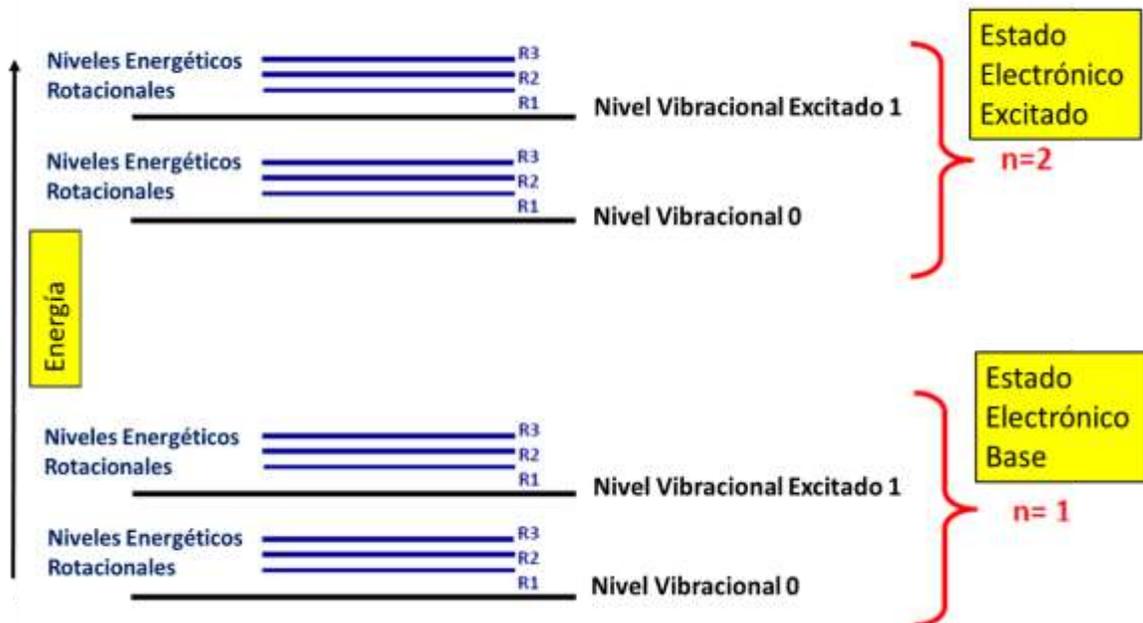


Figura 2.- Jerarquía de Niveles de Energía. Adaptado de Cerruti (2018) pág. 17

electromagnética a una frecuencia específica, se excita brincando de un nivel bajo de energía a un nivel de energía superior. Tal evento está representado por la jerarquía de niveles de energía:

La jerarquía de niveles de energía establece una representación visual del cambio de energía que representa la excitación de diferentes naturalezas de una molécula. Cuando se habla del estado electrónico base se debe entender el estado energético original de la molécula. Visualizando las uniones que existen entre moléculas a través del modelo clásico dónde el enlace se comporta similar a un resorte, se puede llegar a la ecuación que describe la energía necesaria para hacer vibrar a una molécula: $E = hv$. Dónde E representa la energía, h es una constante y v representa la frecuencia de la vibración [Hz].



2.2 LEY DE LAMBERT Y BEER

La espectroscopia infrarroja se basa en la aplicación de las siguientes leyes:

La ley de Beer, establece que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente. La fracción de la luz que pasa a través de la muestra (la transmitancia) se relaciona de manera logarítmica y no lineal con la concentración de la muestra” (Harris, 1992) En otras palabras, aquella solución que permita el paso de mayor luz tiene el mayor valor de transmitancia y el menor de absorbancia.

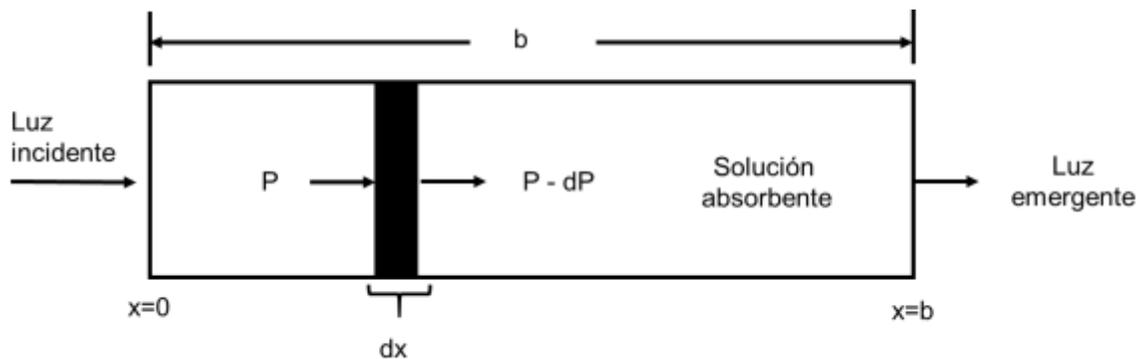


Figura 3.- Esquema de la ley de Beer. Adaptado (Harris, 1992)

Considerando un haz de luz incidente con potencia radiante P que pasa a través de una capa infinitesimalmente delgada, de espesor dx . La disminución de la potencia (dP) es proporcional a la potencia incidente (P), a la concentración de especie absorbente (c) y al espesor (dx), por lo que se llega a la equivalencia:

$$dP = -\beta P c dx$$

Dónde β es una constante de proporcionalidad. Reagrupando la ecuación anterior se obtiene:

$$-\frac{dP}{P} = \beta c dx$$

Integrando la ecuación utilizando los límites de integración: $P = P_0$ para $x = 0$ y $P = P$ para $x = b$.

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx$$

$$-(\ln(P) - \ln(P_0)) = \beta c b$$



$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta cb$$

Utilizando la relación logarítmica de: $\ln(z) = (\ln 10)(\log z)$ se obtiene la relación:

$$\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \left(\frac{\beta}{\ln 10}\right) cb$$

Ecuación 1: Ecuación de Beer

La relación logarítmica entre $\frac{P_0}{P}$ y la concentración se debe a que, en cada porción infinitesimal del volumen total, la disminución en potencia es proporcional a la potencia incidente en dicha porción. “A medida que la luz atraviesa la muestra disminuye la caída de potencia en cada capa consecutiva, puesto que la magnitud de la potencia incidente que llega a cada capa va decreciendo.” (Harris, 1992).

La ley de Lambert-Beer resulta una simplificación de la ecuación (1) dónde la absorbancia se cuantifica de la siguiente manera:

$$A = \epsilon bc$$

Dónde A es la absorbancia [-], ϵ es el coeficiente de absorción [$M^{-1}cm^{-1}$], b es el espesor de la muestra [cm] y c la concentración [M].

La ecuación de Lambert-Beer muestra relación lineal entre la concentración de un soluto con la absorbancia de la muestra, por lo que tiene ciertas limitantes: No se puede utilizar en sustancias donde el soluto a analizar en cuestión tiene una concentración mayor a 0.01 [M], debido a los cambios del coeficiente de absorción a altas concentraciones por interacciones entre moléculas próximas entre sí.

Las espectroscopías: infrarroja (IR) y Raman (de la cual se hablará con mayor profundidad en la sección 5.3.2), se utiliza para analizar características vibracionales, tanto de moléculas como estructuras cristalinas. Los espectros aparecen a través de diferentes bandas características dentro del intervalo del espectro infrarrojo (entre 100 a 4000 cm^{-1}). Se asocian bandas individuales a grupos químicos, tales como el grupo carbonilo o el cloro orgánico. La energía a la cuál aparece la banda depende de las propiedades de la molécula y las bandas individuales que aparecen se utilizan para determinar la concentración.



2.3 APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas es la base de la espectroscopía molecular. La región del espectro y por tanto la energía de radiación utilizada, caracterizada por el número de onda o por su longitud, representará una diferente naturaleza de interacción de las cuales, existen tres:

- Excitación de electrones
- Vibraciones
- Rotaciones moleculares

Donde la molécula al absorber radiación en el espectro infrarrojo cambia de energía vibracional y rotacional, cabe mencionar que las transiciones entre ambos estados requieren de muy poca energía, tal como se aprecia en la Figura 2.- Jerarquía de niveles de energía. Por lo que solo es posible observarlas en muestras gaseosas. Como el estudio se realizó en muestras líquidas solamente se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional (Osborne, Fearn, & Hindle, 1993).

Para que la molécula presente absorción infrarroja, debe poseer una característica importante: Debe de existir un cambio en el momento dipolar de la molécula. Una manera de entender las interacciones de la molécula con la radiación infrarroja es asociarla con cambios de momento dipolar, la cual a su vez se relaciona con vibraciones y rotaciones.

Cuando se habla de la vibración como una excitación en la molécula, existen diferentes maneras en las que puede presentarse. Los grupos funcionales de los hidrocarburos, al ser moléculas poliatómicas (de n átomos) agrupadas en diferentes configuraciones de hidrógeno y carbón, tienen $3n-6$, modos de vibración diferente. Tomando por ejemplo al metano, que tiene 5 átomos obtenemos: $3(5) - 6 = 15 - 6 = 9$ modos de vibración diferente. Sin embargo, moléculas lineales como el propano tienen $3(11) - 5 = 33 - 5 = 28$ modos de vibración diferente. Cada una de las vibraciones tiene una representación diferente en la curva de energía potencial, dando así a una banda fundamental y sus correspondientes sobre tonos en el espectro infrarrojo. Los tipos de vibración son: Cambios en la distancia del enlace (elongaciones o estiramientos, que a su vez pueden ser simétricos o asimétricos



entre las moléculas) y cambios en el ángulo del enlace o plegamiento (tales cambios de ángulo pueden ser simétricas y asimétricas dentro y fuera del plano) (Silverstein & Webster, 1998).

De acuerdo con la mecánica cuántica y basándose en el modelo oscilador armónico para la representación de los enlaces, se llega a la conclusión que las transiciones entre niveles de energía se pueden observar como bandas en el espectro infrarrojo, las cuales se presentan cuando el número cuántico vibracional cambia en una unidad, denominada banda fundamental.

“(…) las bandas en el infrarrojo se producen como consecuencia de transiciones entre niveles de energía en los que el número cuántico vibracional (ν) cambia en una unidad ($\Delta\nu=+-1$), denominada banda fundamental, o en más de una unidad ($\Delta\nu=+-2,+-3,\dots$), que se denominan sobretonos. Aunque teóricamente son posible $\Delta\nu$ superiores, en la práctica sólo se observan estas tres transiciones. Las bandas de absorción aparecen aproximadamente (existen otros términos despreciables) a frecuencias: ν (la banda fundamental), 2ν y 3ν (los sobretonos). Estos últimos tienen una menor intensidad que la banda fundamental. También se producen bandas como consecuencia de la interacción de dos vibraciones diferentes: $\nu_{\text{comb}}=n_1\nu_1+-n_2\nu_2+-\dots$ ” (Macho Aparicio, 2002).

Como se mencionó con anterioridad existen tres zonas en las que se divide el espectro infrarrojo, la siguiente es una tabla adaptada a la que Osborne, Fearn y Hindle en la página 21 de su libro *Practical NIR (IRC) Spectroscopy with applications in food and beverage analysis (1993)* [Aplicaciones prácticas de espectroscopía IRC con aplicación al análisis de comida y bebidas] se muestran las divisiones del espectro infrarrojo incluyendo la transición característica que se presenta.



Tabla 1.- División del espectro IR. Adaptado (Hernández, 2019).

Región	Transición Característica	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm⁻¹)
<i>Infrarrojo cercano (IRC)</i>	X-H, sobretonos y combinaciones de banda.	780 – 2500	13000 – 4000
<i>Infrarrojo medio (IRM)</i>	Vibraciones fundamentales, sobre tonos y combinaciones.	2500 – 25000	4000 – 400
<i>Infrarrojo lejano (IRL)</i>	Rotaciones y bandas de vibraciones de átomos pesados	25000 – 3 * 10 ⁵	400 - 30

Asignación de Bandas

Debido a que las denominadas bandas de absorción, como se ha mencionado con anterioridad, representan una vibración única entre dos átomos de la molécula y las que existen en el espectro infrarrojo medio entre 4000 y 1300 cm⁻¹, se asocian a las bandas de absorción a un grupo funcional único y a una estructura molecular completa, a pesar de las influencias estructurales que representan los desplazamientos en la frecuencia de la vibración.

Las vibraciones que derivan de los grupos hidrogenados (con presencia de hidrogeno C-H, O-H y N-H) o de grupos con dobles y triples enlaces aislados están presentes en el espectro infrarrojo medio, por lo que también se le denomina la región de frecuencias de grupo, representan una zona del espectro infrarrojo de alto interés para la industria petrolera, pues los hidrocarburos son moléculas comprendidas de carbono e hidrógeno principalmente.

También dentro del espectro infrarrojo medio existe otro intervalo entre 1300 y 400 cm⁻¹ de longitud de onda llamado en inglés “*fingerprint región*” o “*región de huella digital*” en castellano. De acuerdo con Keller et al (1998), su utilidad radica en la identificación de compuestos específicos.



En la Figura 4, se muestra un resumen de las frecuencias de absorción de los grupos funcionales más comunes en el IRM. Mientras que en la Figura 5, se muestra el resumen de las absorciones más habituales en el IRC, como se aprecia en la simbología, predominan las bandas debidas a sobretonos y combinaciones de enlaces dónde hay presencia de hidrógeno.

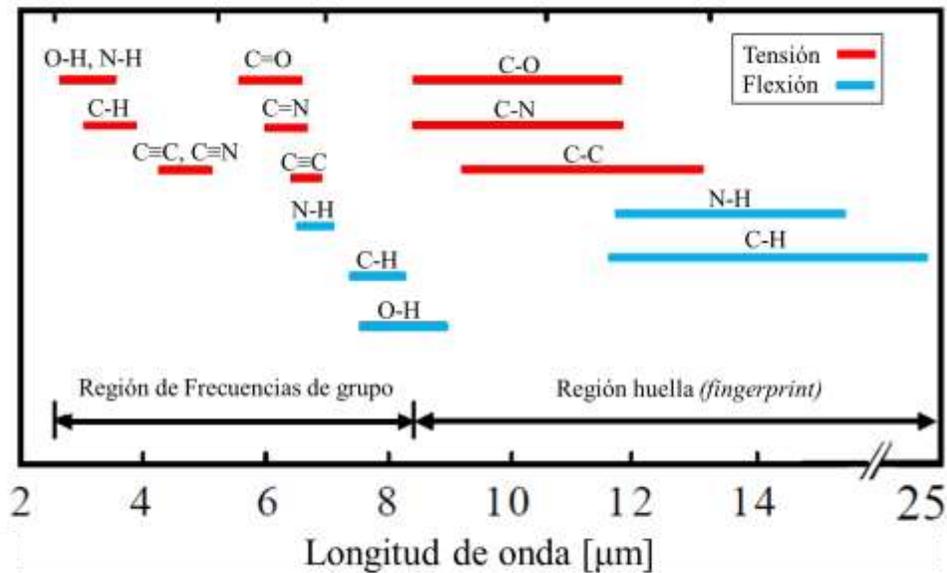


Figura 4.- Frecuencias de vibración en el infrarrojo medio. Adaptado de Keller et al (1998), pág. 556

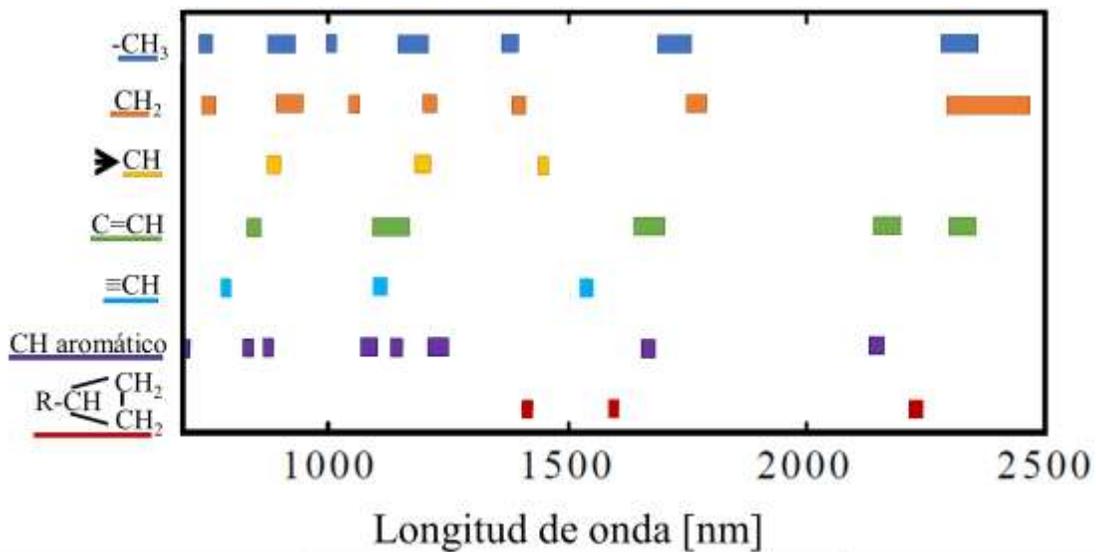


Figura 5.- Frecuencias de vibración en el infrarrojo cercano. Adaptado de Osborne et al (1993), pág. 28



En el intervalo de infrarrojo cercano (IRC) las bandas de absorción presentan una definición menor en comparación con el intervalo de infrarrojo mediano (IRM), pues aparecen como bandas anchas que se superponen entre sí, tal situación representa una asignación concreta a componentes y/o grupos funcionales más difícil dentro de la muestra. Debido a que las bandas presentan una menor intensidad el infrarrojo medio es más preciso pues es más sensible y no existen tantas superposiciones de bandas.



CAPÍTULO 3: EQUIPO INFRARROJO

3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

- Nombre del equipo: Espectrómetro “Spectrum Two FT – IR ”
- Compañía: Perkin Elmer
- Detector de IRM: Tantalato de Litio (LiTaO_3). Con una SNR de 9300:1.
- Detector de IRM: Sulfato de Triglicina Deuterado (DTGS). Con una SNR de 14500:1.
- Sistema óptico estándar de bromuro de potasio (KBr) para la recolección de datos en el rango espectral $8300 - 350 \text{ cm}^{-1}$ para una resolución de 0.5 cm^{-1} .
- Especificaciones:
 - Alto: 21.0 cm.
 - Ancho: 45.0 cm.
 - Peso: 13.0 kg.
 - Rango de operación: $5 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 6.- (Fotografía) Equipo FT-IR SPECTROMETER SPECTRUM TWO

El equipo utiliza una técnica reflectancia especular, la cuál es una medición de superficie que sigue el principio de eficacias de reflexión. Tal principio establece que cada muestra posee un índice de refracción que varía con la frecuencia de luz a la que se expone, es decir, que en vez de examinar la energía que atraviesa la muestra se medirá la energía que se refleja en la superficie de la muestra.



Tal técnica se utiliza para el análisis de muestras orgánicas e inorgánicas que tienen superficies grandes, planas y reflectantes.

En específico el equipo utiliza muestreo de reflexión total atenuada ATR, por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflection*. Tal herramienta es de las más comunes para el muestreo FTIR debido a la simplicidad del manejo de muestras y amplia aplicabilidad. Con el muestreo ATR se dirige el haz IR a un cristal de relativamente mayor índice de refracción. El haz se refleja desde el interior de la superficie del cristal y crea una onda evanescente, que proyecta la muestra que está en contacto con el cristal ATR. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbido por la muestra y la radiación reflejada se devuelve al detector.

El ATR resulta una metodología excelente para la caracterización de hidrocarburos, debido a que es ideal para muestras de absorción fuerte o gruesas. Además, por que la intensidad de las ondas evanescentes decae exponencialmente con la distancia desde la superficie del cristal ATR, permite a la técnica ser insensible al espesor de la muestra.

Debido a que en el equipo se utiliza un cristal de diamante se pueden analizar sólidos duros de forma irregular, así como sólidos homogéneos y la capa superficial de un sólido de múltiples capas. Los sólidos ideales para los que usualmente se utilizan son: Laminados, pinturas, plásticos, gomas, revestimientos, sólidos triturados.

Volviendo al análisis de muestras de líquidos, el ATR es muchas veces preferido sobre otros métodos porque simplemente requiere de la colocación de una gota de líquido sobre el cristal, por lo que se puede utilizar para analizar: soluciones acuosas de flujo libre, líquidos viscosos, revestimientos, materiales biológicos. O como en nuestro caso muestras de crudo.



Las ventajas de usar ATR son:

- Preparación mínima de la muestra. Solo es necesario colocar la muestra en el cristal.
- La limpieza es rápida y fácil, simplemente se retira la muestra y se limpia la superficie del cristal con un solvente adecuado.
- El análisis de las muestras se lleva a cabo a condiciones estándar, no es necesario calentar, presionar o moler las muestras para obtener los espectros, a menos que el procedimiento lo establezca.
- Es apto para el análisis de muestras gruesas o muy absorbentes, por lo que resulta ideal para muestras difíciles como el caucho negro.

Una de las principales desventajas de este equipo es que no cuenta con bibliotecas de consulta, para la comparación de estándares y muestras de crudos. Las bibliotecas son compendios de espectros de diferentes muestras puras, es decir, muestras de diferentes compuestos sin contaminantes. Las bibliotecas permiten al usuario evaluar el parecido de la muestra problema, con los espectros de diferentes compuestos en porcentaje e inclusive le permite al usuario evaluar la muestra problema con una mezcla de los compuestos contenidos dentro de la biblioteca. Para así crear un espectro que se acercase más al espectro de la muestra problema. Ya que el software del equipo tiene una opción para generar un espectro que sea más parecido a la muestra problema, al proponer una nueva muestra la cuál es una mezcla de los espectros que se tienen dentro de la biblioteca. Tal característica indica que el equipo por sí solo no da valores cuantitativos, si no solamente cualitativos; Sin embargo, existe una manera de llegar a valores cuantitativos, generando estándares de calibración a través de los cuales la implementación de estándares de calibración como se sugerirá en este trabajo la implementación de dicho equipo en campo.



CAPÍTULO 4: PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS

4.1 QUÉ ES UN CRUDO

El denominado *crudo*, aunque en su mayoría compuesto por hidrocarburos (compuestos llamados de esta forma por el área petrolera), además posee componentes orgánicos y metales, su composición puede variar entre un 50% hasta 95%, dependiendo del tipo de crudo y su método de extracción. Compuestos orgánicos como el oxígeno, nitrógeno y sulfuro forman entre el 6% y 10% del crudo, mientras que metales como el cobre, níquel, hierro y vanadio llegan a presentarse en concentraciones de 1%. (Abdel-Aal, Aggour, & Fahim, 2016).

Debido a los diversos criterios de la clasificación, donde se toman en cuenta: la composición y contenido de los hidrocarburos, comportamiento del crudo, envolvente de fases, etcétera, diversos autores han creado sus propios parámetros para la caracterización del crudo en función de los crudos con los que realizaron pruebas, por lo que los parámetros entre autores funcionan para ciertos crudos producidos en ciertas regiones bajo ciertas condiciones

4.2 CARACTERÍSTICAS DE UN CRUDO EN FUNCIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Las clasificaciones en las que suele catalogar los fluidos del yacimiento son:

- Aceite Negro:

Es el fluido más común, tiene una composición de más de 20% mol de heptanos y componentes más pesados, su temperatura crítica es mucho superior a la temperatura del yacimiento. Suele presentar RGA menor a $1750 \left(\frac{ft^3 @ C.E.}{bl @ C.E.} \right)$, debido a que el gas que se llegaría a formar dentro del yacimiento permanece inmóvil a bajas saturaciones la relación gas aceite decrece conforme la presión del yacimiento se encuentra debajo de la presión de saturación. La presión de saturación suele ser relativamente baja y debido a características PVT similares, los límites entre aceite volátil y aceite negro carecen de delimitaciones concretas.



- Aceite Volátil

Debido a su alto contenido de componentes ligeros presenta características similares a las de los gases y condensados, sin embargo, debido a la presencia de componentes más pesados a condiciones de yacimiento presenta comportamiento líquido. Debido a que posee una concentración mayor de componentes pesados su temperatura crítica es más alta a la de los gases. La relación de gas aceite (RGA) tiene un rango de entre 1750 a 3200 $\left(\frac{ft^3 @ C.E.}{bl @ C.E.}\right)$ y conforme se alcanza la presión de saturación aumenta. Presenta una densidad API mayor a 40°. El gas producido contiene altos porcentajes de componentes intermedios y suelen comportarse como gases retrógrados.

- Gas y Condensado

La temperatura del yacimiento se encuentra entre la temperatura crítica y la cricondenterma. En este tipo de yacimientos se presenta un fenómeno llamado condensación retrógrada. La cantidad de condensados es mayor a la de un gas húmedo., con relación de gas a líquidos (RGL) de 3200 a 150000 $\left(\frac{ft^3 @ C.E.}{bl @ C.E.}\right)$. La concentración de heptanos y más pesados suele mantenerse por debajo de 12.5% mol, la coloración de los condensados puede estar entre blanquecino a un café opaco, los condensados que presentan coloraciones opacas usualmente poseen una alta densidad relativa y son asociados a gases de alto punto de rocío. La densidad de tales condensados oscila entre los 40 y 60 ° API.

- Gas Húmedo

Principalmente compuesto por metano y otros componentes ligeros, la temperatura del yacimiento está por arriba de la cricondenterma y no habrá formación de condensados durante la explotación del yacimiento. Sin embargo, los condensados se presentará a condiciones de separador, tales condensados llegan a presentar una coloración blanquecina con densidades bajas que permanecen constantes a lo largo de la explotación del yacimiento.



- Gas Seco

Está compuesto principalmente por metano y componentes no hidrocarburos, tales como nitrógeno y dióxido de carbono. Este tipo de fluido se mantiene en una fase gaseosa a lo largo de la explotación del yacimiento y a las condiciones de separador. A condiciones superficiales puede llegar a existir una condensación de agua debido al rápido enfriamiento del gas llegando a causar los denominados hidratos de metano.

Como se mencionó con anterioridad el denominado *crudo* hace referencia al aceite extraído en su forma original, debido a que el crudo como tal presenta una característica fundamental del yacimiento que se está produciendo existen los criterios para la clasificación de los fluidos del yacimiento en función de propiedades del crudo, estos criterios varían con respecto a el autor en cuestión, debido a las condiciones y fluidos con los que se realizaron los experimentos. A continuación, se presentan las siguientes tablas dónde se ejemplifica lo mencionado.

McCain utiliza los siguientes criterios para su clasificación:

Tabla 2: Criterios de clasificación de Yacimientos de McCain. Adaptado León et al (2013)

Propiedad	Aceite Negro	Aceite Volátil	Gas y Condensado
$RGA \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 356	357 – 587	587 – 8905
$B_o \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 2	> 2	–
$\rho_o [^\circ API]$	< 45	> 40	40 – 60
Contenido C_{7+} [%mol]	> 20	12.5 – 20	1 – 12.5



Méndez utiliza los siguientes criterios:

Tabla 3: Criterios de clasificación de Yacimientos de Méndez. Adaptado León et al (2013).

Propiedad	Aceite Negro	Aceite Volátil	Gas y Condensado
$RGA \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 200	200 – 1000	500 – 15,000
$B_o \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 2	> 2	–
ρ_o [$^{\circ}API$]	< 34.9	35 – 49.9	45 – 57.1
Contenido C_{7+} [%mol]	≥ 20	12.5 – 20	3 – 12.5

León et al presentan los siguientes criterios:

Tabla 4: Criterios de clasificación de Yacimientos por León et al (2013). Adaptado.

Propiedad	Aceite Negro	Aceite Ligero	Aceite Volátil	Gas y Condensado
$RGA \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 130	130 – 200	200 – 550	> 500
$B_o \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	≤ 1.5	1.5 – 2.3	> 2.3	–
ρ_o [$^{\circ}API$]	< 32	32 – 42	> 42	42 – 62
Contenido C_{7+} [%mol]	35 – 50	25 – 35	12.5 – 25	1 – 12.5
Encogimiento [%]	75 – 85	50 – 75	28 – 50	–
Contenido C_{2-6} [%mol]	> 35	26 – 35	18 – 26	1 – 18

Leon et al (2013) presentan una representación visual de los criterios de clasificación que propusieron para los crudos producidos en territorio mexicano, tal representación es un diagrama ternario de tres pseudo componentes: ligeros: dónde está el C_1 agrupado con N_2 , intermedios: porcentaje de $C_2 - C_6$, más el CO_2 y el H_2S y finalmente los pesados: el porcentaje de C_{7+} . Tal diagrama ternario engloba doce pozos mexicanos cuya clasificación se muestra a continuación:



La simbología muestra diferentes pozos productores mexicanos a los que se les aplicó la nueva serie de criterios propuesta por León et al (2013).

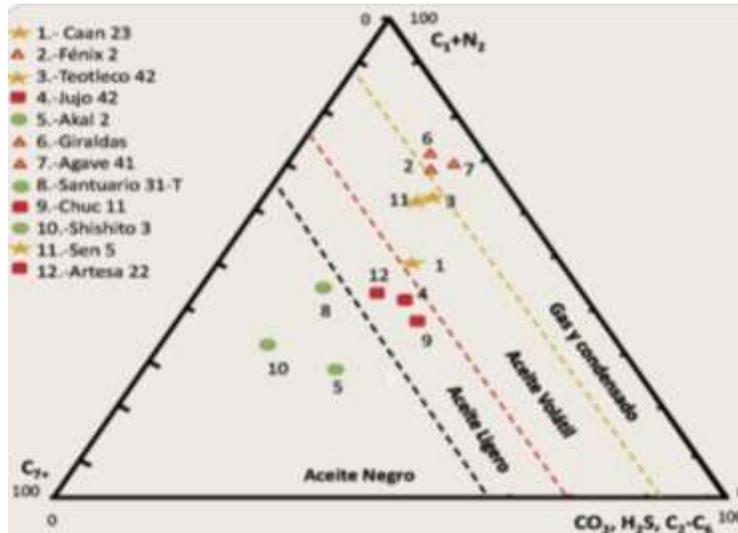


Figura 7.- Diagrama ternario con pozos mexicanos. Tomado de León et al (2012)

4.3 GRUPOS FUNCIONALES

La parte de la química donde se centrará el tema de los grupos funcionales es la química orgánica la cual tiene definiciones que ha mantenido a lo largo de la historia, la definición más actual para la Química Orgánica será, la rama de la química que se encarga de estudiar, en su gran mayoría, las moléculas que contienen átomos de Carbono e Hidrógeno, debido a que tales moléculas y otros elementos comunes (Oxígeno, Nitrógeno, Halógenos y Azufre) son estudiados dentro de la química orgánica son conocidos como compuestos orgánicos.

Como se ha mencionado ya con anterioridad el *crudo* está compuesto principalmente por hidrocarburos, sin embargo, al ser una mezcla también de compuestos orgánicos pueden ser catalogados de acuerdo con su grado de saturación, tipos de enlaces, grupos funcionales y contenido de anillos bencénicos. Vale la pena señalar es el hecho que las propiedades físicas y químicas de los hidrocarburos varían conforme incrementa la complejidad de la molécula.



Un grupo funcional es un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene. Dentro de la química orgánica existen una gran variedad de compuestos que son el resultado de la hibridación del carbono con diferentes elementos. Tales mezclas presentarán diferentes características físicas y químicas diferentes entre sí, pues será dependiente del tipo de enlace y elemento con el que se combine o enlace el carbono.

La propiedad de la concatenación, la cual le permite al carbono formar cadenas con otras moléculas de carbono, da lugar a una gran variedad y combinaciones de compuestos que se diferencian entre sí ya sea por su composición molecular como por sus características físicas.

Los hidrocarburos pueden agruparse en dos familias principales, los alifáticos y los aromáticos. En la primera familia se agrupan los alcanos sencillos (donde se agrupan moléculas con enlace entre átomos del carbono sencillo), los alquenos (dónde se agrupan moléculas con dobles enlaces entre carbonos), los alquinos (dónde existen enlaces triples ente carbonos) y los cicloalcanos (dónde se agrupan los alcanos en anillos). Mientras que dentro de la familia de los aromáticos se agrupan las moléculas que presentan anillos aromáticos (aquel dónde los anillos presentan dobles enlaces que pueden ser intercalados entre los carbonos o entre todos los carbonos). A continuación, se presenta la forma general en la que se clasifican los hidrocarburos:

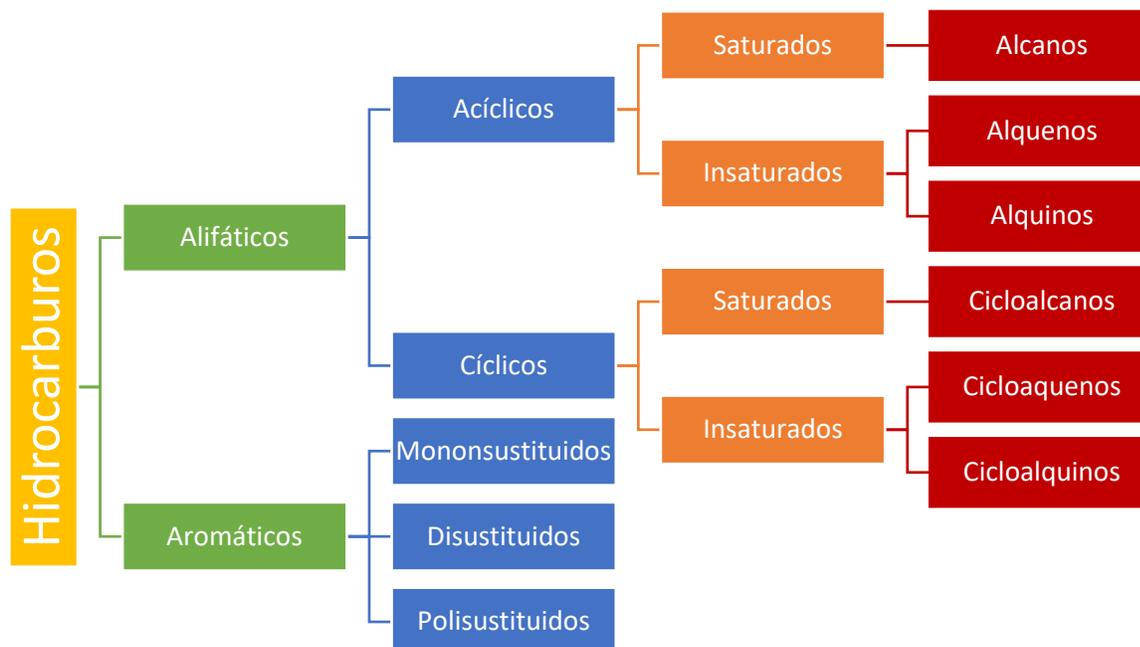


Figura 8.- Diagrama de la clasificación de los hidrocarburos

4.4 MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

4.4.1 METODO SARA

El objetivo principal de cualquier metodología SARA se basa en la división de cualquier mezcla de crudo en las fracciones de: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. Tal como indican Fan et al (2002) la fracción de saturados contiene a todas las moléculas no polares, incluyendo a los hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos. Los aromáticos contienen uno o más anillos aromáticos y son polarizables. La manera de distinguir la fracción de resinas de la de asfáltenos es que la primera es miscible con el heptano (o el pentano) mientras que los asfáltenos son insolubles. La utilidad de este sistema de clasificación yace en la identificación de las fracciones del crudo que identifica las fracciones del aceite que pertenecen a la estabilidad del asfáltenos y, por lo tanto, debería ser útil para identificar crudos con el potencial de problemas de precipitación de asfáltenos.



4.4.2 CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA Y DETECCIÓN DE IONIZACIÓN DE FLAMA.

Conocida también como análisis TLC – FID por sus siglas en inglés: *Thin Layer Chromatography and Flame Ionization Detection* utiliza barras de cuarzo recubiertas con partículas de sílice sintetizada y en conjunto con la ionización de flama se utiliza para la determinación rápida de compuestos saturados, aromáticos y polares en destilados pesados de petróleo.

La técnica que Barman (1996) emplea es con el uso de varillas de cuarzo delgadas reutilizables recubiertas con partículas absorbentes de tamaño micrométrico. Una capa de un adsorbente, como sílice o alúmina, se sinteriza a cada barra de cuarzo. Un conjunto de 10 de estos "croma-varillas" se montan generalmente en un bastidor de metal. Por lo general, se mancha con 1 microlitro de una solución de muestra (equivalente a unos pocos microgramos de muestra) en cada barra. Estas barras se desarrollan simultáneamente con disolventes apropiados para lograr la separación de saturados, aromáticos y componentes polares. Luego, el bastidor se coloca en un bastidor móvil dentro de una unidad de escáner, donde cada cromado se pasa individualmente a lo largo a través de una llama estacionaria de oxígeno e hidrógeno. Los iones producidos debido al pirólisis de los componentes de la muestra separados se recogen mediante un cilindro de metal y la corriente se amplifica y se registra.

Barman (1996) señala que se ha demostrado que el método ofrece varias ventajas operacionales, como el corto tiempo de análisis, el requerimiento de pequeñas muestras, el análisis simultáneo de muestras múltiples, el menor consumo de solvente y el adsorbente reutilizable. Wang et al (2009) concuerda con las ventajas que se señalan con anterioridad y enlista más ventajas: (i) fraccionamiento simultáneo de crudo en clases saturadas, aromáticas y polares; (ii) aplicabilidad para la determinación de fracciones pesadas con altos puntos de ebullición; (iii) bajo costo, requisitos simples de instrumentos y ahorro de procedimientos. Por lo tanto, el método se aplicó rápidamente para el análisis de medicamentos, aceites crudos, líquidos derivados del carbón y muestras ambientales diversas.



Las principales desventajas del método son que no puede identificar los compuestos de petróleo individuales y la cuantificación de las fracciones de petróleo presenta una baja precisión y sensibilidad a través de la normalización de área o ecuaciones empíricas (Wang et al, 2009).

4.4.3 MÉTODO ASTM D2007: CROMATOGRAFÍA EN GEL DE ARCILLA EN COLUMNA ABIERTA

Una metodología de la *American Society for Testing and Materials*, en español: La Sociedad Americana de Materiales y Pruebas, la cual se basa en la adsorción preferencial de compuestos polares en arcilla y de compuestos aromáticos en gel de sílice. Como los hidrocarburos saturados (naftenos y parafinas) tienen baja afinidad por la arcilla y la sílice, se eluyen cuando las columnas que contienen ambos adsorbentes se filtran con n-pentano. Los polares y los compuestos aromáticos se recuperan de los adsorbentes de arcilla y sílice utilizando disolventes apropiados. Los componentes separados se determinan gravimétricamente después de la evaporación de los disolventes.

4.4.4 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA A ALTA PRESIÓN

Por sus siglas en inglés HPLC: *High Pressure Liquid Chromatography*. Las primeras técnicas utilizaban columnas de silicio o de aluminio para separar las fracciones ligeras de los crudos. El desarrollo en la preparación de la fase unida de las columnas de HPLC, especialmente los materiales unidos por NH_2 , hizo práctico separar las fracciones más pesadas de las muestras de petróleo. Las técnicas de HPLC son más rápidas, más reproducibles y es necesario eliminar la fracción de asfáltenos antes de proceder con la cromatografía. Los asfáltenos se absorben irreversiblemente o se precipitan durante el proceso de elución saturada y no se puede lograr una recuperación cuantitativa (Fan, Wang, & Buckley, 2002).

La metodología que se consideró fue la desarrollada por Suatoni & Swab (1975) cuyas características se mencionan a continuación: La técnica se completa en ocho minutos, es aplicable a todos los rangos de ebullición y puede ser adaptada a un análisis en caliente para la caracterización de flujos en distintos procesos.



El sistema que emplearon Suatoni & Swab (1975) fue basándose en el uso de un embalaje de columna *Porasil* de 10 micrones, el cual se asegura que todos los saturados (cíclicos de ramificación normal) se eluyan antes de los aromáticos. Los compuestos aromáticos se eluyen como un pico único a través de un flujo contracorriente. Se ve fácilmente que los saturados se eluyen antes que los aromáticos; El volumen de elución para los aromáticos aumenta con el número de anillos. Si hay monoolefinas presentes, se eluirán con los saturados. Cualquier diolefinas se eluirá con los aromáticos. Los compuestos polares (muestras que contienen azufre, oxígeno y / o nitrógeno) se retienen en la columna. Los compuestos polares no se eluyen de la columna con el flujo de hexano en la posición hacia adelante o invertida.

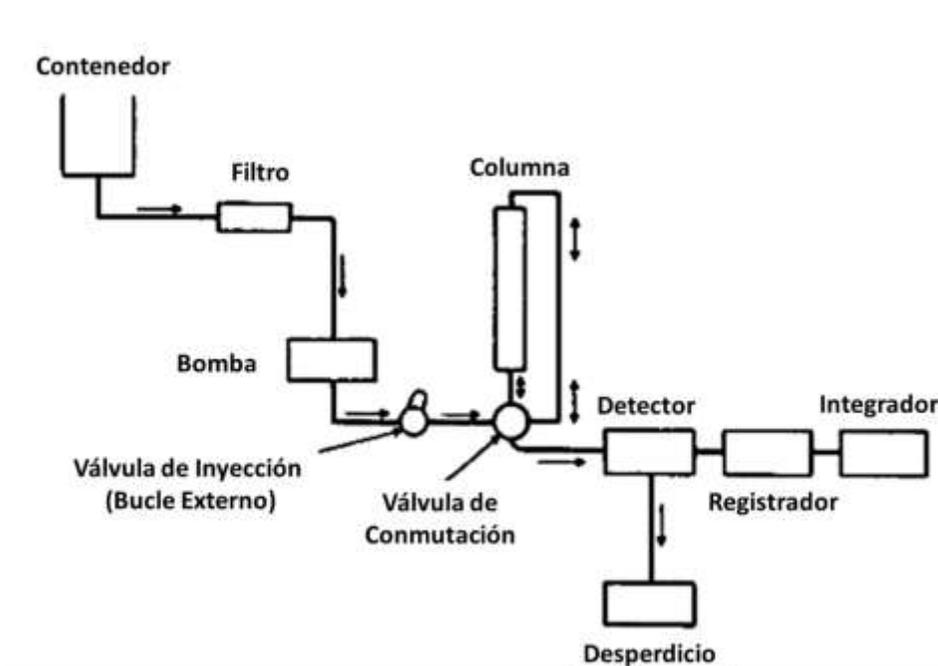


Figura 9.- Diagrama de un cromatógrafo de líquidos equipado para la inversión de flujo. Adaptado de Suatoni & Swab (1975). pág. 361



4.5 RETOS Y VENTAJAS DE CONOCER LOS GRUPOS FUNCIONALES

Los retos para la industria petrolera son contar con las herramientas necesarias para el conocimiento de los grupos funcionales, ya que no solo son recursos técnicos, también económicos, de capacitación entre muchos otros. Y las ventajas que representa el conocimiento o desconocimiento de la presencia de grupos funcionales en un hidrocarburo son fundamentales, ya que esto nos puede indicar tanto el comportamiento como las propiedades físicas y químicas del fluido con las convenientes toma de decisiones más acertadas que ello implicaría para su observación, evaluación y control respectivo.



CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA PARA OBTENER GRUPOS FUNCIONALES USANDO IR

5.1 METODOLOGIA USANDO IR

A) Elección del equipo IR.

Elegir como en este caso un equipo de fácil manejo y transportación, entre otras ventajas como es el Espectrómetro “Spectrum Two FT – IR®”.

B) Manejo de muestra.

De acuerdo con la consistencia del hidrocarburo se deberá colocar en el equipo para la realización del análisis. Si el hidrocarburo presentara una viscosidad baja y partículas lo suficientemente pequeñas se deberá usar otro dispositivo. En este caso fue de la siguiente manera:

- a. La muestra de crudo se encontraba dentro de un contenedor de vidrio, el cual estaba rotulado con “Olmeca”, proveniente del estado de Veracruz, adquirido entre el 2005 y 2006, con fecha de empaque el 26 de agosto de 2016. Se utilizó gasolina como solvente para la limpieza del equipo y papel “Splyfilter” para secar al equipo. Se manipularon las muestras con una espátula metálica.

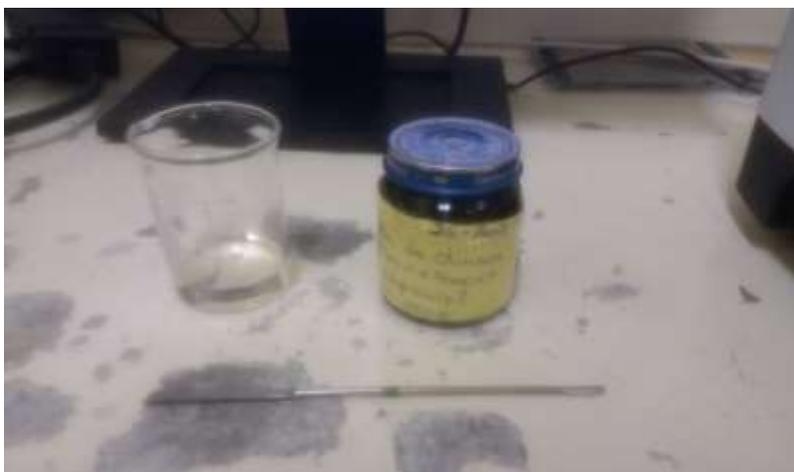


Figura 10.- [De izquierda a derecha] Contenedor con gasolina (150 ml), contenedor con muestra de hidrocarburos (300 ml), espátula metálica.



- b. La espátula metálica fue sumergida medio centímetro dentro del contenedor de vidrio, para después colocar una gota de muestra lo suficientemente grande para cubrir el cristal de diamante por completo.



Figura 11.- Toma de muestra de hidrocarburo



Figura 12.- Colocación de la muestra sobre el cristal de diamante del equipo.



Figura 13.- Muestra de crudo cubriendo completamente el cristal de diamante.

- c. Después de colocar la muestra se siguen los pasos respectivos para obtener el espectro.
1. Antes del colocar la muestra se abrió una ventana (figura 14) donde se llenó de la siguiente forma:
 - *ID de muestra*: Nombre del compuesto.
 - *Descripción*: Nombre del compuesto, analista y fecha.
 - *Acumulaciones*: Deben ser 16 Barridos

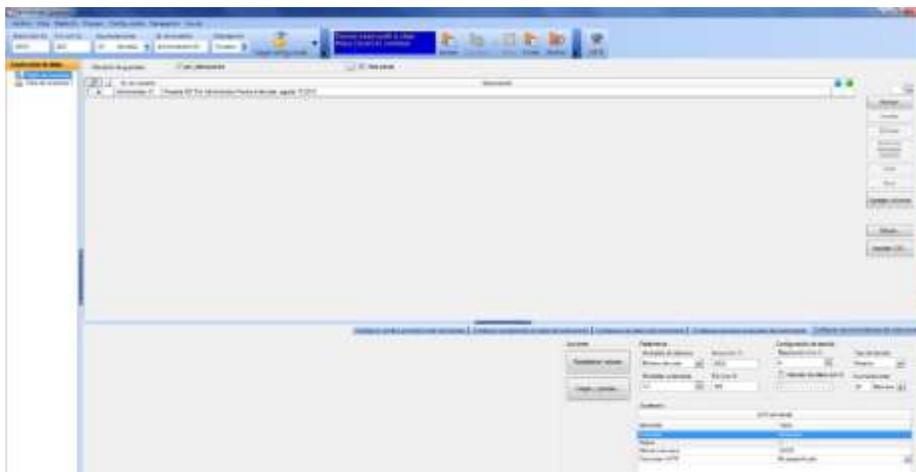


Figura 14.- Ventana donde se especifica los datos del nuevo experimento.



2. Una vez ingresados los datos de nuestro experimento se realizó un **Background** o **Barrido de fondo** (Dar click en la flecha que se encuentra en la parte superior derecha de nuestra ventana “Barrido”, señalado con el círculo rojo) figura 15, para llegar a la figura 16.

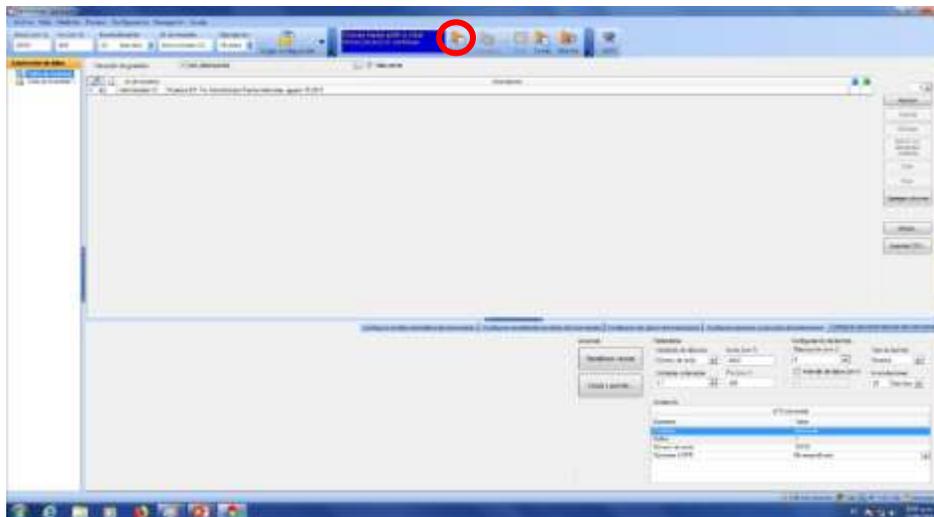


Figura 15.- Escaneo del espectro de background, barrido de fondo



Figura 16.- Espectro del background, barrido de fondo



3. Listo el barrido inicial, se presionó **Scan** antes de colocar la muestra, donde apareció un espectro llamado del Aire, como se muestra en la figura 17, en este caso de observo la transmitancia [%] de la muestra contra el número de onda [cm^{-1}]:

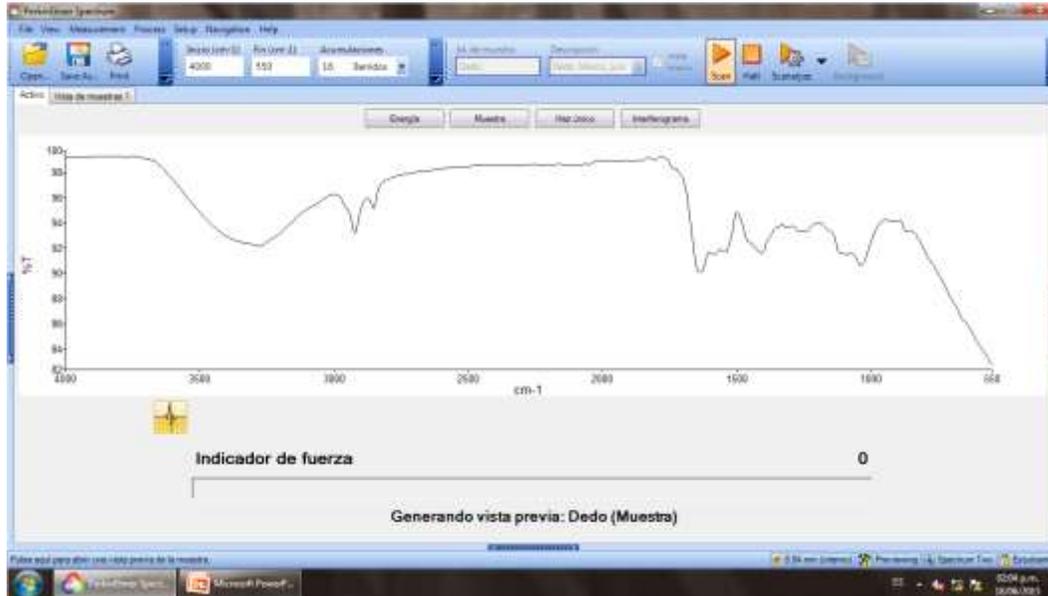


Figura 17.- Espectro del Aire

4. Este es el momento cuando se colocó, la muestra líquida (cuidando quedara en forma de gota) Figura 12.
5. La muestra sobre el cristal de diamante. (Figura 13)
6. Ya teniendo la muestra sobre el diamante, no es necesario aplicar presión con el maneral del equipo.
7. Se presionó Scan nuevamente.



8. Se espera a que el espectro terminara de cargar como se observa en la figura 18. Cabe mencionar que el espectro que se muestra es de una muestra control. La obtenida con la muestra de crudo está en la sección de resultados.

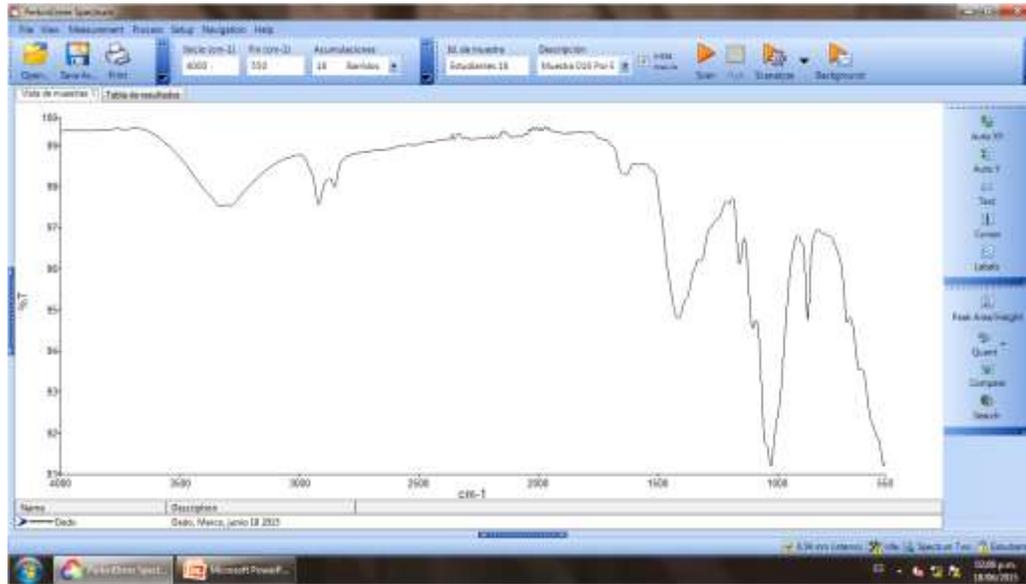


Figura 18.- Espectro obtenido por el equipo FT-IR



9. Posteriormente se dio la siguiente secuencia para guardar el espectro de la siguiente forma: File → Save as → Local disc → Pel Data → Spectra → Carpeta deseada → Aplicar a todas y Guardar (figuras: 19-20-21-22).

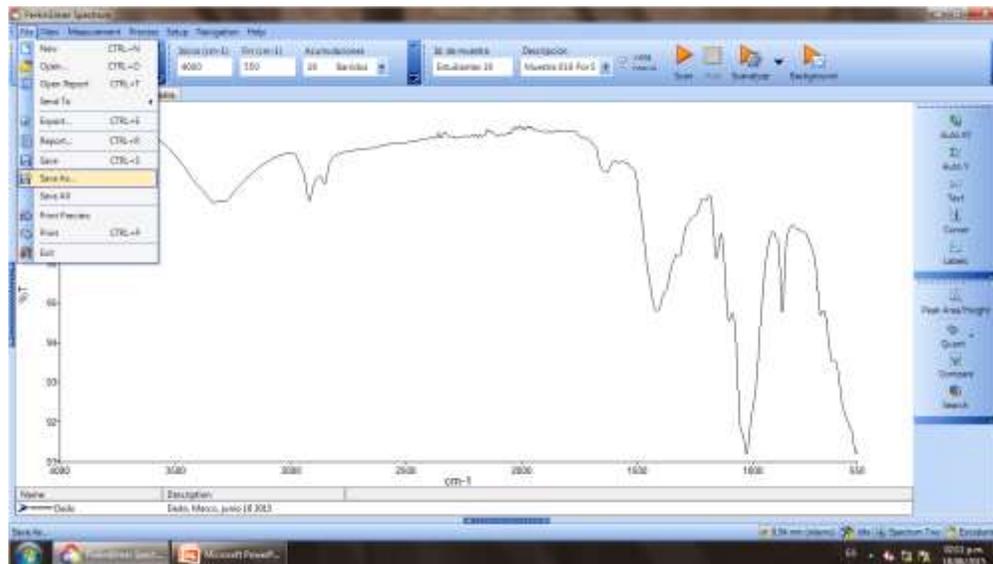


Figura 19.- Espectro obtenido del equipo FT-IR

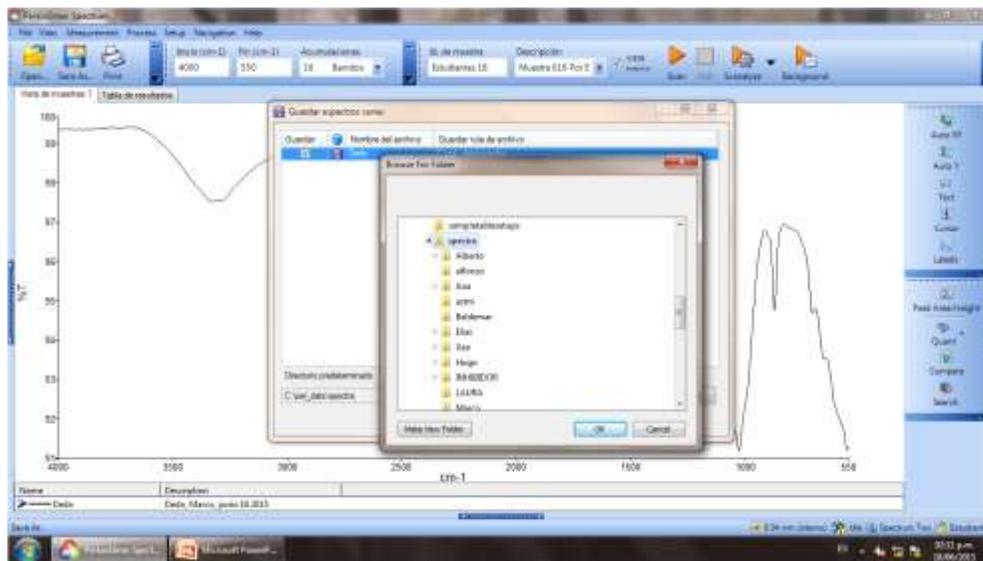


Figura 20.- Pel Data - Spectra - Carpeta deseada

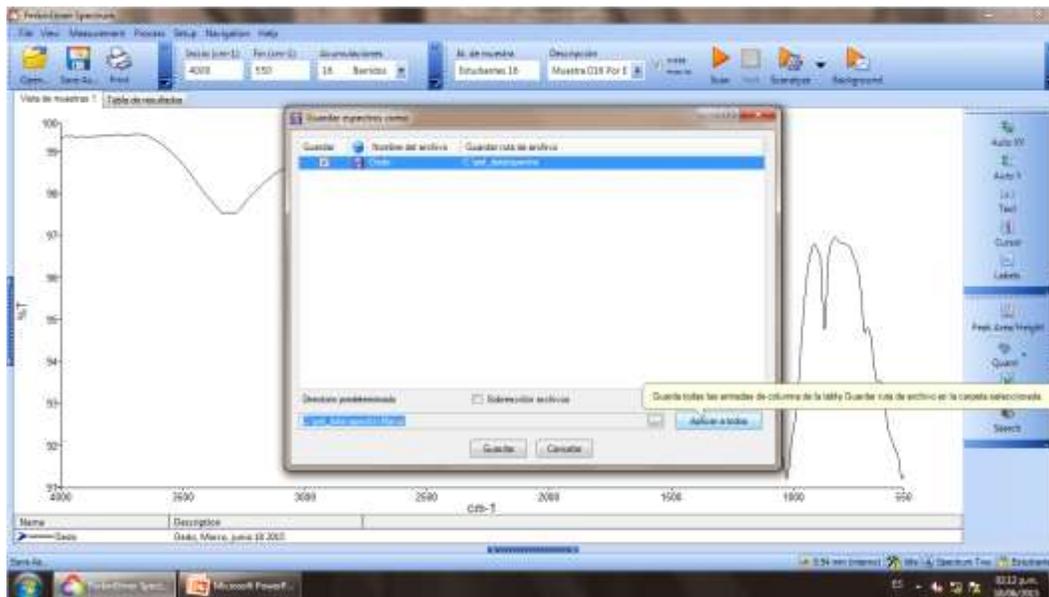


Figura 21.- Aplicar a todas



Figura 22.- Guardar



10. Después de guardar el Espectro, se ubicó en la parte inferior izquierda y se dio el nombre del compuesto (figura 23), se da clic derecho con el mouse quedando guardado como ASCII en la carpeta seleccionada.

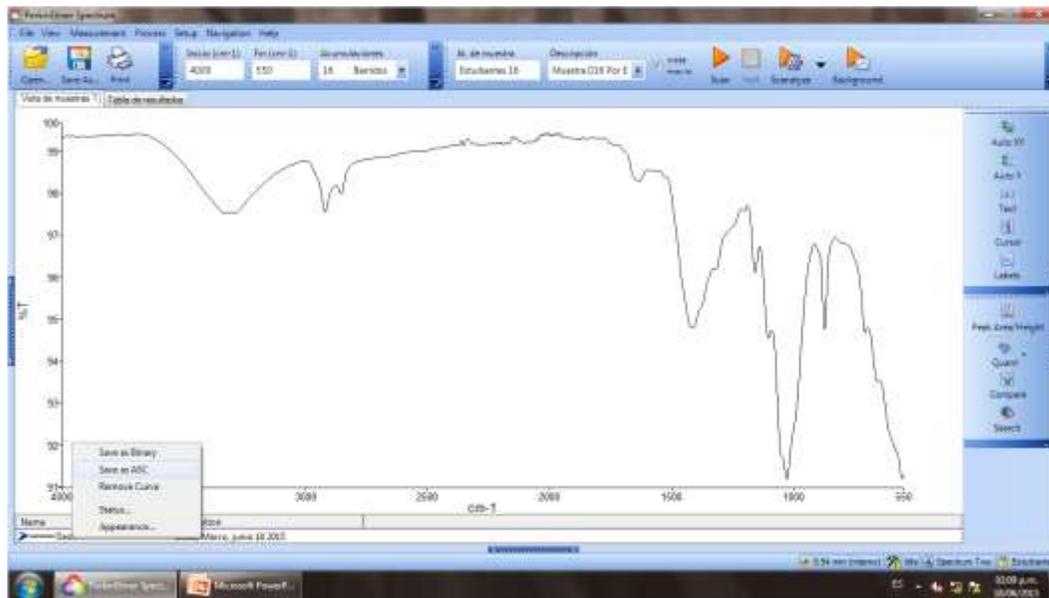


Figura 23.- Guardar el espectro obtenido como ASCII

- d. Finalmente se procedió a limpiar tanto la espátula como el equipo con gasolina y papel “Spylfilter”. Se recomienda, se limpiar el equipo con aproximadamente diez veces el volumen de muestra que se utilizó. Tal recomendación usualmente se aplica para el análisis de transmisión, en dónde se utiliza a la propia mezcla como solvente para limpiar el equipo.
- e. Se realizaron un segundo y tercer análisis, limpiando el equipo y espátula antes de cada toma y posterior colocación de la siguiente muestra, con el fin de evitar contaminación.
- f. Una vez que se obtuvo el espectro de la muestra se limpió el equipo utilizando gasolina magna, proveniente de PEMEX, como disolvente principal.

C) Recolección de datos.

Con los espectros obtenidos se recolectaron los datos para la determinar la existencia de los grupos funcionales existentes en la muestra de hidrocarburo.



- a. Se procedió a realizar un arreglo de nuestro Espectro de la siguiente forma:
- Process → Baseline Correction** (figura 24)
 - Process → Normalization** (figura 25)
 - Process → Smooth** (figura 26).

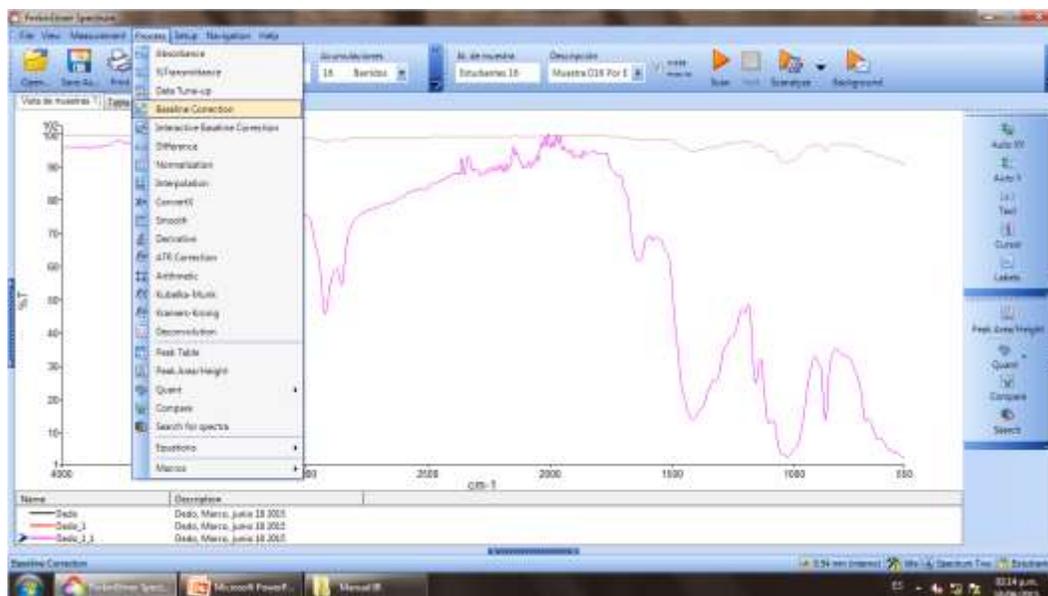


Figura 24.- Corrección de base.

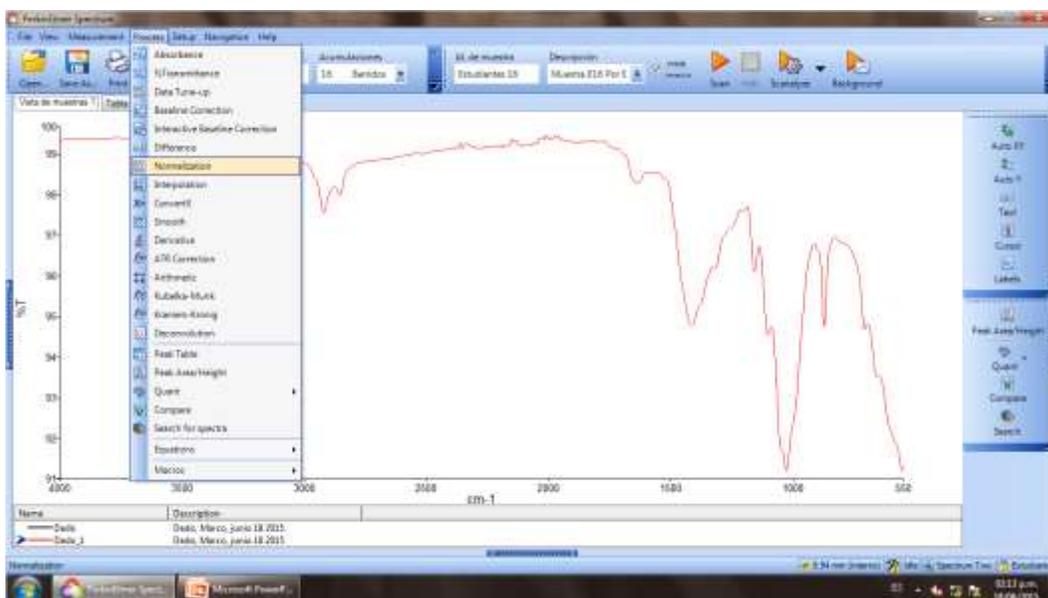


Figura 25.- Normalización

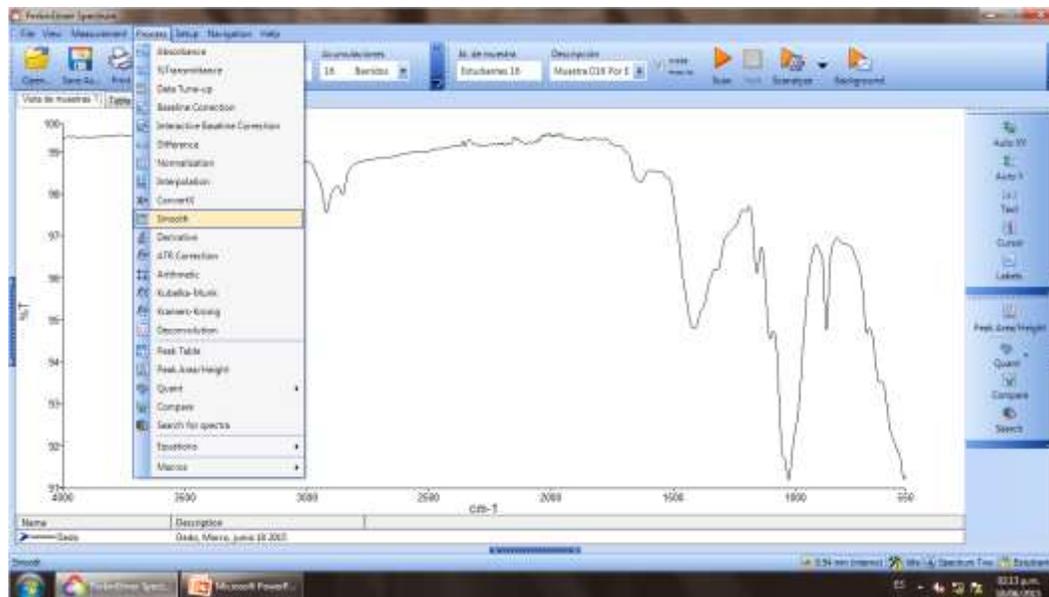


Figura 26.- Suavizamiento de la curva.

Nota: Se realizan por separado, se debe dar click en ACEPTAR sin mover ningún valor.

- b. Se pueden seleccionar todos los espectros o sólo el primero y el último (esto para tener el registro de la corrección) con el comando Ctrl + Click y se guardan en la carpeta deseada (Save As). Ilustración 27.

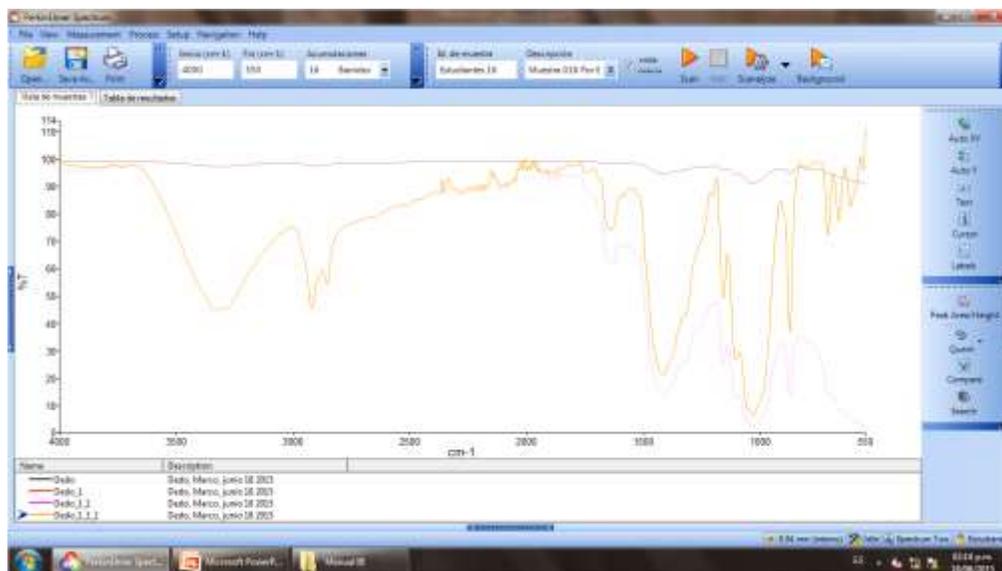


Figura 27.- Espectro corregido



El procedimiento de guardado en ASCII para estos espectros es el mismo que se indica en el punto 9.

D) Obtención de espectros para analizar y buscar la presencia o ausencia de los grupos funcionales.

Para obtener los espectros se tienen dos formas de obtenerlos: la imagen del espectro impresa por el equipo en archivo PDF y los datos impresos en archivos ASCII.

a. La primera se muestra a continuación:

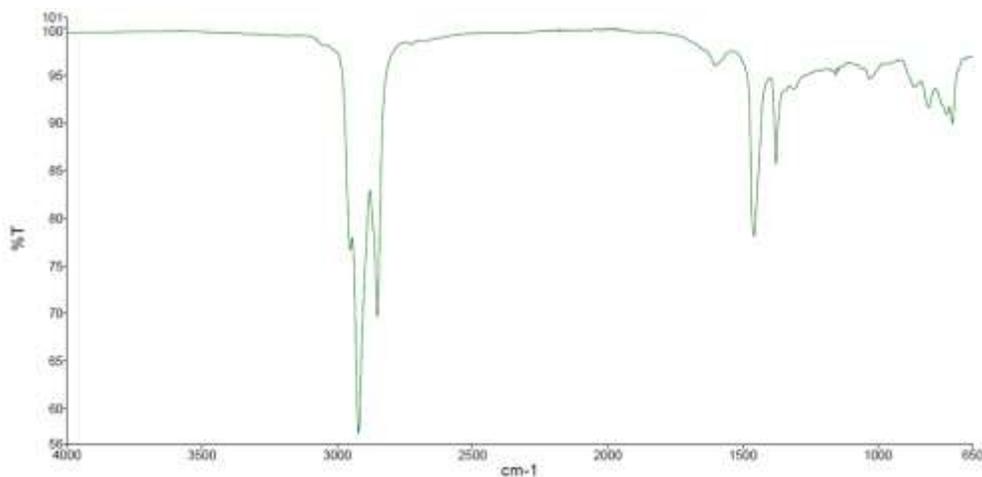


Figura 28.- Espectro impreso por el equipo en formato PDF

b. La manipulación de los datos obtenidos en formato ASCII se realizó en Excel, pues se obtiene en una tabla los valores de transmitancia registrados por cada lectura de número de onda. Tal tabla es una compilación de 3350 valores de número de onda con su transmitancia correspondiente para tres muestras de hidrocarburo diferentes [Consultar el anexo de las gráficas].

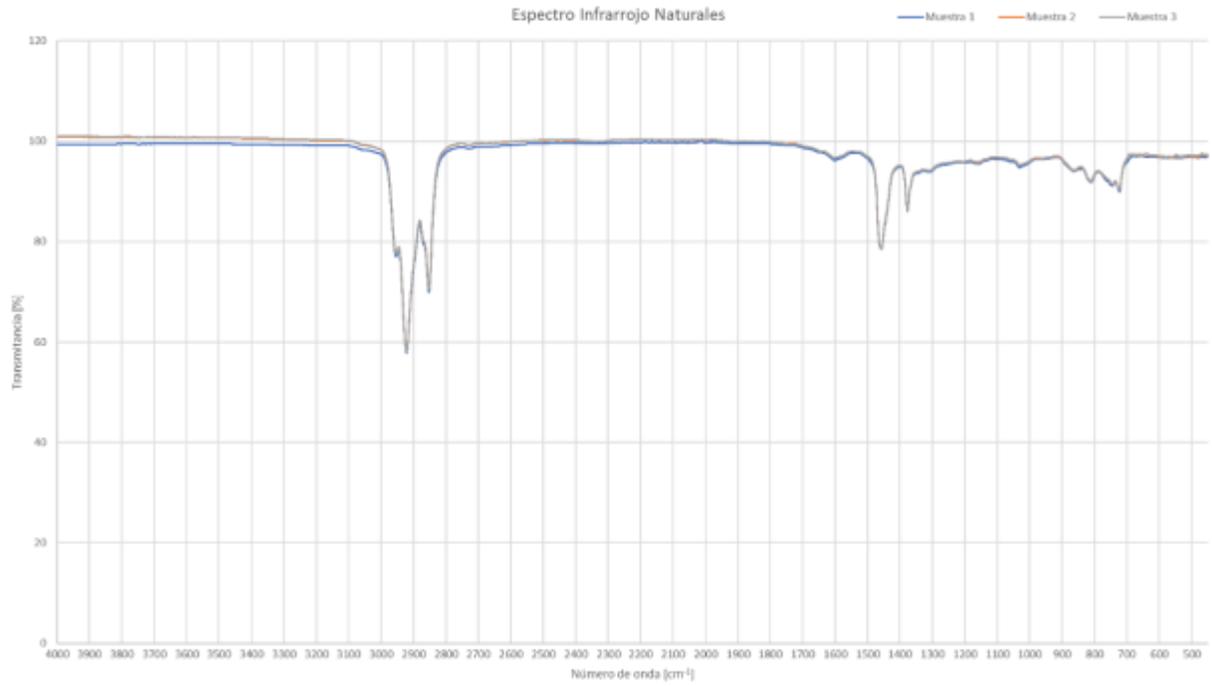


Figura 29.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Naturales de tres muestras de crudo.

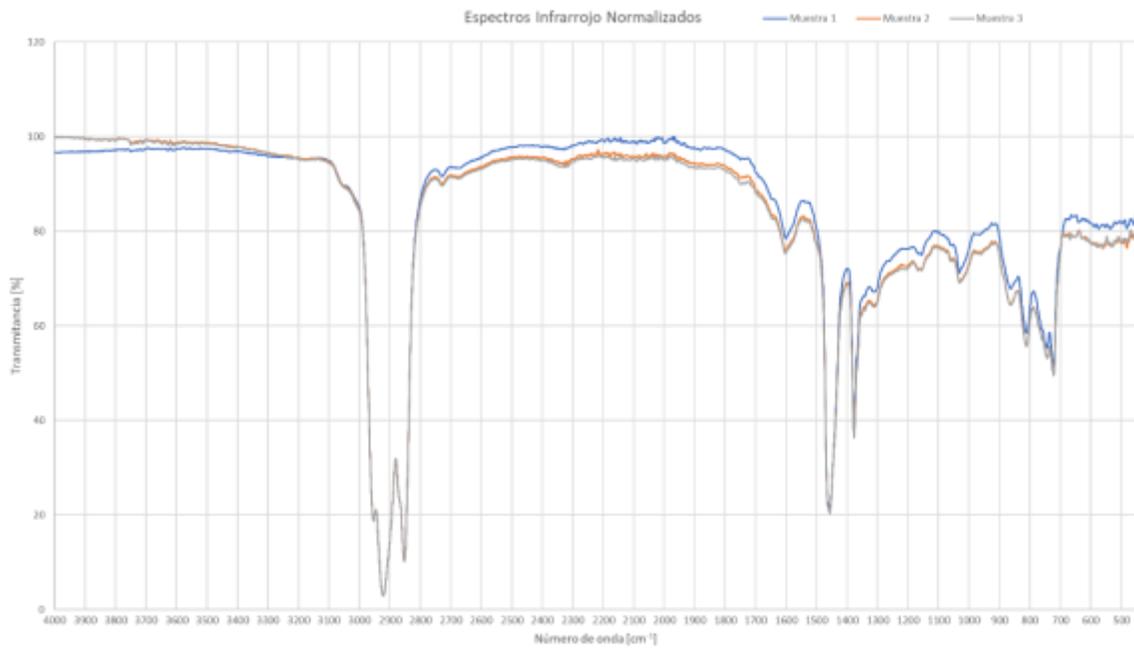


Figura 30.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Normalizados de tres muestras de crudo.



E) Obtención de la presencia de los grupos funcionales.

Para la obtención de los grupos funcionales presentes se siguieron reglas empíricas propuestas por el área técnica de Perkin Elmer, mostradas, dentro de su información que manejaron en el curso de espectroscopía infrarroja (Hernández, 2019). Tales reglas aplican tanto para el análisis de espectros infrarrojo como para los RAMAN. El fundamento de las reglas es sencillo: las bandas dónde se presentan las vibraciones fundamentales de los elementos son fijas y presentan lecturas marcadas, es decir, significativas mientras que las bandas que presenten lecturas débiles tanto en IR como en RAMAN se tratarán, seguramente, de un sobre tono. En curso titulado “Espectroscopía Infrarroja” se presentaron diagramas que representaban diferentes algoritmos de interpretación de los espectros de infrarrojo, los cuales estaban divididos en función de las regiones principales en el espectro observado por el equipo:

Zonas del Espectro Infrarrojo:

Tabla 5.- Zonas del Espectro Infrarrojo. Adaptado de Hernández (2019) tomo 3, pág. 30

Regiones	Enlaces Simples, Estiramiento	Triples Enlaces	Dobles Enlaces	Huella Digital
<i>Intervalo de número de onda [cm⁻¹]</i>	4000 – 2500	2500 – 2000	2000 – 1500	1500 – 400
<i>Descripción</i>	Absorción de enlaces simples: C-H, O-H, N-H.	Absorción de triples enlaces: C≡C y C≡N.	Absorción de dobles enlaces: C=C, C=O.	Absorción debida a otras deformaciones de enlace: Rotación, tijeras y algunas flexiones

Considerando los diagramas de flujo en dónde estaban expresados los algoritmos de interpretación del espectro infrarrojo presentan una metodología de análisis empírico bastante completa, con referencia a cada una de las variables que se presentan a lo largo del análisis de un espectro de infrarrojo.



Por tal razón se elaboró el siguiente diagrama de flujo simplificado, que ilustra las bandas pertinentes para el análisis del crudo. Es el algoritmo de interpretación general en donde las diferentes regiones se ven reflejadas con su distinta interpretación. Los intervalos marcados con un asterisco son los intervalos que están enmarcados por rectángulos del mismo color en las figuras 32 y 33.

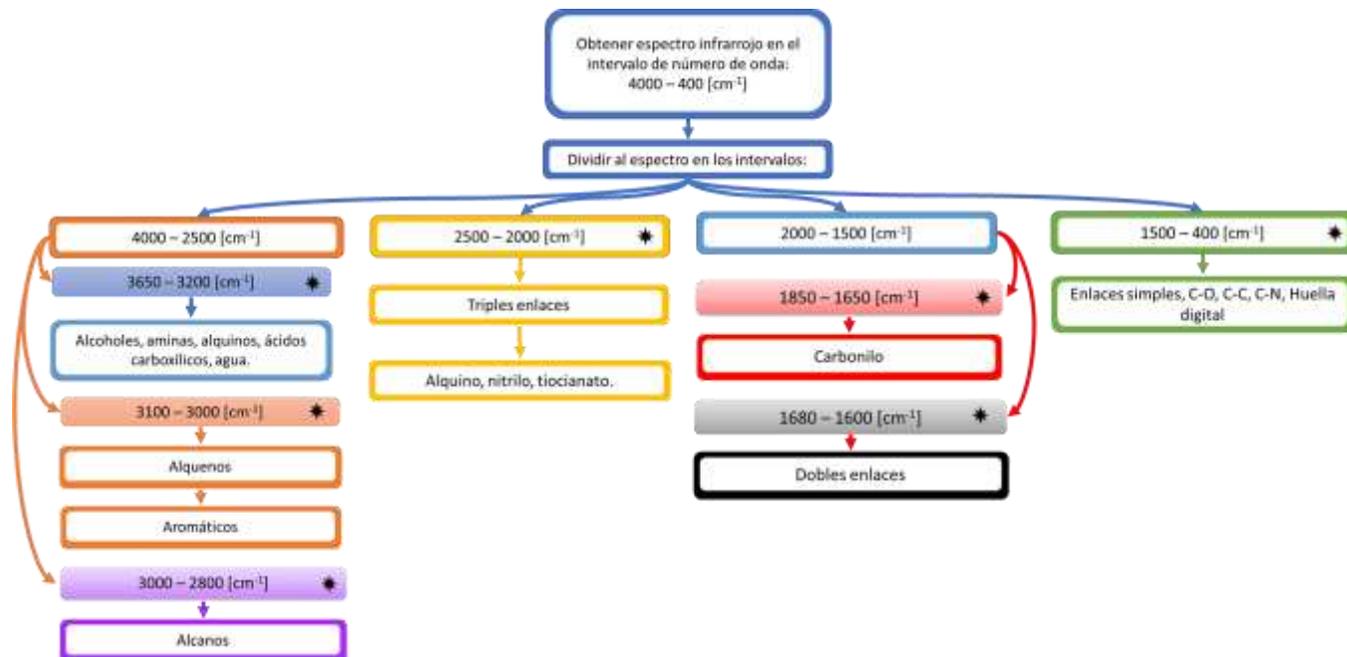


Figura 31.- Diagrama de flujo para la interpretación general de espectro infrarrojo.

En la figura 32 se observa una gráfica generada de los espectros infrarrojos naturales de tres muestras de hidrocarburos. Bajo los lineamientos de los diferentes diagramas de análisis se señalan los intervalos importantes a analizar tal cómo se muestra a continuación:

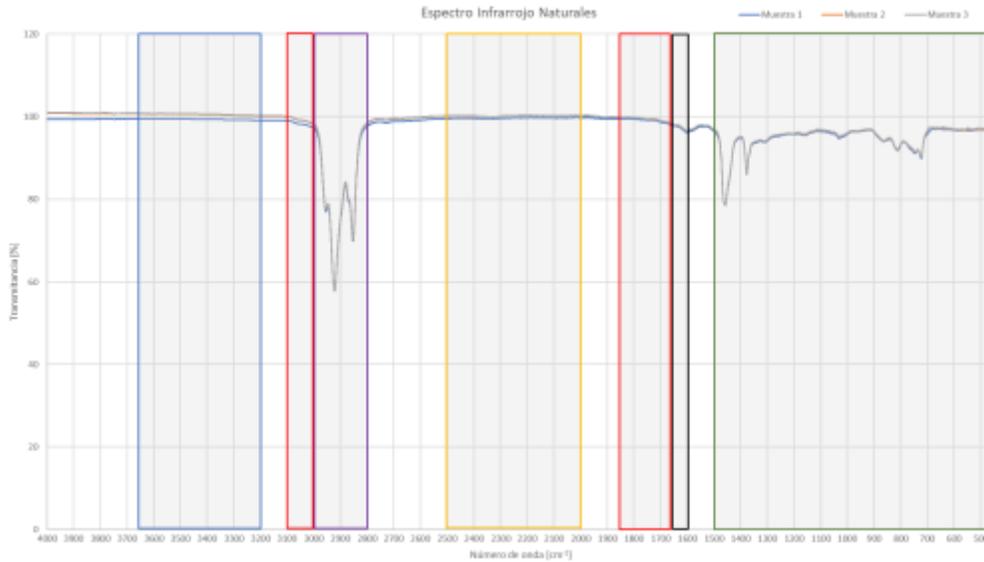


Figura 32.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Naturales de tres muestras de crudo con las bandas fundamentales señaladas

En la figura 33 se observa una gráfica generada de los espectros infrarrojos normalizados de tres muestras de hidrocarburos. Bajo los lineamientos de los diferentes diagramas de análisis se señalan los intervalos importantes a analizar tal cómo se muestra a continuación:

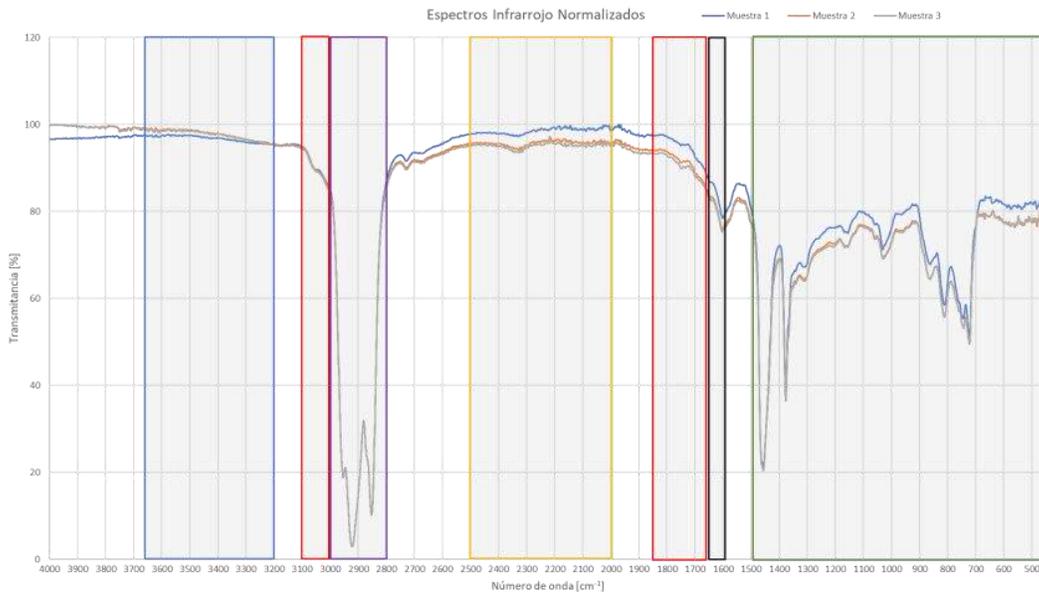


Figura 33.- Gráfica generada de los Espectros Infrarrojos Normalizados de tres muestras de crudo con las bandas fundamentales señaladas



5.2 RESULTADOS

5.2.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Recapitulando, dentro del espectro infrarrojo medio existen bandas de vibraciones, las cuales, en otras palabras, significan intervalos de número de onda, que representan vibraciones de moléculas definidas. Debido a tal particularidad se han desarrollado estrategias de interpretación de bandas, las cuáles toman en cuenta las diferentes variaciones que las moléculas pueden presentar en las bandas de vibración. Tal análisis del espectro obtenido de primera mano resulta en una interpretación de las moléculas y las posibles estructuras moleculares presentes en la muestra problema, llegando así a una interpretación propuesta, cuya validación debe de ser comparada con referencias de los espectros de los compuestos presente en la muestra por separado. Por lo que la interpretación propuesta es válida bajo ciertos parámetros de interpretación, cuyas limitantes se verán afectadas por el conocimiento previo que se tenga de la prueba, por ejemplo, existen bandas que significan la presencia de diferentes compuestos, dependiendo de la forma que toman y no tanto por el intervalo al que pertenecen. Para algunas bandas la concentración del compuesto afectará el número de onda, por lo que las vibraciones esperadas pueden desplazarse y generar un falso positivo.

Para la correcta interpretación de las bandas de absorción, existen tres características que se deben de observar con detenimiento pues proveen diferente información sobre la vibración que se está analizando:

- Forma: Provee información sobre la función de la molécula y el ambiente químico de la muestra.
- Posición: Indica el tipo de vibración que la molécula presenta.
- Intensidad relativa de las bandas: Representa de manera cualitativa la cantidad presente del enlace, es decir, mientras más fuerte sea la señal de la vibración habrá más enlaces de ese tipo.

Por la misma interpretación tan libre que se le puede dar en un principio al espectro infrarrojo medio obtenido es de suma importancia que el espectro sea lo más “natural” posible, es decir, que el espectro que se esté analizando no se haya modificado de manera digital, o que se haya modificado lo menos posible. Debido a que existen diferentes maneras de alterar el espectro a través de



correcciones las cuales son la normalización, el suavizado, corrección línea base, sintonización de datos y de convolución y substracción espectral.

La finalidad del uso de las manipulaciones espectrales es obtener un espectro de calidad, el cual debe poseer cinco atributos para ser calificado como tal:

1. Poco ruido.
2. Poco o ningún desplazamiento de la línea base.
3. Una línea base plana, lo más cerca de cero posible.
4. Vibraciones dentro de la escala.
5. Ninguna interferencia espectral o en dado de que haya, su sólida identificación.

El problema de corregir el espectro es que se está finalmente manipulando la respuesta del equipo y bajo diferentes normas y estándares se puede considerar que se está manipulando la respuesta del equipo para obtener resultados a la medida de los interpretados. Por eso no se aconseja el manipular demasiado el espectro.

En este caso, se analizaron tres muestras del mismo crudo denominado “Olmeca”, proveniente del estado de Veracruz, adquirido entre el 2005 y 2006, con fecha de empaque el 26 de agosto de 2016. Se trata de una mezcla de hidrocarburos con las siguientes características descritas por PEMEX: Gravedad ($^{\circ}$ API): 38.0 – 39.0; Viscosidad (SSU 100 $^{\circ}$ F) 38.00; Agua (%Volumen) 0.5; Azufre (%Peso): 0.73-0.95; Salinidad (Lbs/1000Bls) 50. Bajo tales características se considera al crudo olmeca como el más ligero de los crudos mexicanos, por su gravedad API y amargo por su contenido de azufre.

Las tres muestras se analizaron de manera independiente, siguiendo una metodología de muestreo y manipulación sencilla. Los tres espectros obtenidos fueron graficados uno sobre otro y además se obtuvo una segunda gráfica con los tres espectros obtenidos pero normalizados, con la finalidad de demostrar que la manipulación del espectro puede ser causante de una conclusión e interpretación diferente del original; Sin embargo, las bandas principales se mantienen constantes entre espectros.

Analizando la gráfica de espectro infrarrojo natural se utilizan metodologías de discriminación a partir de las diferentes señales del espectro. Se puede, discriminar las señales en las bandas a partir de las zonas características y sus posibles sobretonos o se pueden seguir diagramas de flujo dónde



se evalúan las vibraciones a partir de las vibraciones presentes en grupos funcionales. Éste trabajo siguió esta última metodología mencionada.

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 6.- Interpretación de los espectros infrarrojos naturales.

Alcanos		
<u>Intervalos [cm⁻¹]</u>	<u>Lecturas</u>	<u>Interpretación</u>
3000 – 2800	4 señales	Presencia de estructuras CH ₂ y CH ₃
1465 – 1475	1 señal	La estructura observada presenta una estructura lineal
1385 – 1365	1 señal (Sencilla)	
730 – 710	1 señal	Estructura (CH ₂) _n dónde n es mayor o igual a 4
Alquenos y aromáticos		
1550 – 1490	No hay presencia de doble señal	
1610 – 1550		
1680 – 1610	Señal pequeña	Presencia de Alqueno
1870 – 1750	Ausencia de señal	Verificar el tipo de sustitución.
Grupo carbonilo		
1850 – 1540	Ausencia de señal	No hay aromáticos
Polímeros		
1800 – 1700	Ausencia de señal	Presencia de polietileno, polypropileno, hule natural, hule butil y nylon.
2920	Si hay señal	
1600 – 1500	Ausencia de señal	



Tabla 7.- Interpretación de los espectros infrarrojos normalizados

Alcanos		
<u>Intervalos [cm⁻¹]</u>	<u>Lecturas</u>	<u>Interpretación</u>
3000 – 2800	4 señales	Presencia de estructuras CH ₂ y CH ₃
1465 – 1475	1 señal	La estructura observada presenta una estructura lineal
1385 – 1365	1 señal (Sencilla)	
730 – 710	1 señal	Estructura (CH ₂) _n donde n es mayor o igual a 4
Alquenos y aromáticos		
1550 – 1490	Si hay señal doble	Presencia de aromático
1610 – 1550		
900 – 650	1 señal	A pesar de que se detecta la presencia de aromáticos no existe una configuración de configuración de señales características de sustituciones en aromáticos que satisfaga las vibraciones de bandas del espectro obtenido.
2000 – 1650	1 señal	
Grupo carbonilo		
1850 – 1540	Ausencia de señal	No hay aromáticos
Polímeros		
1800 – 1700	Ausencia de señal	Presencia de polietileno, polypropileno, hule natural, hule butil y nylon.
2920	Si hay señal	
1600 – 1500	Ausencia de señal	



El análisis del espectro infrarrojo natural siguiendo el grupo funcional de los alcanos: muestra cuatro señales en la banda 3000 – 2800, lo cual indica presencia de arreglos CH_2 y CH_3 . Presenta una señal en la banda 1475 – 1465, así como una señal sencilla en la banda 1385 – 1365 lo que indica una estructura lineal. La señal en la banda 730 – 710 representa la presencia de un arreglo $(\text{CH}_2)_n$ donde n es mayor o igual a 4. Para los alquenos y aromáticos, la señal en la banda 1550 – 1490 y la señal en la banda 1610 – 1550 al ser señales sencillas, es decir, no presentan doble señal, indican que no se trata de un aromático. La leve señal en la banda 1680 – 1610 indica la presencia de alquenos, pero la ausencia de señal en la banda 1860 – 1750 indica que se debe de verificar en las Tablas de Tipo de Sustitución las diferentes bandas de sobre tonos y de empalme entre moléculas para poder interpretar de manera correcta lo que está leyendo el equipo. Al analizar el espectro bajo los lineamientos de las Tablas de Tipo de Sustitución se observa una leve señal cerca del valor 3080, así como una señal en la banda 3000 – 2975. Lo cual se debe a que las bandas por encima de 3000 sugieren la presencia de insaturados ($=\text{CH}-$) alquenos, aromáticos. La banda de 3000 – 2975 se traslapa con los alcanos. Para los grupos carbonilos al no haber señal en la banda 1850 – 1540 se descarta su presencia. Existe también una metodología para el análisis de polímeros; hay una ausencia de señal en la banda 1800 – 1700, hay una señal en el valor 2920 y ausencia de señal en la banda 1600 – 1500 por lo que se arrojan cómo posibles componentes: el polietileno, polipropileno, hule natural, hule sintético y nylon.

Cuando se analiza el espectro infrarrojo normalizado se obtienen la siguiente interpretación, en el grupo funcional de los alcanos, hay tres señales en la banda 3000 – 2800 por lo que hay presencia de CH_2 y CH_3 . Hay señal en la banda 1475 – 1465 y una señal sencilla en 1385 – 1365 por lo que el arreglo es lineal, la señal en la banda 730 – 710 indica la presencia de un arreglo $(\text{CH}_2)_n$ donde n es mayor o igual a 4. En los grupos de los alquenos y los aromáticos si hay señal en las bandas 1610 – 1550 y 1550 – 1490 por lo que se trata de un aromático. Las señales en 900 – 650 y en 2000 – 1650 en el número, forma y posición de las señales junto a los sobretonos (2000 – 1650) indican la sustitución del anillo aromático, por lo que se consultan las señales características de sustituciones en aromáticos, sin embargo, no existe una configuración de señales que satisfaga las vibraciones de bandas del espectro obtenido, cuya razón sea que o se trata de un falso positivo o los espectros están siendo alterados por sobretonos de otros espectros. Para el grupo carbonilo existe una señal sencilla



en la banda 1850 – 1540, la ausencia de señal en la banda 3000 – 2000 y de señal doble en la banda 1300 – 1050 así como la señal en la banda 2900 – 2695 indican la presencia de un aldehído. Para el grupo de polímeros se tiene una ausencia de señal en la banda 1800 – 1700, hay señal en la banda de 2920 y ausencia de señal en la banda de 1600 – 1500 por lo que existe la posibilidad de presencia de: Polietileno, polipropileno, hule natural, hule sintético y nylon.



CAPÍTULO 6: PROPUESTA PARA EL USO DE LA METODOLOGÍA

La interpretación de espectros obtenidos por muestra de crudos es una metodología cualitativa, para un análisis cuantitativo se deben de realizar estándares. La metodología que se propone en campo es aplicada a la producción de hidrocarburos una vez que éstos se encuentran en condiciones estándar. Se propone un muestreo desde separador bajo estándares oficiales, el cual se realizará de manera periódica conforme la velocidad de producción lo requiera. El análisis en infrarrojo medio de las muestras necesitará un antecedente como control, así que se necesitará un análisis completo de la muestra en un principio, es decir un análisis por cromatografía de gases, HLC u otro método que a pesar de ser tardado brindará una referencia para el espectro y de tal manera llevar un historial de la producción del pozo.

Debido a que el equipo cuenta con la posibilidad de generar bibliotecas, se propone que en un principio mientras se analiza por alguna metodología cuantitativa, almacenar y generar una biblioteca propia para el pozo, de esta manera al contar con el análisis porcentual de lo que se presenta en el pozo habrá una referencia para poder analizar de manera más acertada el espectro y modelar el comportamiento de las diferentes bandas características del crudo que se estará analizando.

Conforme se vayan tomando muestras periódicas del crudo, se irán comparando con el universo de la librería, de tal manera se compararán con el estándar del pozo y se analizará qué tanto se desvía del universo del pozo. En dado caso que una muestra se desvíe a partir de los parámetros que se establecerán en función de lo que se quiera analizar, se podrán evaluar las diferentes bandas del espectro para un mejor control y mantenimiento.

Por ejemplo, en dado caso que una muestra se separe en más de un 0.3 del estándar en la banda de los alcoholes, puede señalar una presencia fuera de lo común de agua y si se sabe que el crudo que se produce es un crudo amargo, con presencia de dióxido de azufre eso significará que las tuberías pueden llegar a tener una corrosión fuera de lo normal por la posible generación de ácido sulfhídrico en separadores o en tubería.



CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

En el presente trabajo si se desarrolló una metodología, utilizando bandas del espectro infrarrojo para detectar la presencia de grupos funcionales presentes en el crudo para la caracterización de hidrocarburos de manera cualitativa. A pesar de que se caracteriza al crudo Olmeca como amargo debido a su presencia de azufre, el análisis del espectro obtenido no muestra una muestra relevante de azufre. Debido a la característica cualitativa del análisis se observa la presencia del principal componente que son estructuras de alquenos, alcanos lineales y menor presencia de anillos aromáticos, lo cual queda corroborado por la interpretación obtenida por la metodología desarrollada.

La metodología desarrollada presenta una desventaja muy importante, la cuál es la naturaleza cualitativa de sus resultados; Sin embargo, la propuesta para la mejora de la metodología en su aplicación a campo es generar curvas de calibración únicas para cada pozo de producción. De manera general, en este trabajo se han resaltado las bandas más representativas para el análisis de espectroscopía infrarroja de un crudo, por lo que se tienen detectados intervalos de interés para el desarrollo de los estándares. Tal metodología tendría que estar apoyada con otras metodologías para la corroboración de resultados, su calibración inicial y una calibración periódica. Se propone que una serie de muestras iniciales del pozo sean analizadas por metodologías cuantitativas, tales como cromatografía de gases o el mismo análisis SARA, las cuales servirán para obtener la composición original del crudo producido por ese pozo en específico. Una vez obtenida la composición se generan una serie de muestras de composición conocida de los diferentes contaminantes que se pueden presentar: Sal, agua, líquidos de trabajo (ej. lodo de perforación, líquidos de Fracturamiento hidráulico, lodo de cementación, nitrógeno, etc.), los espectros obtenidos de cada una de las muestras de contaminación conocida se almacenan en la biblioteca para generar diferentes familias de curvas de calibración. Con las diferentes muestras de crudo que se produce se utilizan para alimentar el software de reconocimiento de patrón que posee el equipo Perkin Elmer FT – IR Spectrum Two®, de esa manera cualquier muestra que se salga del universo de calibración marcará un error y a través de los estándares generados se podrá analizar el porcentaje de cuál componente está causando el error comparándola con las diferentes curvas de calibración que se generaron y se tienen en biblioteca.



La evaluación para la posible aplicación de los criterios en campo se basa en las mismas características del equipo que lo hacen ser prácticamente autónomo: Es un equipo con soporte de aluminio por lo que es ligero; cuya fuente y láser tienen una vida útil de 10 años, no necesita mantenimiento la alineación de láser, pues es catalogada como perpetua, porque está diseñado para su auto calibración a través del poliuretano aislado dentro del equipo y la alineación automatizada; posee un desecante dentro de la carcasa hermética con una garantía de 3 años. En pocas palabras, es un equipo que requiere muy poco mantenimiento. Las desventajas del equipo son tres: La primera que se tiene es que es un equipo que tiene alrededor de un cuarto de accesorios en comparación con otros equipos pero para la finalidad del trabajo ni en la aplicación propuesta en campo no se necesitan accesorios, el rango de análisis es fijo lo cuál termina siendo una ventaja debido a que se tienen las bandas de interés determinadas por lo que no se corre el riesgo de desplazar el rango de análisis y que los espectros no concuerden; por último se presenta una menor sensibilidad que otros, tal problema se puede solucionar con una caracterización exhaustiva de las muestras a analizar, el correcto manejo de las muestras y una buena generación de curvas de calibración.



REFERENCIAS

- Abdel-Aal, H. K., Aggour, M. A., & Fahim, M. A. (2016). *Petroleum and Gas Field Processing* (Segunda ed.). Boca Raton, Florida, Estados Unidos de América: CRC Press. Recuperado el 15 de Diciembre de 2018
- Ashraf Ali, M., & Ali Nofa, W. (1994). Application of High Performance Liquid Chromatography for Hydrocarbon Group Type Analysis of Crude Oils. *Fuel Science and Technology International*, 21-33.
- ASTM D2007-11(2016). (2016). *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*. West Conshohocken: ASTM International. Obtenido de <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D2007>
- Barman, B. N. (Mayo de 1996). Hydrocarbon-Type Analysis of Base Oils and Other Heavy Distillates by Thin-Layer Chromatography with Flame-Ionization Detection and by the Clay-Gel Method. *Journal of Chromatographic Science*, 219-225.
- Cerruti, M. (2018). IR Spectroscopy. *Analytical and Characterization Techniques* (págs. 1-11). Montreal: Department of Mining and Materials Engineering McGill University.
- Cerruti, M. (2018). IR Spectroscopy part II. *Analytical and Characterization Techniques* (págs. 1-17). Montreal: Department of Mining and Materials Engineering McGill University.
- Domínguez, R. R. (2013). *Grados API y gravedad específica de los hidrocarburos combustibles líquidos*. Recuperado el 17 de Enero de 2019, de Ingeniería Energética General: http://www.energianow.com/Articulos/api_gravespecifica_correc.xtempdocx.pdf
- Eslava, S. B. (2017). *Tipos de Hibridación del Carbono, Grupos Funcionales y Reacciones de Adición en Química Orgánica*. Ciudad de México, México: Facultad de Ingeniería.
- Fan, T., Wang, J., & Buckley, J. S. (2002). Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. *Improved Oil Recovery Symposium* (pág. 7). Tulsa: Society of Petroleum Engineers. doi:SPE 75228
- Garaicochea Petrirena, F., Bernal Huicochea, C., & López Ortiz, O. (1991). *Transporte de Hidrocarburos por Ductos*. Ciudad de México, México: Instituto Mexicano del Petroleo .
- Harris, D. C. (1992). *Análisis Químico Cuantitativo* (Tercera ed.). (R. Palacios Martínez, Ed., & A. Quere, Trad.) China Lake, California, Estados Unidos de América: Grupo Editorial Iberoamérica.



- Hassel, C., & Bowman, E. M. (1998). Process Analytical Chemistry for Spectroscopists. En *Applied Spectroscopy* (págs. 18-29). Delaware: DuPont Central Research and Development.
- Hausdorff, H. (1977). Selective infrared detectors for chromatography. *Journal of Chromatography*, 131-146.
- Hernández, C. (2019). Tomo 2. Preparación de muestras. *Espectroscopía Infrarroja Curso Básico* (pág. 50). Ciudad de México: Soporte Técnico Especializado.
- Hernández, C. (2019). Tomo 3. Análisis Cualitativo. *Espectroscopía Infrarroja Curso Básico* (pág. 58). Ciudad de México: Soporte Analítico Especializado.
- Hernández Ambrosio, C. (30 de Abril de 2019). *Industrial Garay*. Obtenido de Soporte Técnico Analítico: <https://www.industrialgaray.com/file-share/14bb4782-517e-4a99-abbb-ad6a7eefd3f>
- Hernández, C. (2019). Tomo 1. Fundamentos. *Espectroscopía Infrarroja Curso Básico* (pág. 32). Ciudad de México: Soporte Analítico Especializado.
- Hernández, C. (2019). Tomo 4. Cuantitativo. *Espectroscopía Infrarroja Curso Básico* (pág. 24). Ciudad de México: Soporte Analítico Especializado.
- Hernández, C. (2019). Tomo 6. Aplicaciones en Petroquímica. *Espectroscopía Infrarroja Curso Avanzado* (pág. 48). Ciudad de México: Soporte Analítico Especializado.
- Hollas, J. (1992). *Modern Spectroscopy* (Segunda ed.). Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons.
- Holonyak. (1962). Coherent Visible Light Emission from Ga(As_{1-x}P_x) Junctions. *Applied Physics Letters*.
- Keller, R., Mermet, J. M., Otto, M., & Widmer, H. (1998). *Analytical Chemistry*. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Kosacki, I., & Srinivasan, S. (2017). Application of Raman Spectroscopy for Hydrocarbon Characterization. *Paper No. 9145* (pág. 14). Houston: NACE International.
- León, G. A., Alamilla, C. N., & García, H. F. (Julio de 2013). Clasificación de los yacimientos en México: Un nuevo enfoque. Ciudad de México, México.
- Leontaritis, K., & Mansoori, G. (1989). Fast crude-oil heavy-component characterization using combination of ASTM, HPLC and GPC methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2, 1-12.



- Macho Aparicio, S. (2002). Metodologías Analíticas Basadas en Espectroscopía de Infrarrojo y Calibración Multivariante. Aplicación a la Industria Petroquímica. 222. Tarragona, España: Universitat Rovira I Virgili.
- Macho, S., Boqué, R., Larrechi, M., & Rius, F. (1999). Multivariate determination of several compositional parameters related to the content of hydrocarbon in naphtha by MIR spectroscopy. *The Analyst*, 1827-1931.
- Maldonado Cruz, E. (2016). Propiedades de los Fluidos Petroleros. *Propiedades de los Fluidos Petroleros* (pág. 106). Ciudad de México: Facultad de Ingeniería.
- McCain, W. D. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids* (Segunda ed.). Tulsa, Oklahoma, Estados Unidos de América: PennWell Books.
- Moore, R. J., Gordon, R. J., & Eiffert, R. C. (1959). Analytical Applications of Near-Infrared Spectroscopy. *Section V-Paper2* (pág. 8). California: Shell Oil.
- Osborne, B. G., Fearn, T., & Hindle, P. H. (1993). *Practical NIR Spectroscopy with applications in food and beverage analysis* (Segunda ed.). Harlow, Inglaterra: Longman Scientific & Technical.
- PEMEX. (30 de Abril de 2019). *Petróleos Mexicanos*. Obtenido de Crudo Olmeca: <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Paginas/petroleo/crudo-olmeca.aspx>
- Rubinson, K. A., & Rubinson, J. A. (2001). *Análisis Instrumental*. (C. Isabel, Ed., & L. Larrauri Ros, Trad.) Madrid, España: Pearson Education.
- Schwedt, G. (1997). *The Essential Guide to Analytical Chemistry*. Chichester, Inglaterra: John Wiley & Sons.
- Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Sexta ed.). Nueva York, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta ed.). (M. d. Martín Gómez, B. López Ruiz, M. A. Martín Carmona, G. Garcedo Güémez, & A. I. Olives Barba, Trads.) Aravaca, Madrid, España: McGraw-Hill/Interamericana de España.
- Stuart, B. (s.f.). Infrared Spectroscopy. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (págs. 1-20). Sydney: John Wiley & Sons.
- Suatoni, J., & Swab, R. (Agosto de 1975). Rapid Hydrocarbon Group-Type Analysis by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 13, 361-366.

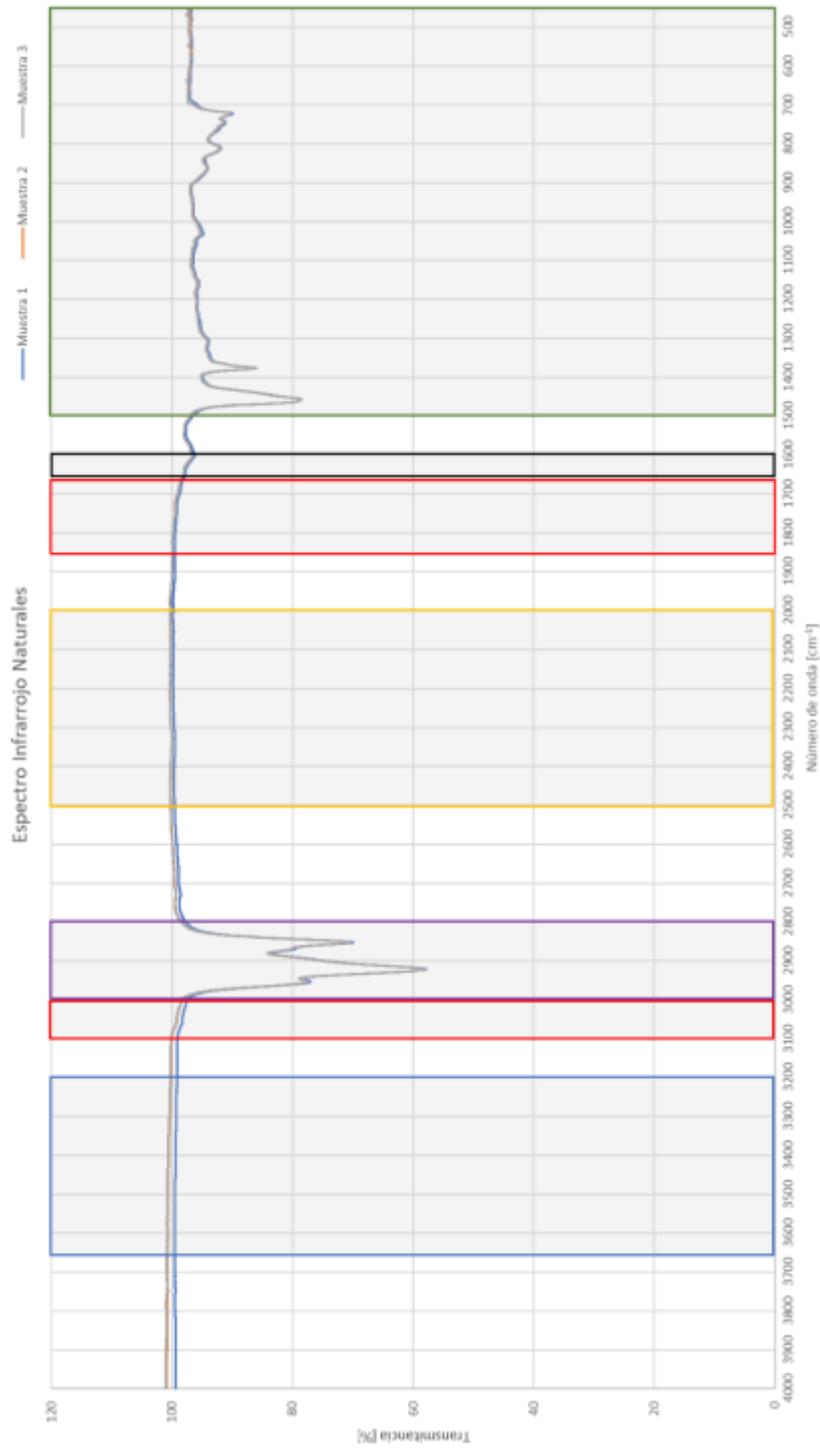


Wang, S., Guo, G., Yan, Z., Lu, G., Wang, Q., & Li, F. (2009). The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 368-374.

Wang, Z., & Fingas, M. (1997). Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spilled-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 51-78.



ANEXO





Espectros Infrarrojo Normalizados

— Muestra 1 — Muestra 2 — Muestra 3

