UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

METODOS PARA CARACTERIZAR FRACCIONES SOLIDAS DEL PETROLEO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

ADALID HERNANDEZ JIMENEZ

DIRECTOR

M. en C. ANA COSULTCHI MARCU

MÉXICO, D.F. MARZO DE 2001

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/505/01

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNA: HERNANDEZ JIMENEZ ADALID
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	**M. en C. A. Lourdes Castillo Granada**
Vocal:	**M. en C. Ana Cosultchi Marcu**
Secretario:	**I.Q. Salvador Gallegos Ramales**
Suplente:	**I.Q. Luz Elena Flores Bustamante**
Suplente:	**I.Q. Juan Zito Reyes Arce**

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 22 de Enero del 2001.

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

AEMG/isa*

DEDICATORIA

Se que a mis padres les debo todo lo que soy, pero también se Adriana, que si nunca te hubieras cruzado en mi camino esto tal vez no fuera realidad.

Por ello con una inmensa gratitud y admiración para ti.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme a dos personas maravillosas como padres, que con su apoyo y esfuerzo hoy hacen realidad un sueño.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la FES "Zaragoza" y a todos mis maestros que con su entrega y dedicación forjan el futuro de la juventud mexiquense.

Al Instituto Mexicano del Petróleo y al personal que ahí labora en especial a Soledad, Cristina, Oscar, Guillermo y el Dr. Saddott por brindarme la oportunidad y apoyo para la realización de está tesis.

A mi Directora de Tesis M. en C.. Ana Cosultchi Marcu por su asesoría, consejos y paciencia que siempre tuvo cuando yo me sentía pérdida.

A la M. en C. Lourdes Castillo Granada por su ayuda incondicional para elaborar este trabajo.

A mis hermanos por brindarme su apoyo siempre que lo necesite.

A la Familia Morales Aguilar por brindarme su apoyo, cariño y comprensión en los momentos que más lo necesitaba.

A todos mis amigos y compañeros de la escuela, en especial a Lorena, Arcelia, Guadalupe, Angelica, Israel, Ismael, Daniel y Victor.

A ti, por brindarme tu amistad incondicional en todo momento.

CONTENIDO

Resumen..... 4

Introducción..... 5

Objetivos..... 7

Capitulo I Origen, Composición y Propiedades del Petróleo

1.1 Origen del petróleo..... 8
1.1.1 Hipótesis de origen inorgánico..... 9
1.1.2 Hipótesis de origen orgánico..... 10
1.2 Génesis del petróleo..... 11
1.2.1 Diagénesis..... 12
1.2.2 Catagénesis..... 12
1.2.3 Metagénesis..... 13
1.3 Tipos de Kerogeno..... 13
1.3.1 Kerogeno tipo I..... 14
1.3.2 Kerogeno tipo II..... 14
1.3.3 Kerogeno tipo III..... 14
1.4 Clasificación del petróleo crudo..... 15
1.4.1 Métodos de clasificación química basados en criterios cualitativos..... 15
1.4.2 Métodos de clasificación química basados en criterios cuantitativos..... 16
1.4.3 Descripción de las clases de petróleo de acuerdo al método carpático..... 19
1.5 Composición química del petróleo..... 22
1.5.1 Compuestos hidrocarburados del petróleo..... 23
1.5.2 Compuestos no hidrocarburados del petróleo..... 27
1.6 Propiedades químicas de los hidrocarburos..... 29
1.6.1 Parafinas..... 29
1.6.2 Olefinas..... 29
1.6.3 Diolefinas..... 30
1.6.4 Parafinas cíclicas o nafténicas..... 30
1.6.5 Aromáticos..... 30
1.7 Propiedades físicas del petróleo..... 30

1.7.1 Densidad, °API..... 30
1.7.2 Punto de fluidez..... 31
1.7.3 Factor de caracterización..... 31
1.7.4 Intervalo de destilación..... 32
1.7.5 Residuo de carbón..... 32
1.7.6 Contenido en sales..... 32
1.7.7 Contenido en azufre..... 32
1.7.8 Contenido en nitrógeno..... 33
1.7.9 Contenido en metales..... 33
1.8 Clasificación del petróleo desde el punto de vista termodinámico..... 33
1.8.1 Aceite negro..... 34
1.8.2 Aceite volátil..... 35
1.8.3 Gases retrógrados..... 36
1.8.4 Gases húmedos..... 37
1.8.5 Gases secos..... 38
1.9 Usos del petróleo..... 39

Capítulo II Química de los Asfaltenos

2.1 Asfaltenos..... 42
2.1.1 Antecedentes históricos..... 42
2.2 Química de los asfaltenos..... 43
2.3 Estructura de los asfaltenos..... 43
2.3.1 Métodos físicos empleados para la determinación de la estructura de los asfaltenos..... 44
2.3.2 Determinación del peso molecular de los asfaltenos..... 46
2.3.3 Métodos químicos utilizados para la determinación de la estructura de los asfaltenos..... 49
2.3.4 Modelo molecular de los asfaltenos..... 49
2.3.5 Modelo coloidal de los asfaltenos..... 51
2.4 Composición elemental de los asfaltenos..... 52
2.5 Métodos empleados en el control de deposición de los asfaltenos..... 53

Capítulo III Técnicas Analíticas Utilizadas en la Caracterización de Asfaltenos

3.1 Cromatografía de líquidos..... 57
3.2 Espectrofotometría en el infrarrojo..... 58
3.3 Espectroscopia de absorción atómica..... 61
3.4 Difracción de rayos X..... 63
3.5 Espectroscopia de ultravioleta..... 65
3.6 Espectrometría de resonancia magnética nuclear..... 68
3.7 Espectrometría de masas..... 69
3.8 Métodos para la determinación del peso molecular de los asfaltenos..... 70

3.8.1 Reseña histórica..... 70
3.8.2 Presión osmótica..... 73
3.8.3 Presión de vapor osmométrica..... 74
3.8.4 Centrifugación..... 75
3.8.5 Ebulloscopia y crioscopia..... 75

Capitulo IV Desarrollo Experimental

4.1 Preparación de las muestras..... 79
4.1.1 Diagrama de flujo de preparación de muestras de asfaltenos..... 80
4.2 Análisis elemental..... 81
4.3 Peso molecular por presión de vapor osmótica..... 81
4.4 Espectroscopia de absorción atómica..... 81
4.5 Cromatografía de líquidos..... 81
4.6 Espectroscopia de infrarrojo..... 82
4.7 Difracción de rayos X..... 82

Capitulo V Resultados

Resultados..... 84

Capitulo VI Análisis de resultados

Análisis de resultados..... 95

Conclusiones..... 102

Bibliografía..... 105

Anexos

Anexo A..... 110
Anexo B..... 117
Anexo C..... 119
Anexo D..... 120
Anexo E..... 121

RESUMEN

Hoy en día se extraen crudos con un mayor contenido de compuestos de alto peso molecular debido a la gran demanda que existe. La necesidad de procesar adecuadamente este tipo de crudos es cada vez mayor, por lo que es importante contar con una caracterización más detallada de su fracción pesada. Para este estudio se seleccionaron 4 aceites provenientes de la zona sureste de México, dos de origen marino y dos de origen terrestre-lacustre, la fracción de asfalteno se separo de acuerdo a los métodos API-143 y ASTM D-207. El material que precipita del petróleo por la adición de un disolvente no polar como el n-C_5 se conoce como asfalteno, cuya consistencia es sólida y presentan baja solubilidad en solventes polares. Estos representan desde 2 hasta 10 % en peso del total de estos aceites, dependiendo de su origen. Así los aceites de origen marino presentan un mayor contenido de asfaltenos que los de origen terrestre-lacustre. Se aplicaron las siguientes técnicas: Presión de Vapor Osmométrica, Espectroscopia de Infrarrojo, Cromatografía de Líquidos, Difracción de rayos X, y Espectroscopía de Absorción Atómica para la caracterización de estos aceites y de cada uno de los asfaltenos.

El Peso molecular promedio determinado por presión de vapor osmométrica indica que se trata de moléculas pequeñas de 1000 hasta 3000 umas.

El análisis por cromatografía de líquidos de los asfaltenos indica que contienen mayormente compuestos polares (58 a 80 % en peso). Los compuestos restantes son mayormente aromáticos policondensados de 4 anillos y algunas parafinas lineales. La relación atómica H/C indica el grado de condensación de los compuestos orgánicos y en el caso de estas fracciones asfalténicas se encuentra en el intervalo descrito en la literatura (Speight, 1981). Los espectros de infrarrojo presentan bandas de vibración correspondientes a los grupos CH_2 y CH_3 lo que indica la presencia de hidrocarburos lineales. La banda de vibración a 1600 cm^{-1} y el grupo de bandas entre 900 y 700 cm^{-1} indican la existencia de aromáticos en todas las muestras. El grupo OH merece una especial atención por su participación en la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares como resultado de la precipitación de asfaltenos. La difracción de rayos X nos señala la amorficidad de estos compuestos sólidos, pero también se observaron señales de algunos minerales como NaCl y aluminosilicatos. Por absorción atómica se confirmó la presencia del silicio y aluminio en algunas de las muestras. Cabe señalar que las técnicas empleadas además de proporcionarnos información acerca de la composición orgánica e inorgánica, nos da una idea de la estructura de estas fracciones dentro del petróleo.

INTRODUCCION

La investigación básica del petróleo no es fácil, aunque hay una nueva rama de la física llamada fluidos complejos, el petróleo es un fluido ultracomplejo. Esto es debido a que es una mezcla de 10^5 hasta 10^6 moléculas diferentes sin una unidad molecular repetida. Además la mayoría de estas moléculas se encuentran en los residuos obtenidos por destilación al vacío del petróleo, esto es, pertenecen a la fracción pesada del petróleo. Los asfaltenos constituyen un alto porcentaje de esta fracción pesada.

Hasta hace algunos años no se les había dado gran importancia a los asfaltenos debido a que el crudo que se extraía y procesaba contenía en su mayor parte hidrocarburos ligeros, y el bajo porcentaje de asfaltenos que estos contenían no ocasionaba ningún problema en su procesamiento. Hoy en día a causa de la gran demanda de petróleo, se extraen y procesan crudos cada vez más pesados y con un mayor contenido de compuestos de alto peso molecular (asfaltenos).estos contribuyen a la generación de diversos durante la producción y procesamiento del crudo.

Así, el fenómeno de precipitación de los asfaltenos se manifiesta en menor o mayor grado en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento del petróleo, causa daños en algunos de los yacimientos debido al taponamiento de los poros de la roca, así como, de los equipos y accesorios de producción de la superficie. Esto ha ocasionado desembolsos importantes por trabajos de limpieza y reparación de pozos. También has sido la causa del envenenamiento y desactivación de catalizadores debido a la presencia de los metales pesados (Ni, V, Fe) que estos contienen lo que significa un gran incremento en los costos de producción y refinación del crudo.

Aunado a que los asfaltenos ejercen una fuerte influencia sobre las propiedades del aceite, por lo que es necesario contar con una caracterización más detallada de dicha fracción.

La complejidad de las interacciones que se dan entre las moléculas contenidas en el asfalteno y entre ellas y el medio por donde circulan son las incógnitas a encontrar. Así, su incompleta caracterización ha sido uno de los obstáculos en el desarrollo de las tecnologías para la conversión del fondo del barril en combustibles.

Muchas técnicas han sido utilizadas para la elucidación de la estructura de los asfaltenos, pero sin duda debido a su gran complejidad, esto ha sido difícil. La Espectroscopia de Infrarrojo es una técnica que ofrece información valiosa acerca del esqueleto de hidrocarburos y acerca de los grupos funcionales presentes. La cromatografía de líquidos de alta resolución es la técnica idónea para la separación rápida y cuantitativa de fracciones no volátiles. Mediante esta técnica

se pueden identificar cuantitativamente las fracciones de saturados, aromáticos y polares de las mezclas complejas de hidrocarburos.

Sin embargo, gran parte de los asfaltenos presenta una pobre solubilidad en los solventes que se emplean en la técnica de cromatografía de líquidos. Ello significa que parte de la composición de este material queda sin ser caracterizado. Para ello, la Difracción de rayos X y la espectroscopia de absorción atómica son un medio para la identificación de compuestos cristalinos, principalmente inorgánicos. La técnica de Difracción de rayos X proporciona además información acerca de la amorficidad de la molécula.

La espectroscopia de absorción atómica permite la identificación de mas de 60 elementos metálicos, entre ellos los metales pesados. El peso molecular es considerado como un parametro fundamental para efectos de modelar el fenómeno de precipitación de los asfaltenos, para su determinación se utilizo el método de Presión de Vapor Osmométrica, aunque esta técnica sólo nos da un peso molecular promedio, es considerado como una buena alternativa para tener una idea del intervalo en el que oscila el peso molecular de los asfaltenos.

OBJETIVOS

El objetivo de presente trabajo es la determinación de la composición orgánica e inorgánica de las fracciones sólidas del petróleo.

Para ello se seleccionarán las técnicas más adecuadas ya que este tipo de fracciones son sólidas y con baja solubilidad en los solventes polares más comunes.

Además se analizará la diferencia en la composición de estas fracciones debido a su origen geoquímico.

CAPITULO I

ORIGEN, COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL PETRÓLEO

El petróleo corresponde a un grupo de sustancias bituminosas, muy abundantes en la naturaleza que se encuentran en variadas formas y reciben diversas denominaciones, como, petróleo en bruto, aceite de piedra, nafta, asfalto, o bien se halla mezclado con materias minerales, como ocurre en las pizarras bituminosas.

Un aceite crudo es considerado como una mezcla compleja única, que surge naturalmente de la tierra en estado líquido y gaseoso. Consiste predominantemente de hidrocarburos líquidos, sólidos y gaseosos. Además contiene compuestos que aparte de carbono e hidrógeno tienen azufre, nitrógeno y oxigeno en sus moléculas *(Pemex 1988)*.

1.1 ORIGEN DEL PETRÓLEO

Proveniente del latín *petroleum* (petra-piedra y oleum aceite), la palabra petróleo significa aceite de piedra.

El origen del petróleo ha intrigado y desafiado por muchos años a Geólogos, Químicos, Físicos y Microbiólogos. Su complejidad química y los innumerables factores geológicos considerados para explicar el origen y su formación presentan un reto para los investigadores. Han sido propuestas muchas teorías para explicar el origen del petróleo, algunas son poco creibles otras no menos que fantásticas. Algunas teorías tocan el punto químico, pero ignoran los factores geológicos *(Nelson 1958)*.

Así, desde el punto de vista químico aparecen dos tipos de hipótesis, una de origen inorgánico y otra de origen orgánico.

1.1.1 Hipótesis de origen inorgánico

Teoría de Berthelot.

Esta teoría esta basada en la reducción del bióxido de carbono con hidrógeno, dando lugar a la formación del acetileno y otros hidrocarburos; suponiendo que varias reacciones de este tipo tuvieron lugar en el interior de la tierra, debido a las altas temperaturas y presiones se formaron hidrocarburos con peso molecular mayor al acetileno. Las dos reacciones base son:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$21H_2 + 7CO_2 \rightarrow CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 4H_2O$$

La teoría de Berthelot se basa en la reacción de síntesis directa de los elementos hidrógeno y carbón, cuando se pasa una corriente eléctrica entre dos electrodos de carbón en una atmósfera de hidrógeno se obtienen hidrocarburos de considerable peso molecular; esta reacción fue básica en el proceso de Bergius para la obtención de gasolinas sintéticas.

Teoría de Mendeleev

Esta teoría supone que la acción del agua y ácidos diluidos sobre carburos metálicos forman hidrocarburos. Además admite que en diferentes épocas geológicas pudieron haberse efectuado éste tipo de reacciones:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + CH \equiv CH$$

La hipótesis de Mendeleev se apoya en los trabajos de hidrogenación catalítica del acetileno, en los cuales se obtienen hidrocarburos semejantes a los del petróleo crudo.

Teoría de Sokolov

Sostiene que los hidrocarburos que se formaron en la atmósfera de la tierra, cuando ésta se hallaba en su estado incandescente, cayeron en forma de lluvia como hidrocarburos de bajo peso molecular que sometidos a presiones elevadas durante épocas geológicas pasaron a formar los hidrocarburos de mayor peso molecular.

Hipótesis de Fischer Tropsch

Esta hipótesis considera que el gas de agua (CO y H_2) en presencia de catalizadores metálicos de Fe y Co, formaron mezclas de hidrocarburos gaseosos y líquidos (desde 5 a 12 átomos de carbón), así como parafinas sólidas. Estos presentan una variación en su composición dependiendo de las condiciones ambientales. Se admite que en las capas interiores de la tierra se ha formado gas de síntesis enriquecido con óxido de carbono e hidrógeno, originado del carbón, a temperaturas entre 200 y 250 °C.

1. - $2(CO + H_2O) \rightarrow CO_2 + H_2O + CO + H_2$

2. - $CO + 2H_2 \rightarrow -(CH_2)- + H_2O$

3. - $H_2 + -(CH_2)n \rightarrow H-(CH_2)_n-H$

El proceso Fischer - Tropsch es la base para la obtención de gasolinas sintéticas.

Argumentos en contra de las teorías de origen inorgánico:

a. Geológico.- Desde éste punto de vista la formación de los yacimientos petrolíferos se encuentra en un 99.9 % en rocas sedimentarias y raras véces en rocas volcánicas y ésta gran excepción se debe a que los petróleos crudos sufren migraciones.

b. Presencia de I_2 y Br_2.- La presencia de I_2, Br_2 y agua salada en los yacimientos demuestra restos de las aguas marinas que acompañaron al petróleo crudo en su formación.

c. Presencia de S, O, N.- La presencia de S, O, N en el petróleo crudo en algunas moléculas orgánicas indica que no pudieron haberse formado mediante reacciones simples como las que supone la hipótesis inorgánica. El oxígeno se encuentra en compuestos semejantes a la fitosterina y colesterina (de origen animal y vegetal respectivamente).

d. Actividad óptica.- Es una propiedad específica de las sustancias orgánicas presentes en el reino animal y vegetal que consiste en la rotación de la luz polarizada y el petróleo crudo contiene moléculas con esta propiedad.

1.1.2 Hipótesis de origen orgánico

Estas hipótesis están basadas en las teorías de Lomonosov relacionadas con la transformación química de los restos animales y vegetales en carbón o petróleo según las condiciones ambientales.

Teoría de Engler – Hofer

Engler demostró que se pueden tener productos similares a los del petróleo crudo a partir de grasas vegetales y animales.

Durante la formación de rocas sedimentarias, se acumularon grandes cantidades de sustancias de naturaleza animal y vegetal formando almacenamientos. Posteriormente estas sustancias sufrieron transformaciones que llevaron a la formación de petróleo.

Estas transformaciones constituyen el proceso natural de bituminización que comprende dos partes:

1. Procesos bioquímicos de corta duración. Se caracterizan por la acción de bacterias anaerobias que produjeron la descomposición de los hidratos de carbono y sustancias proteicas, las cuales fueron eliminadas en forma de gases y sustancias solubles en agua.

2. Proceso bioquímico de larga duración. Las grasas, aceites, ceras y resinas, que no se transformaron en el proceso bioquímico de corta duración, sufren una serie de transformaciones químicas tales como: polimerización, condensación, ciclización, etc. debido al efecto de la presión, la temperatura, los catalizadores naturales, el agua salada y demás factores del proceso. Consecuentemente los resultados son análogos a los del craqueo térmico formando un producto bituminoso llamado proto-petróleo.

Esta teoría presenta una gran aceptación desde el punto de vista químico y geológico, pero una de las partes más discutidas es que nunca se han producido procesos tales como el craqueo de tipo tecnológico ya que a estas temperaturas se descompone la porfirina que se encuentra en el petróleo crudo. Se ha demostrado mediante consideraciones cinéticas que el efecto de la temperatura puede ser sustituido por el efecto de los factores geológicos y de los catalizadores naturales.

1.2 GÉNESIS DEL PETRÓLEO

La presencia de compuestos como: hidrocarburos nitrogenados y azufrados en el crudo de petróleo es una evidencia convincente de que éste se origina a partir de material biológico.

El primer compuesto formado por la degradación de algas, esporas, polen, tejidos vegetales y microorganismos marinos, es el kerogeno. El término kerogeno se refiere al material orgánico de las lutitas bituminosas insoluble en solventes alcalinos acuosos y en solventes orgánicos comunes. El kerogeno descubierto a principios del siglo es la forma más abundante de materia orgánica fósil, existe en forma dispersa en las rocas sedimentarias y es la fuente del petróleo y del gas.

La génesis del petróleo se presenta como consecuencia necesaria de la reorganización progresiva del kerogeno. Los tres estados principales de evolución del kerogeno son: diagénesis, catagénesis y metagénesis.

1.2.1 Diagénesis

Sedimentos, conteniendo grandes cantidades de agua, minerales, materia orgánica muerta y numerosos microorganismos vivos, son depositados en medios subacuáticos a poca profundidad. Esta mezcla se encuentra fuera de equilibrio y por lo tanto es inestable termodinámicamente. La diágenesis es el proceso a través del cual el sistema tiende a aproximarse al equilibrio bajo condiciones de poca profundidad más o menos a unos cientos de metros.

La diágenesis es considerada como la primera transformación del kerogeno, consiste de pequeños cambios donde los hidrocarburos resultantes son escasos y es marcada por una disminución de oxigeno debido a la ruptura progresiva de enlaces heteroatómicos, empezando con los grupos carboxilo y carbonilos como ácidos y cetonas y por el incremento del contenido de carbón con el incremento de la profundidad. La ruptura de estos enlaces, libera pequeñas unidades estructurales hechas de uno ó varios carbonos destinados a formar cadenas alifáticas. El hidrocarburo más importante formado durante la etapa de diágenesis es el metano y otros compuestos como CO_2, H_2O y algunos compuestos heteroatomicos de mayor peso molecular.

1.2.2 Catagénesis

La catagénesis es el segundo estado de degradación del kerogeno y se denota por una disminución del contenido de hidrógeno y la relación H/C, debido a la generación de hidrocarburos. El proceso de catagénesis sucede a varios kilómetros de profundidad, donde el incremento de presión y temperatura es considerable, ocasionando la degradación térmica del kerogeno para formar petróleo líquido y condensados acompañado de grandes cantidades de metano y gas.

La principal característica durante la catagénesis es una progresiva reducción de compuestos alifáticos y la aparición de compuestos aromáticos a consecuencia de la deshidrogenación de las cadenas alifáticas.

En la catagénesis varios enlaces pertenecientes al material original continúan rompiéndose. Los nuevos fragmentos generados libres de oxígeno enriquecen un poco más los hidrocarburos. La mayoría de los nuevos hidrocarburos generados son los de bajo a medio peso molecular. Esta es la zona principal de formación de petróleo, sin embargo, la generación de aceite es acompañada por la formación de cantidades significativas de gas a través de crakeo.

1.2.3 Metagénesis

Este proceso sucede a grandes profundidades donde la presión y la temperatura alcanzan valores demasiado altos y las rocas son expuestas a los efectos hidrotermicos. Es considerada como el estado de rearreglo estructural del kerogeno.

La metagénesis puede ser observada a grandes profundidades o en lugares con un gradiente geotérmico alto. La eliminación del hidrogeno ahora es lenta y el kerogeno restante usualmente consiste de dos átomos de carbono o más. En casos extremos el contenido de carbón puede llegar hasta el 91% en peso y la relación atómica H/C es pequeña. Los compuestos alifáticos y los grupos carboxilo tienen que desaparecer y los principales compuestos que quedan son de enlace C=C. Alguna generación de hidrocarburos principalmente metano del kerogeno; hidrocarburos líquidos previamente generados son también crakeados y convertidos a gas.

Durante la metagénesis el kerogeno sufre una reorganización estructural desarrollando un alto grado de orden. Sin embargo, en esta etapa no se producen cantidades significativas de hidrocarburos excepto algo de metano *(Tissot 1978)*.

1.3 TIPOS DE KEROGENO.

La estructura química del kerogeno varía con la mezcla original de microorganismos (naturaleza orgánica de la materia) y con las condiciones físicas, químicas y bioquímicas de deposición. La composición del kerogeno particularmente con respecto al H_2 (cadenas alifáticas) y al O_2 (grupos funcionales) determina el potencial genético de un sedimento. Por ejemplo la cantidad de hidrocarburos que puede ser generada durante la deposición depende de la composición de la materia orgánica original. Por esta razón el kerogeno se clasifica en tres tipos.

1.3.1 Kerogeno tipo I

Se refiere al kerogeno con una relación inicial H/C alta y una relación inicial de O/C baja. El kerogeno tipo I comprende material lípido y particularmente cadenas alifáticas. El contenido de núcleos poliaromáticos y enlaces heteroatómicos es bajo y hay pequeñas cantidades de oxígeno principalmente en esteres. Cuando es sometido a pirólisis a 550-600 °C este kerogeno produce compuestos volátiles y extraibles en mayor cantidad que otro tipo de kerogeno y además una gran cantidad de aceite.

La gran cantidad de material lípido resulta de la acumulación de algas y de la biodegradación severa del material orgánico durante la deposición. El primer origen incluye sedimentos ricos en orgánicos hechos mayormente de algas derivadas de lacustre. El segundo origen incluye diseminación del material orgánico el cual ha sido generado por microorganismos y el kerogeno es derivado mayormente de biomas y de otros lípidos microbiales. Esta situación parece ocurrir particularmente en medios lacustres.

1.3.2 Kerogeno tipo II

En este tipo de kerogeno hay una relación alta de H/C y baja en O/C relativamente. Este tipo de kerogeno comprende abundantes cadenas alifáticas de moderada longitud y anillos nafténicos. El sulfuro se presenta en cantidades sustanciales localizado en heterociclicos y probablemente también como sulfitos.

Este kerogeno es usualmente relacionado a sedimentos marinos donde la materia orgánica marina autóctona derivada de una mezcla de fitoplacton, zooplacton y microorganismos, ha sido depositada en un medio reducido con alto contenido de sulfuro.

En pirólisis el rendimiento es más bajo que en el tipo I pero este provee aceites comerciales ligeros que contienen mucho más aromáticos y nafténicos.

1.3.3 Kerogeno tipo III

Contiene mayormente poliaromáticos condensados y grupos funcionales oxigenados con cadenas alifáticas menores. La relación H/C es baja y el aceite potencial es moderado aunque este kerogeno puede generar abundante cantidad de gas. La relación O/C es comparativamente más alta que en otros tipos de kerogeno. El material orgánico es mayormente derivado de grandes plantas terrestres *(Tiratsso 1951)*.

1.4 CLASIFICACION DEL PETROLEO CRUDO

Dada la variedad de crudos que existen, ha surgido la necesidad de clasificarlos. Su composición depende de la naturaleza química, número de componentes y proporción en que estos se encuentren. La variación tan grande de estos factores determina el carácter predominante de los diferentes tipos de petróleo crudo.

Así tenemos que hay petróleo crudo donde predominan los hidrocarburos parafínicos; otros caracterizados por el porcentaje elevado de hidrocarburos cíclicos que pueden ser nafténicos y aromáticos. Existe petróleo crudo con alto contenido de asfalto; y además hay campos petrolíferos que producen petróleo crudo con alto contenido de azufre.

La proporción predominante de los caracteres mencionados así como los diferentes factores de la composición química unidos a la zona petrolífera y formación geológica, hacen que exista un número considerable de tipos de petróleo.

La clasificación del petróleo se puede hacer desde dos puntos de vista: tecnológico y químico.

Los métodos de clasificación tecnológica, que parten de las consideraciones de producción y de su utilización inmediata, están íntimamente ligados al grado de desarrollo tecnológico y del procesamiento para el beneficio inmediato. La validez de estos métodos esta limitada por el tiempo y cambia con relación a la tecnología utilizada, la oferta y la demanda.

1.4.1 Métodos de clasificación química basados en criterios cualitativos

La clasificación química, persigue el aprovechamiento óptimo de cada una de las fracciones que forman parte del petróleo crudo, tomando como base la naturaleza química de éstas.

Las primeras clasificaciones del petróleo se basaron en métodos cualitativos relacionados con una o dos propiedades químicas consideradas características del petróleo. Al principio se consideraron dos tipos de petróleo crudo: uno de carácter asfáltico y otro de carácter parafínico. Con el tiempo se ha observado que la mayoría de los tipos de petróleo crudo representaba una mezcla de estos dos tipos extremos. Además los compuestos parafínicos y asfálticos son componentes cuantitativamente no representativos para muchos tipos de petróleo crudo.

Posteriormente se propusieron clasificaciones basadas en la composición de fracciones representativas. Así, la clasificación propuesta por Smith considera la

densidad de 2 fracciones: la del petróleo diáfano de 250°C a 275°C (760 mm Hg) y la del aceite de 275 a 330 °C (40 mm Hg).

Considerando el valor de la densidad, cada fracción puede tener carácter parafínico, nafténico, parafínico intermediario, intermediario nafténico, etc.

En 1929 Sachanen y Virobiantz hacen una clasificación basada en la composición química de la fracción 250-300 °C, refiriéndose al contenido de parafinas y compuestos asfálticos, y proponen los siguientes tipos de petróleos crudos: parafínicos, parafin-nafténicos, nafténicos, parafin-naften-aromáticos y naften-aromáticos.

Pero conforme se ha avanzado en el estudio del petróleo crudo, se ha visto que no era conveniente caracterizar un tipo de petróleo crudo en base a una sola fracción. Ya que la naturaleza de esta fracción no corresponde siempre a la composición del resto de crudo. Progresivamente, se ha pasado de los criterios cualitativos de clasificación de los petróleos crudos a criterios cuantitativos.

1.4.2 Métodos de clasificación química basados en criterios cuantitativos

Actualmente debido al progreso tecnológico y científico el conocimiento de la composición del petróleo crudo, ha permitido pasar de los criterios cualitativos a los criterios cuantitativos. Los métodos de clasificación cuantitativa son los siguientes:

El método Sachanen.- Clasifica al petróleo crudo considerando tanto sus fracciones como su residuo y tiene como base dos criterios de clasificación:

- Análisis de grupos estructurales.
- Proporción de clases de hidrocarburos y contenido de compuestos asfálticos.

Los grupos de clasificación son:

1. Parafínicos: con un contenido mayor o igual al 70 % parafinas.

2. Nafténicos: con un contenido de hidrocarburos nafténicos igual o mayor al 70 % nafténicos.

3. Aromáticos: con un contenido mayor o igual al 50 % aromáticos

4. Asfálticos: con un contenido mayor o igual al 60 % asfaltos más resinas.

5. Parafin-Nafténicos: con hidrocarburos parafínicos 60 - 70 %, ciclos nafténicos mayor o igual al 20 %.

6. Parafin-Naften-Aromáticos: con un por ciento de hidrocarburos parafin-naften-aromático proporcional.

7. Naften-Aromáticos: con un por ciento de hidrocarburos aromáticos igual o mayor al 30 %, e hidrocarburos nafténicos de 60 - 70 %.

8. Naften-Aromato-Asfálticos: hidrocarburos aromáticos, nafténicos y asfálticos con un contenido igual o mayor al 25.5 %.

9. Aromato-Asfálticos: contenido mayor o igual al 35 %.

El principal inconveniente de esta clasificación es que no posee un criterio único. Unos petróleos crudos son clasificados con base a grupos estructurales y otros con base a la proporción de clases de hidrocarburos, por lo que se concluye que este tipo de clasificación nos lleva a una caracterización contradictoria e imprecisa como es la clasificación nafténico, parafin-nafténica y parafin-naften-aromática.

Se ha notado que existen petróleos nafténicos en los cuales los componentes aromáticos son más abundantes por lo que estos crudos no tienen un lugar correspondiente en dicha clasificación.

El método carpático.- Trata de desarrollar el criterio de clasificación química del petróleo crudo para llegar a un esquema unitario más preciso que el método anterior. En este método los petróleos crudos están clasificados y caracterizados con base en dos criterios:

I. *El criterio de clase ó índice estructural:* nos indica la cantidad total de hidrocarburos contenidos en el petróleo crudo. Los tipos de petróleo crudo clasificados por índice estructural están determinados por los por cientos de carbón parafínico, carbón nafténico y carbón aromático totales, que representan una media ponderable de la siguiente relación:

$$\% C^t_p = \Sigma \% (C^f_p). R_f / 100)$$

Donde:

$\% C^t_p$ - Por ciento de carbón parafínico total.

R_f - Rendimiento de la fracción respectiva ante el total de Hidrocarburos contenidos en el petróleo crudo.

C^f_p – Por ciento de carbón parafínico en cada fracción (en modo análogo, se calcula el $\% C^t_N$ y el $\% C^t_A$).

Este método de índice estructural fue utilizado para la agrupación de hidrocarburos en siete clases:

1. Los parafínicos están representados por el % C^t_p que es mayor a las demás clases de hidrocarburos (% $C_p^t \geq 70$ %)

2. Los parafin-nafténicos se determinan por el % C^t_p y el % C^t_N que suman el total predominante de la clase, ($C^t_p \geq 50$ %; ($C_p^t + C_N^t$) ≥ 90 %)

3. Los parafin-aromáticos están determinados por el % C^t_p y el % C^t_A que dan la característica de la clase, ($C^t_p \geq 50$ %; ($C^t_p + C^t_A$) ≥ 90 %)

4. La clase de parafin-naften-aromáticos está representada por las tres clases de hidrocarburos que existen con la predominación de los parafin-nafténicos, ($C^t_p \geq 50$ %; $C^t_N > C^t_A$; $C^t_A > 10$ %)

5. La clase de los parafin-aromático-nafténico es representada también por las tres clases de hidrocarburos, predominando los parafin-aromáticos, ($C^t_p \geq 50$ %; $C^t_A > C^t_N$; $C^t_N > 10$ %)

6. La clase Aromático-Nafténico, ($C^t_p < 50$ % y $C^t_A > C^t_N$) y Naften-Aromático,($C^t_p < 50$ % y $C^t_A > C^t_N$) contiene % C^t_A + C^t_N = % 60 predominando el % C^t_A en la clase de Aromático-Nafténico y el % C^t_N en la clase de Naften-Aromáticos.

II. *Criterios de grupo o índice de calidad:* nos indica las propiedades químicas importantes en la práctica. El índice de calidad que define los grupos, está basado en el por ciento de parafinas, por ciento de resinas y asfalto, por ciento de sulfuros y por ciento de destilado hasta 220°C en la destilación primaria. De este punto de vista se distingue petróleo:

a. Parafinoso y no parafinoso.

b. Poco resinosos y asfaltosos.

c. Sulfurosos y no sulfurosos.

d. Ligeros y pesados.

Tomando en consideración los 3 primeros incisos, tenemos:

1. Parafinoso, poco resinoso y sulfuroso.

2. Parafinoso, poco resinoso y no sulfuroso.

3. Parafinoso, resinoso y sulfuroso.

4. Parafinoso, resinoso y no sulfuroso.

5. Parafinoso, asfáltico y sulfuroso.

6. Parafinoso, asfáltico y no sulfuroso.

7. No parafinoso, resinoso y sulfuroso.

8. No parafinoso, resinoso y no sulfuroso.

9. No parafinoso, asfáltico y sulfuroso.

10. No parafinoso, asfáltico y no sulfuroso.

1.4.3 Descripción de las clases de petróleo crudo de acuerdo con el método carpático

Clase uno o crudo parafínico

En este tipo de petróleos el por ciento de parafinas es mayor al 70 %. El petróleo crudo parafínico es poco frecuente encontrándose principalmente en Pensilvania, y es como:

a. Parafinoso.

b. Poco resinoso.

c. No sulfuroso.

El contenido de resinas más asfáltenos, de esta clase de aceites es menor al 10% siendo el carácter parafínico predominante en todas las fracciones del crudo, el contenido de aromáticos comprende mayormente compuesto monoaromáticos y diaromáticos y su contenido de azufre es completamente bajo. Las gasolinas tienen grandes proporciones de parafinas que nos llevan a una cifra octánica mayor de 60. Las fracciones diesel y gasóleo destilados, contienen grandes cantidades de cera, algunas veces mayor de 15 % dándonos un punto de congelación elevado. Los aceites refinados y desparafinados, están constituidos en gran parte de nafténicos e hidrocarburos mono y biciclicos con cadenas laterales que son componentes favorables para el índice de viscosidad.

Estos aceites tienen una densidad entre 0.8 y 0.83, su gravedad especifica se encuentra generalmente por debajo de 0.85. La viscosidad de estos compuestos generalmente es baja, excepto cuando los alcanos de alto peso molecular son abundantes.

Clase dos o parafin-nafténicos

El % C_N^t esta comprendido entre 20 y 40 %, el contenido de resinas más asfáltenos es normalmente del 5 al 15 %, un contenido de azufre de 0 al 1 %, y en cuanto a su contenido de aromáticos regularmente se encuentra entre el 25 y 40 %. Este tipo de crudo es uno de los más frecuentes y se encuentra en el Mar Caspio, en USA, y algunas partes de Rumania y Bulgaria. Esta clase de crudo tiene una variación con lo que respecta al índice de calidad y se conocen 4 principales grupos:

a. Parafinoso, poco resinoso y sulfuroso.

b. Parafinoso, resinoso y no sulfuroso.

c. No parafinoso, poco resinoso y no sulfuroso.

d. No parafinoso, resinoso y no sulfuroso.

Entre estos grupos de crudo los más frecuentes son de carácter parafinoso y están íntimamente relacionadas con la primera clase de su parafinidad, así como por la utilidad de sus productos. La diferencia con respecto a la primera clase es uno por ciento más elevado de nafténicos y asfálticos.

La densidad y la viscosidad usualmente es más alta que en la clase parafínica, no obstante, es moderada. La clase de los nafténicos contiene menos del 20 % de isoalcanos.

Clase tres o parafin-aromáticos: son poco frecuentes

Clase cuatro parafin-naften-aromáticos

En este tipo de crudo el carácter aromático es importante ya que el % C_A^t es más pequeño que con relación al % C_N^t pero tiene una variación entre el 10 - 20 %. Los petróleos crudos de ésta clase se encuentran en el Golfo Pérsico, USA, Venezuela e Indonesia y presentan cuatro grupos:

a. Parafinoso poco resinoso y no sulfuroso.

b. Parafinoso, resinoso y no sulfuroso.

c. No parafinoso, poco resinoso y no sulfuroso.

d. No parafinoso, resinoso y no sulfuroso

El contenido en resinas en este tipo de petróleo crudo varía entre 2 y 15 % , y raras veces tiene un carácter sulfuroso.
Las gasolinas de éste tipo contienen una cifra octánica pequeña y en los aceites tienen un índice de viscosidad bajo. En esta clase de petróleos crudos los no Parafinosos son poco frecuentes.

Clase cinco o parafin-aromato-nafténico

Se diferencia del anterior por su mayor contenido de hidrocarburos aromáticos. Caracterizada por un contenido de azufre mayor al 1%, una cantidad de hidrocarburos aromáticos del 40 al 70 %, del 10 al 30% de resinas más asfáltenos ó algunas veces más.
El contenido de monoaromáticos y especialmente del tipo esteroide es relativamente bajo.

Clase seis aromático-nafténico

Se diferencia de la clasificación siete por la proporción de C_A^t y C_N^t. Los aromático-nafténico son principalmente derivados de los parafínicos ó parafin-nafténicos. El contenido de azufre en los aceites pesados es de 0.4 a 0.8 %.

Clase siete naften-aromáticos

El por ciento de C_P^t es menor al 50 %, en estos compuestos el contenido de azufre es mayor al 1 % llegando hasta un 9 % en casos extremos. El contenido de la mezcla de resinas más asfáltenos es muy alto generalmente del 30 al 60 %.

Estos tipos de petróleos crudos se encuentran en California, México y Venezuela. También se les conoce como petróleos crudos parafínicos o asfálticos y tienen los siguientes grupos:

a. No parafinoso, resinoso y sulfuroso

b. No parafinoso, resinoso y no sulfuroso

c. No parafinoso, asfaltoso y no sulfuroso

d. No parafinoso, asfaltoso y sulfuroso

Su carácter químico está dado por la presencia de hidrocarburos con estructuras cíclicas. Su naturaleza naften-aromática se encuentra en todas las fracciones, siendo sus gasolinas ricas en hidrocarburos nafténicos y aromáticos lo que les asegura un alto octanaje. Las fracciones de aceite tienen una densidad elevada, entre 0.9 y 0.95, y están constituidos por hidrocarburos aromáticos y policíclicos. Contienen proporciones variadas de resinas y no contienen ceras, debido a ello disminuye su índice de viscosidad *(Chavez 1978)*.

1.5 COMPOSICION QUIMICA DEL PETROLEO

Aunque la mayoría de los componentes en el petróleo crudo son hidrocarburos, compuestos constituido por carbón e hidrogeno, el petróleo crudo también contiene otros compuestos orgánicos con azufre, oxígeno, nitrógeno e impurezas como agua en la cual están disueltos minerales. Y Aunque solo dos elementos son presentados en su mayoría, el número de compuestos encontrados es muy grande; debido a que el átomo de carbono tiene la propiedad de combinarse él mismo y formar grandes cadenas, dando origen a las diferentes series de hidrocarburos.

Entre las series de hidrocarburos identificadas en el petróleo, están: C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8} y C_nH_n. Esta clasificación es mejor conocida como: las series parafínica, olefínica, diolefínica, cíclica, acetilénica nafténica y aromática respectivamente. La separación de los compuestos puros de esta mezcla es extremadamente debido a que las propiedades de los miembros consecutivos de una serie como es el punto de ebullición difieren uno de otro ligeramente. No obstante, de las numerosas series de hidrocarburos que existen en el petróleo solo algunas han sido estudiadas lo suficiente como para guiar el desarrollo industrial.
La composición elemental típica del petróleo en por ciento en peso es:

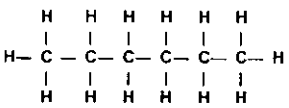
Carbón	(C)	83 - 87
Hidrógeno	(H)	11 - 14
Azufre	(S)	1
Oxígeno	(O)	0.8
Nitrógeno	(N)	0.2

La relación entre los átomos H/C es de aproximadamente 1.76

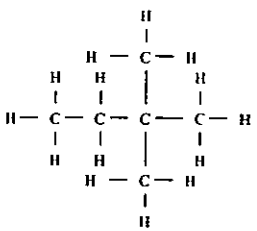
1.5.1 Compuestos Hidrocarburados del petróleo.

Serie parafínica (C_nH_{2n+2})

Es considerada como la más importante serie dentro del grupo de hidrocarburos saturados o parafínicos. Es también llamada serie de hidrocarburos saturados porque contienen todos los hidrógenos posibles. Está serie es caracterizada por su gran estabilidad y porque los átomos de carbón son arreglados en cadenas abiertas unidos por un solo enlace con otro carbono, esto es, una valencia de cada átomo de carbono es usada para formar el enlace químico entre los átomos adyacentes en la cadena. Los nombres de cada miembro de esta serie terminan en *ano*, es decir, metano, etano, propano etc. y pueden ser lineales o ramificados. Los miembros inferiores de esta serie se han identificado en la mayoría del petróleo crudo, al igual que los miembros superiores. La figura 1.1 muestra algunos compuestos representativos de esta serie.



a) n-hexano normal

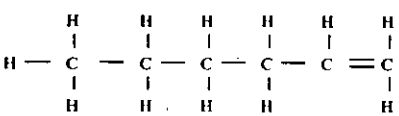


b) 2-2 Dimetilbutano C_6H_{14}

Figura 1.1 Estructuras representativas de la serie parafínica: a)Parafina lineal, b) Iso-parafina

Serie olefínica o etilénica (C_nH_{2n})

Esta serie es caracterizada por un doble enlace en la molécula, donde dos valencias de cada átomo de carbón son utilizadas para formar el doble enlace, sin embargo, la valencia del carbón sigue siendo 4. El nombre de estos hidrocarburos termina en *eno*, tales como, eteno (etileno), propeno, buteno, etc. Las olefinas de bajo punto de ebullición no están presentes probablemente en el petróleo crudo, pero se encuentran en los productos procedentes de cracking. La figura 1.2 muestra una estructura típica de esta serie.

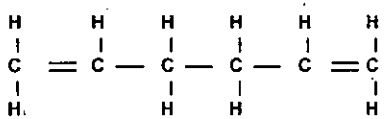


1-Hexeno normal. C_6H_{12}

Figura 1.2 Formula estructural de la serie olefínica.

Serie diolefínica (C_nH_{2n-2})

Es similar a la serie olefínica con la excepción de que contiene dos átomos menos de hidrógeno o bien existen dos dobles enlaces en cada molécula, lo que hacen que la serie sea químicamente muy activa. Las diolefinas y las gomas derivadas de ellas, se encuentran en la gasolina procedente del cracking sin tratar. La figura 1.3 muestra la estructura de un compuesto de la serie diolefínica.



1,5 hexadieno C_6H_{10}

Figura 1.3 Representación de la estructura de un compuesto de la serie diolefínica.

Serie cíclica (C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-8})

Las serie de los compuestos cíclicos no son bastante conocidas, sin embargo, la bibliografía indica que estas series predominan en los aceites de mayor punto de ebullición, como, aceites lubricantes y gasóleo.

Serie acetilénica (C_nH_{2n-2})

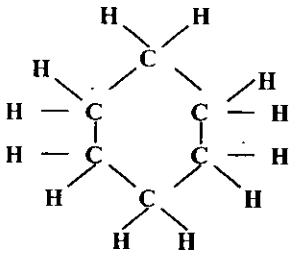
Los compuestos de esta serie tienen un triple enlace. El primer compuesto de esta serie es el comúnmente llamado acetileno. Aunque generalmente el nombre de estos compuestos termina en *ino*, lo que en lugar de acetileno seria etino. La fórmula de la serie acetilénica es la misma que para las diolefinas.

Las series olefínica, diolefínica, cíclica y del acetileno forman el grupo de los llamados compuestos insaturados, llamados así, por su capacidad para adicionar átomos de hidrógeno bajo condiciones adecuadas.

Serie nafténica (C_nH_{2n})

La serie nafténica tiene la misma formula que la serie olefínica, pero sus propiedades son diferentes. Los naftenos son compuestos ciclicos o en anillos. Antiguamente los naftenos eran llamados metilenos por ejemplo tetrametileno, pentametileno y hexametileno, los nombres que ahora se prefieren son ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano o sea que la conforman los alcanos cíclicos. Los naftenos son compuestos saturados y muy estables, también

llamados asfaltos base porque contienen un residuo de una mezcla compleja de asfalto. Estos compuestos han sido encontrados en casi todos los petróleos crudos. El ciclohexano es un compuesto perteneciente e esta serie fig. 1.4.

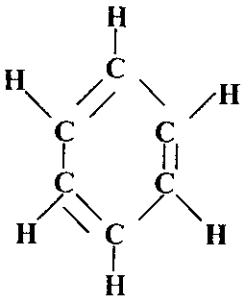


Ciclohexano, C_6H_{12}

Figura 1.4 Muestra de una estructura de la serie nafténica.

Serie aromática (C_nH_n)

La serie aromática frecuentemente llamada la serie del benceno. El hecho de que este anillo contenga tres enlaces dobles sugiere que esta serie debería ser demasiado activa, sin embargo, esto no es así y aunque ellos no son tan estables como las parafinas, tampoco son tan reactivos como las olefinas. Estos hidrocarburos son importantes pero generalmente ocupan un volumen menor al 10% del total de crudo de petróleo. De hecho el petróleo es uno de los más importantes orígenes de estos compuestos *(Emil 1979)*.



Benceno, C_6H_6

Figura 1.5 El benceno es la estructura más representativa en la serie aromática.

En función de la naturaleza parafínica o aromática del petróleo en tabla 1.1 se dan las características generales determinantes para el uso eficiente del petróleo.

Con respecto a la composición de los distintos tipos de petróleo, se pueden hacer las siguientes observaciones:
Los hidrocarburos y sus derivados contenidos en el petróleo crudo son muy numerosos, desde el metano hasta los asfáltenos (moléculas que contienen 1,000 o más átomos de carbón).

- Los hidrocarburos pertenecen a las siguientes clases: parafinas normales isoparafinas, naftenos ó aromáticos.

- Todos los tipos de petróleo contienen en gran medida las mismas clases de hidrocarburos.

- El cociente cuantitativo entre las clases de hidrocarburos, varía en limites muy amplios de un tipo de petróleo a otro, dependiendo del yacimiento.

- En cada clase, los hidrocarburos individuales se encuentran en proporciones que son del mismo orden de magnitud para distintos tipos de petróleo.

Tabla 1.1 Características generales determinantes del petróleo crudo

Características	Tipo del petróleo crudo	
	Parafínico	Asfáltico
Densidad	baja	Alta
Cifra octánica de la gasolina	Baja (-)	Alta (+)
Contenido en azufre de los productos destilados	Bajo (+)	Alto (-)
Cifra octánica del diesel	Alta (+)	Baja (-)
Punto de congelación del aceite	Alto (-)	Bajo (+)
Indice de viscosidad del aceite	Alto (+)	Bajo (-)

[El signo (+) indica ventaja y el signo (-) desventaja].

1.5.2 Compuestos no hidrocarburados del petróleo

Compuestos con oxigeno

Acidos orgánicos en el petróleo crudo. La mayor parte de los compuestos ácidos del petróleo crudo son conocidos como ácidos nafténicos, debido a que la mayoría de ellos tienen estructura cíclica y pueden considerarse derivados de los hidrocarburos nafténicos. No obstante también se encuentran ácidos aromáticos y acíclicos.

1. *Acidos nafténicos*: Son aquellos con estructura cíclica simplificada conteniendo un grupo carboxílico con función ácida. Los que se encuentran en las fracciones superiores no pueden destilarse ya que a altas temperaturas sufren descomposición térmica.

2. *Acidos con estructura acíclica*: son conocidos como ácidos grasos y su porciento en el petróleo crudo es reducido con respecto al de los nafténicos, lo que pone en dificultad tanto su identificación como su separación encontrándose la mayor parte de ellos en las gasolinas, Kerosinas y productos de crakeo en donde se ha identificado el ácido fórmico y sus homólogos con moléculas hasta con 20 átomos de carbono.

3. *Acidos aromáticos*: Estudios recientes han puesto en evidencia la presencia de ácidos aromáticos en el petróleo crudo. Su estructura es compleja, presentando tanto ciclos nafténicos como aromáticos y cadenas laterales en la misma molécula.

Fenoles. Estos productos son más frecuentes en los destilados obtenidos por crakeo, lo que hace pensar que su formación se debe principalmente a la descomposición térmica de resinas de alto peso molecular.

Compuestos de azufre

Todos los petróleos crudos contienen azufre en cantidad variable de acuerdo a su origen. Su importancia se debe a los problemas que produce tanto en el procesamiento del crudo como por los gases de escape de los motores de combustión. Los compuestos con azufre provienen del material orgánico inicial pero también resultan del proceso de contacto del petróleo crudo con compuestos inorgánicos conteniendo azufre en los yacimientos.

De los compuestos de azufre presentes en el petróleo crudo sólo se conocen los que destilan hasta 300°C. En las fracciones de más alto grado de destilación así

como, en el residuo se encuentran en moléculas resinosas y asfaltosas de composición molecular poco conocidas. Las formas en que se encuentran son:

a. *Azufre elemental:* Este tipo de azufre no se encuentra en el petróleo crudo ni en los productos destilados, cuando se llega a encontrar se cree que es debido a la oxidación del ácido sulfhídrico con él oxigeno del aire de acuerdo a la siguiente reacción:

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + S$$

o de la descomposición térmica de los mercaptanos.

$$R - SH \rightarrow R - H + S$$

Debido a estas reacciones el azufre elemental se encuentra en el fondo de los tanques de almacenamiento y en los equipos empleados en el proceso de crakeo.

b. *Acido sulfhídrico:* es un producto común de los gases de sonda y llega a representar a veces hasta el 10 % del volumen de estos gases. También resulta de los procesos de descomposición térmica de los mercaptanos.

c. *Mercaptanos.* Se encuentran en los gases de sonda y se producen en los procesos de crakeo y en la destilación primaria cuando la carga es un petróleo crudo sulfuroso.

d. *Sulfuros acíclicos.* Tienen la formula general *(R_1 - S - R_2):* En donde R_1 y R_2 son radicales acíclicos. Este tipo de compuestos son los que más abundan en el petróleo crudo.

e. *Sulfuros cíclicos.* Son poco frecuentes y han sido identificados en algunos petróleos crudos sulfurosos de Canadá, México, California e Irán.

f. *Disulfuros.* Se encuentran en los destilados a presión atmosférica y en los productos de crakeo principalmente en la kerosina.

Compuestos con nitrógeno

El nitrógeno del petróleo crudo proviene de las proteínas de los animales que en proceso de bituminización pasaron a formar compuestos más simples y estables.

Compuestos de naturaleza asfáltica

Además de los compuestos mencionados, el petróleo crudo y sus derivados contienen una gama de combinaciones de naturaleza compleja formada por grandes moléculas que contienen además del carbono e hidrogeno también oxigeno, azufre y nitrógeno. Este tipo de moléculas constituye a las resinas y los asfaltenos y a los compuestos asfálticos. Las resinas se distribuyen en todas las fracciones del petróleo, desde las Kerosinas hasta el residuo de la destilación primaria y su proporción en cada fracción crece a medida que aumenta su punto de ebullición. Los compuestos asfálticos aparecen en los residuos de la destilación primaria y secundaria, raras veces en los productos destilados; éstos solamente se detectan en estas fracciones como contaminantes por problemas de inundación en los platos de las torres de destilación por el mal manejo en los parámetros de presión y temperatura en el proceso.

1.6 PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS HIDROCARBUROS

1.6.1 Parafinas

Las parafinas son caracterizadas por su inercia química, ellas no reaccionan con ácido sulfúrico ó nítrico concentrado, sin embargo, cuando se prenden en presencia de aire u oxigeno, ellas se queman liberando grandes cantidades de energía, bajo condiciones apropiadas esta combustión es explosiva, sin embargo, la reacción con oxigeno ocurre a elevadas temperaturas. Además reaccionan lentamente con el cloro a la luz solar y en presencia de un catalizador con cloro y bromo. Las reacciones se efectúan generalmente por la sustitución de un hidrógeno por un grupo químico ó un elemento.

Los primeros miembros de esta serie son gases a condiciones estándar, los compuestos desde C_5H_{12} hasta $C_{17}H_{36}$ son líquidos y los de $C_{18}H_{38}$ en adelante son sólidos.

1.6.2 Olefinas

Los hidrocarburos de esta serie pueden unirse directamente con otros elementos, tales como cloro, bromo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, sin desplazar un átomo de hidrógeno. Estos hidrocarburos son extraídos del petróleo, disueltos en ácido sulfúrico. Bajo condiciones apropiadas ellos reaccionan con hidrógeno, rompiendo el doble enlace, formando el correspondiente parafínico.

1.6.3 Diolefinas

Las diolefinas tienden a polimerizarse ó combinarse con otras moléculas no saturadas, formando compuestos gomosos de alto peso molecular. Cuando se polimerizan, se extraen del petróleo con ácido sulfúrico.

1.6.4 Parafinas cíclicas o Naftenos

Casi todos los hidrocarburos presentes en los aceites lubricantes son saturados, pero algunos investigadores manifiestan que alrededor del 20% de un aceite lubricante es soluble en anhídrido sulfuroso. Indudablemente este 20% consta en gran parte de hidrocarburos no saturados.

Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos son muy similares a las parafinas. Son hidrocarburos muy estables y a diferencia de las olefinas no son tan solubles en ácido sulfúrico.

1.6.5 Aromáticos

Estos hidrocarburos son particularmente susceptibles a la oxidación con formación de ácidos orgánicos. Los compuestos aromáticos pueden formar productos tanto de adición como de substitución, dependiendo de las condiciones de reacción. Los hidrocarburos aromáticos son líquidos ó sólidos bajo condiciones estándar de temperatura y presión. Muchos de los miembros de esta serie son caracterizados por su fragancia; de ahí el nombre de compuestos aromáticos

1.7 PROPIEDADES FISICAS DEL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla muy compleja y excepto para los componentes de bajo punto de ebullición, el refinador no efectúa ningún intento de análisis para los componentes puros contenidos en el crudo de petróleo. Sobre el crudo se realizan pruebas analíticas relativamente sencillas y los resultados de las mismas se utilizan junto con correlaciones empíricas para la evaluación del crudo de petróleo como materia prima de la refinería en particular.

1.7.1 Densidad, °API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE)

El petróleo tiene una densidad de 0.8 - 0.9 g/cm^3, pero los límites para la densidad están comprendidos entre 0.7 g/cm^3 (Sumatra) y 1 g/cm^3 (Venezuela).

Normalmente la densidad de los aceites de petróleo se expresa en términos de densidad API mejor que en términos de peso específico; se relaciona con el peso específico de tal manera que un incremento de la densidad API corresponde a un descenso en el peso específico. Las unidades de densidad API son °API y pueden ser calculados a partir del peso específico mediante la siguiente ecuación:

$$°API = \frac{(141.5)}{peso.específico.} - 131.5$$

Ambos el peso específico y la densidad API se refieren al peso por unidad de volumen a 60 °F. El peso específico de los crudos de petróleo pueden variar desde menos de 10 °API a más de 50 °API.

1.7.2 Punto de fluidez

El punto de fluidez es un indicador aproximado de la parafinidad y aromaticidad relativa del crudo. El punto de fluidez más bajo corresponde a un mínimo contenido en parafinas y a un máximo contenido de aromáticos.

1.7.3 Factor de caracterización o índice de correlación

Existen varias correlaciones entre el rendimiento, la parafinidad y la aromaticidad del crudo de petróleo, pero las más ampliamente utilizados son el UOP o "factor de caracterización Watson" (Kw) y el "índice de correlación" del U.S. Bureau of Mines (siglas inglesas CI).

$$K_W = (T_B)^{1/3} / G$$

$$CI = (87\,552 / T_B) + 473.7G - 456.8$$

Donde

T_B = punto de ebullición medio, °R
G = peso específico a 60 °F

El factor de caracterización Watson está comprendido entre menos de 10 para compuestos altamente aromáticos hasta casi 15 para compuestos altamente parafínicos. Los crudos de petróleo presentan un intervalo más estrecho para K_W y varían de 10.5 para crudos altamente nafténicos hasta 12.9 para crudos de base parafínica.

Por otro lado el índice de correlación (CI), es útil en la evaluación de las fracciones individuales procedentes el crudo de petróleo. La escala del CI se basa en las parafinas de cadena final que poseen un valor de 0, y el benceno que posee un

valor de 100. Los valores de IC no son cuantitativos pero un valor más bajo de CI hace más alta la concentración de hidrocarburos parafínicos en la fracción, y cuanto mayor sea el valor del CI mayores son las concentraciones de naftenos y aromáticos

1.7.4 Intervalo de destilación

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

1.7.5 Residuo de carbón

El residuo de carbón se determina por destilación de un coque residual en ausencia de aire. El residuo de carbón se relaciona aproximadamente con el contenido asfáltico del crudo y con la fracción de aceite lubricante que puede recuperarse. En la mayoría de los casos cuanto menor es el contenido de carbón más valiosa es el crudo.

1.7.6 Contenido en sales

Si el contenido en sales del crudo, cuando se expresa como NaCl, es mayor que 10 lb/1 000 bl., generalmente es necesario desalar el crudo antes de su procesado. Si no se elimina la sal, pueden generarse problemas serios de corrosión.

1.7.7 Contenido en azufre

El contenido en azufre y la densidad API son las dos propiedades que tienen mayor influencia en el valor comercial del crudo de petróleo. El contenido en azufre se expresa como tanto por ciento en peso de azufre y varía desde menos de un 0.1 % hasta más de un 5%. Los crudos con un contenido mayor al 0.5 % de

azufre requieren generalmente un procesado más extenso, que los que poseen un contenido de azufre inferior.

1.7.8 Contenido de nitrógeno

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

1.7.9 Contenido en metales

El contenido en metales en el crudo de petróleo puede variar desde pequeñas partes por millón hasta más de 1 000 ppm y en contrapartida a sus concentraciones relativamente bajas, son de considerable importancia. Cantidades diminutas de algunos de estos metales (níquel, vanadio y cobre) pueden afectar seriamente las actividades de los catalizadores en los mantos procesadores y dar lugar al envenenamiento de los mismos y a productos de valor inferior. Las concentraciones de vanadio superiores a las 2 ppm en los combustóleos pueden dar lugar a corrosión seria en las partes mecánicas de los equipos de refino como son: los álabes de la turbina y al deterioro del recubrimiento de hornos refractarios *(James, 1986)*.

1.8 CLASIFICACIÓN DEL PETROLEO DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINAMICO

El tipo de fluido es el factor decisivo para seleccionar:

- El tipo y tamaño de equipo de explotación en la superficie.
- La técnica de predicción de reserva de aceite y gas.
- El plan de agotamiento.
- Selección del método para incrementar la recuperación
- El método de muestreo.
- La localización dentro del diagrama de fases, de las condiciones de presión y temperatura para la explotación

Los diferentes tipos de fluidos que se han identificado son:

- Aceite negro.
- Aceite volátil.
- Gas retrógrado.
- Gas húmedo.
- Gas seco.

Las propiedades que se determinan para conocer el tipo de fluido son:

- La relación gas-aceite inicial producida.
- La gravedad específica del líquido almacenado.
- El color del liquido almacenado.

La relación gas-aceite es el factor más importante en la determinación del tipo de fluido. El color solamente no es un buen indicador del tipo de fluido, sin embargo junto con la gravedad específica del líquido junto con el color son útiles en la confirmación del tipo de fluido indicada por la relación gas-aceite.

1.8.1 Aceite negro

El aceite negro consiste de una gran variedad de especies químicas incluyendo grandes moléculas, pesadas y no volátiles.

La relación gas-aceite de un aceite negro es de 2000 scf/STB, (STB de stock-tank barrel) ó menos. Esta relación se incrementa durante el tiempo de producción ya que la presión del depósito tiende a caer por debajo de la presión del punto de burbuja del aceite. La gravedad de este tipo de aceite es de alrededor de 45 °API. El aceite generalmente es muy obscuro indicando la presencia de hidrocarburos pesados; algunas veces el color es un poco verdoso o café.

El aceite negro observa un factor de volumen de 2.0 res bbl/STB o menos. El factor de volumen es definido como la cantidad de líquido a en barriles condiciones del depósito requeridos para llenar un tanque de almacenamiento de crudo en la superficie. El contenido de insolubles en heptano determinado en el laboratorio es superior al 20% mol, lo que indica una gran cantidad de hidrocarburos pesados en el aceite.

El diagrama de fases del aceite negro es mostrado en la figura 1.6. Las líneas dentro de la fase líquida representan un volumen de líquido constante, medido como el porciento total del volumen. Estas líneas son llamadas líneas a volumen constante ó línea de calidad, y son espaciadas uniformemente dentro de la sobrefase.

La línea 123 indica la, reducción de presión a temperatura constante, que ocurre en el yacimiento durante la producción. Cuando la presión del deposito cae en cualquier lugar de la línea 12, se dice que el aceite es insaturado. La palabra insaturado se usa en el sentido de que el aceite puede disolver más gas, si más gas estuviese presente. Si la presión del yacimiento esta en el punto 2 el aceite esta en el punto de burbuja y se dice que esta saturado y contienen tanto gas disuelto como puede retener.

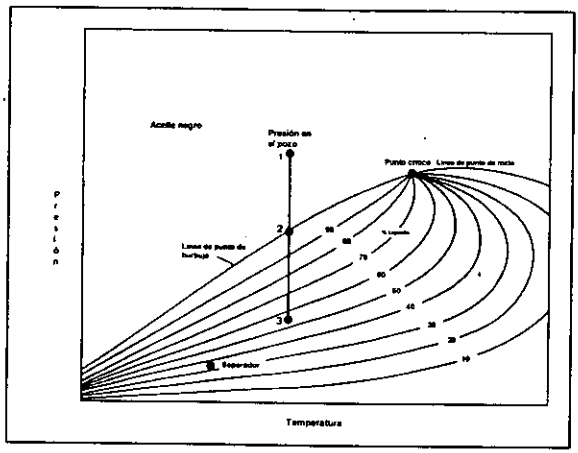


Figura 1.6 Diagrama de fases de un aceite negro.

1.8.2 Aceite volátil

El aceite volátil contiene relativamente poca cantidad de pesados y más intermediarios (definidos desde etano hasta hexano), que el aceite negro.

El aceite volátil es identificado con una relación inicial de gas-aceite producido de 2000 a 3300 scf/STB; la relación incrementa al igual que en aceite negro cuando la presión del depósito cae por debajo de la presión del punto de burbuja del aceite. La gravedad generalmente se encuentra entre el 40° API ó más y esta incrementa bajo las mismas condiciones que se incrementa la relación gas-aceite. El color de este tipo de aceite es café-anaranjado y algunas veces verde.
El diagrama de fase de un aceite volátil (figura 1.7) indica un comportamiento diferente al de un aceite negro. El intervalo de temperaturas cubierto por la sobrefase y la temperatura crítica es mucho más bajo que para un aceite negro, de hecho es muy cercano a la temperatura del pozo. Las líneas de la fase no son espaciadas uniformemente y siguen una dirección en forma ascendente hacia el punto de burbuja.

La linea vertical 123 muestra el camino tomado por el aceite durante el tiempo de producción a temperatura constante y a presión reducida. Una pequeña reducción

de presión por abajo del punto de burbuja (punto 2) causa la liberación de una gran cantidad de gas en el pozo.

Un aceite volátil en el pozo puede llegar a contener hasta un 50 % en volumen de gas a tan solo pocos cientos de psi por debajo de la presión del punto de burbuja. Además el por ciento en volumen de líquido que llega a las condiciones del separador es muy bajo. De aquí el nombre de aceite volátil.

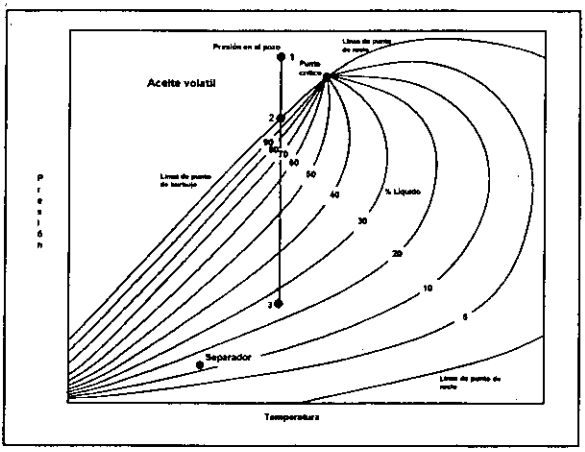


Figura 1.7 Diagrama de fases de un aceite volátil.

1.8.3 Gases retrógrados

En este caso el fluido que se encuentra en el depósito es totalmente gas, conforme se inicia la producción se produce una condensación retrógrada. De ahí que el nombre de gas retrógrado es correcto.

La relación gas-aceite para el gas retrógrado es muy alta, ésta se encuentra en un intervalo de 3,300 hasta 150 000 scf/STB, aunque cuando existe una relación gas-aceite con un valor mayor de 50 000 scf/STB la cantidad de líquido formado es muy pequeña; y el fluido del depósito puede ser tratado como un gas húmedo. Cuando se determina una relación gas-aceite entre 3300 y 5000 scf/STB se considera como un gas retrógrado muy rico, y una cantidad suficiente de líquido es condensada para llenar hasta un 35 % o más del volumen del pozo. El líquido formado del gás se le conoce como un líquido retrógrada y normalmente no puede ser producido de la manera convencional.

La gravedad del líquido almacenado esta entre 40 y 60°API e incrementa cuando la presión del depósito está por debajo de la presión del punto de rocío del gas. Este líquido presenta colores muy ligeros que pueden ser café, anaranjado, verdoso o blanco agua. El comportamiento retrógrado ocurre a condiciones del

depósito para gases con una composición de C_{7+} menor al 1%, la cual se considera despreciable.

El diagrama de fases de un gas retrógrado es todavía más pequeño que el de los aceites. (Figura 1.8). Su punto crítico está más hacia abajo y a la izquierda de la sobrefase. Esto es debido a que un gas retrógrado contiene menos hidrocarburos pesados que un aceite. El diagrama de fases de un gas retrógrado tiene una temperatura crítica menor a la del pozo. Inicialmente un gas retrógrado en el pozo es totalmente gas, y conforme la presión se reduce, se forma líquido libre del gas en el pozo; este líquido normalmente no fluye y no puede ser producido.

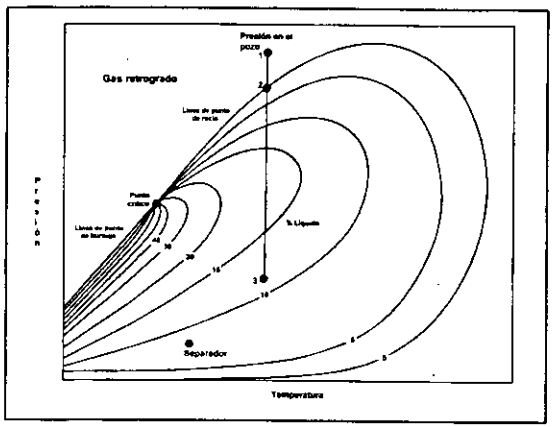


Figura 1.8 Diagrama de fases de un gas retrógrado.

1.8.4 Gases húmedos

El gas húmedo existe en el pozo debido a la reducción de presión por lo que dentro del pozo prácticamente no se forma líquido. Sin embargo, en las condiciones de presión y temperatura del separador se forman pequeñas trazas de líquido sobre su superficie.

Los gases húmedos verdaderamente tienen una alta relación gas-aceite, que permanece constante mientras exista gas húmedo dentro del depósito. No obstante para propósitos de explotación si la relación gas/aceite es mayor a 50 000 scf/STB se puede considerar como si fuera un gas húmedo.

El diagrama de fases de una mezcla de hidrocarburos conteniendo moléculas pequeñas cae por debajo de la temperatura de pozo (figura 1.9) por lo que se considera como un gas húmedo, esto es, dentro del pozo existe solo gas, aun reduciendo la presión al máximo. Sin embargo las condiciones del separador indican que algo de líquido se forma en la superficie.

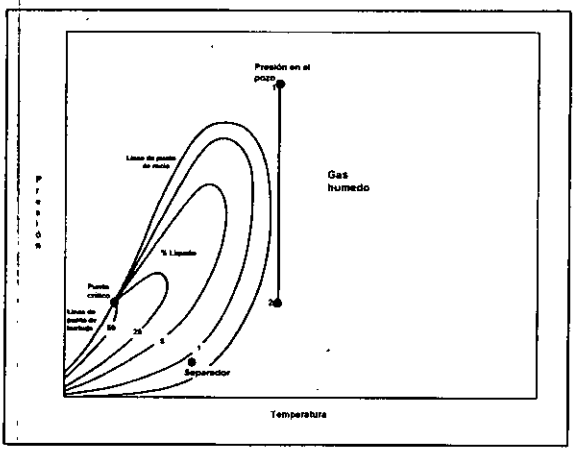


Figura 1.9 Diagrama de fases de un gas húmedo.

1.8.5 Gases secos.

El gas seco contiene principalmente metano y algunos otros hidrocarburos. La palabra seco indica que no contiene cantidad suficiente de moléculas pesadas para formar líquido.

La figura 1.10 muestra que la mezcla de hidrocarburos es solamente gas dentro del pozo, al igual que a las condiciones del separador en la superficie, esto significa que nada de líquido se forma en la superficie. Un pozo de gas seco frecuentemente es llamado pozo de gas, esto lleva a una confusión debido a que algunas veces un pozo de gas húmedo es también llamado pozo de gas.

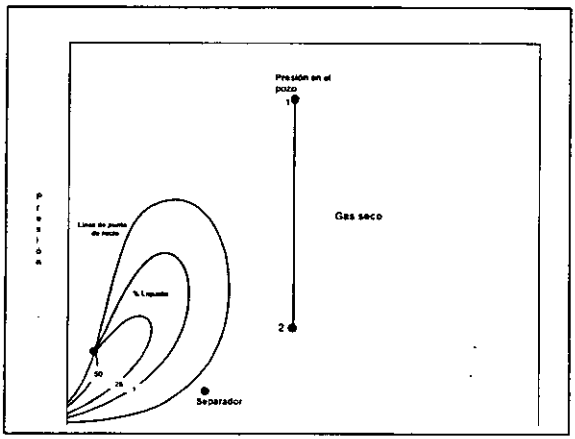


Figura 1.10: Diagrama de fases de un gas seco.

1.9 USOS DEL PETRÓLEO

Reportes sobre el uso y la producción de petróleo han sido encontrados en librerías de Mesopotamia, de hace 4000 años A. C., escritos sobre las pirámides de Egipto en caracteres jeroglíficos, en libros chinos y en libros encontrados en reportes aztecas antes de los conquistadores.

Otra evidencia del uso del petróleo fue encontrada por arqueólogos en minas, templos y tumbas de pueblos antiguos. Además fue utilizado para la construcción de casa hechas de ladrillos de marga y asfalto. Una de las grandes construcciones fue la torre de Babel que también fue hecha del mismo material. Los egiptos utilizaron el petróleo para conservas sus momias en polisulfuros.

Actualmente y sin duda alguna el petróleo seguirá siendo la fuente más importante de la energía en todo el mundo. Los procesos para producir energía eléctrica a partir de procesos nucleares han avanzado de una manera un poco lenta, por lo que aun existe un gran mercado para el petróleo. El petróleo puede ser llevado a grandes distancias en buques-tanques y almacenado donde sea necesario de una manera fácil y a un mínimo precio. Los hidrocarburos del petróleo son de una importancia invaluable para producir materiales nuevos como: plásticos, solventes, resinas y pinturas.

La importancia de los hidrocarburos para a iluminación data de hace miles de años, desde que se construyo la primera lampara de petróleo. Posteriormente en Mesopotamia y otros países productores de petróleo usaron los hidrocarburos para la iluminación de casas y calles. No obstante esta importancia ha dejado de ser significativa desde el invento de la energía eléctrica.

Originalmente los hidrocarburos fueron utilizados para construir armas de fuego capaces de destruir barcos y fue conocido en la antigüedad como "Fuego griego". Hoy en día los hidrocarburos son el origen de grandes conflictos entre las grandes potencias mundiales. Algunos tipos de compuestos del petróleo como sulfuros, son antisépticos que matan bacterias. En muchas farmacias modernas algunos remedios están hechos de polisulfuros capaces de curar enfermedades de la piel, quemaduras, inflamaciones, sarna entre otras. Estos antisépticos fueron conocidos originalmente por sacerdotes de Egipto. En la época de los faraones los utilizaban para embalsamar los cuerpos de sus reyes.

Hoy en día la industria farmacéutica vive muy bien sin el petróleo y sus productos, aunque un gran número de medicamentos y líquidos farmacéuticos son aun producidos del petróleo. En general el primero de todos los empaques de los productos farmacéuticos viene del petróleo, la mayoría de tubos y botellas consisten de material plástico hecho del petróleo o gas natural, además de

algunas cremas medicinales ó cosméticas donde las parafinas se usan como base de estos productos. Una de las ramas más modernas en la industria del petróleo es la producción de alimentos para los pollos y animales porcinos a partir de aceite o gas natural.

CAPÍTULO II

QUIMICA DE LOS ASFALTENOS

2.1 ASFALTENOS

Los asfaltenos además de las resinas son los compuestos que más importancia han adquirido en la investigación básica del petróleo, debido a los problemas que han causado tanto en el entendimiento de su composición como en la industria del petróleo.

Los asfaltenos se presentan como partículas sólidas amorfas no cristalinas por naturaleza propia y cuyo color varía desde café obscuro a negro. El color negro del aceite crudo y de los residuos de la destilación atmosférica generalmente se relacionan con la presencia de asfaltenos, lo cual no es propiamente cierto. El color de los asfaltenos disueltos en benceno es rojo intenso y a muy bajas concentraciones tales como 0.0003%, forman una solución amarilla.

Los asfaltenos se precipitan por adición de disolventes no polares tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición y con una tensión superficial de 25 dinas cm^{-1} a 25° C. Otra forma de obtener asfaltenos es de los productos de la conversión química de un combustible sólido, tal como la pirólisis o la hidrogenación catalítica de un carbón o aceite.

2.1.1 Antecedentes Históricos

La palabra asfaltenos fue empleada en Francia por J. Boussingaul en 1837. Boussingaul describió los constituyentes de algunos asfaltos encontrados en el Este de Francia y en Perú y nombró a los residuos obtenidos de la destilación del petróleo como "asfaltenos" (*Boussingaul 1837*). En 1924 Nellensteyn definió los asfaltenos como la fracción del petróleo insoluble en hidrocarburos parafínicos de bajo punto de ebullición, pero solubles en tetracloruro de carbono y benceno. En 1945 Marcusson definió los asfaltenos como una fracción del petróleo insoluble en gasolinas ligeras y en éter de petróleo. En 1950 de acuerdo a Pfeiffer los

asfaltenos son definidos como la fracción insoluble en n-heptano pero soluble en tolueno.

2.2 QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS

Aunque no mucho se conoce acerca de sus propiedades químicas, se sabe que los asfaltenos son liofílicos con respecto a los aromáticos, con los cuales forman soluciones coloidales dispersas. Especialmente los asfaltenos de bajo peso molecular son liofobicos con respecto a las parafinas, pentano ya que precipitan en presencia de estos.

Marcusson fue uno de los primeros investigadores de este siglo que observo la similitud entre los asfaltenos de petróleo y los asfaltos naturales *(Marcusson 1919)*. Otra caracterización de los asfaltenos separados del petróleo por su solubilidad en tetracloruro de carbono fue hecha por Nellensteyn. El autor describe a los asfaltenos como sistemas coloidales en comparación con los hidrocarburos en solución mutua de petrolenos/maltenos *(Nellensteyn 1933)*. Los maltenos son conocidos como la fracción soluble del asfalto en nC_5.

Según investigaciones realizadas, los asfaltenos consisten de núcleos aromáticos condensados que contiene sistemas alquilos y aliciclicos con átomos como, nitrógeno, oxígeno y azufre, que originan compuestos heterocíclicos. Arriba de 300-400 ° C los asfaltenos no funden, pero se descomponen volatilizándose una parte y formando productos carbonaceos. Estos reaccionan con ácido sulfúrico formando ácidos sulfonicos, como se espera debido a la estructura poliaromática de estos compuestos. Los asfaltenos constituyen sitios de nucleación para la cristalización de parafinas; por ende después son encontrados participando en depósitos parafínicos.

2.3 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

La composición, estructura molecular y el comportamiento de los asfaltenos ha sido una preocupación en la química del petróleo.

Algunos investigadores como: James, Norman, Latif, Speight, Strauz entre otros han intentado postular un modelo estructural para los asfaltenos, resinas y otras fracciones pesadas del petróleo basándose en métodos físicos y químicos. Los métodos físicos empleados incluyen: espectroscopía de infrarrojo (I.R.), resonancia magnética nuclear (R.M.N.), resonancia del electrón espín (E.S.R.), espectrometría de masas, difracción de rayos-X, centrifugación, microscopía electrónica, presión de vapor osmométrica (VPO), cromatografía de permeación

en gel (GPC), etc. Los métodos químicos involucran: oxidación, hidrogenación, alquilación y halogenación.

2.3.1 Métodos físicos empleados para la determinación de la estructura de los asfaltenos

La mayoría de la información sobre la estructura molecular de los asfaltenos ha sido derivada de estudios espectroscópicos de asfaltenos aislados de varios petróleos y asfaltos naturales.
La creación de modelos hipotéticos de los asfaltenos tiene como objeto el contribuir y dar una idea más clara sobre el potencial de refinación de esta fracción del petróleo.

La mayor parte de los primeros modelos se apoyan en la hipótesis de que los asfaltenos son sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados llevando cadenas de alquilos a los lados. El número de anillos aparentemente varia; en sistemas pequeños tienen hasta 6 anillos y en sistemas más grandes de 15 a 20 anillos.

En la época de 1930 se sugirió que el núcleo de las micelas de los asfaltenos consistía de partículas de grafito microcristalinas *(Nellensteyn 1933)*. Pfeiffer y Saal consideraron la posibilidad de que los asfaltenos contenían un carácter predominantemente aromático (*Pfeiffer y Saal 1940*).

Al iniciar el estudio de los asfaltenos, se consideró que este tenía una estructura química molecular igual que el resto de los compuestos del petróleo pero en fase sólida. Para tener una idea de la estructura cristalina, los asfaltenos han sido sometidos a análisis de difracción de rayos-X. Desde 1950 se concluyó, mediante estudios de rayos-X, R.M.N. e I.R. que las estructuras alifáticas y aromáticas eran predominantes en los asfaltenos.

En 1960 en base a estudios de difracción de rayos-X se infirió que una molécula de asfaltenos está compuesta de secuencias de n-alquilos y pequeñas placas aromáticas condensadas en secuencias alternadas. (*Dickie y Yen 1967*). En la época de los 70´s se determinó que el grado de condensación aromática en los asfaltenos de Athabasca era mucho más baja de lo que se pensaba y se mostró por termólisis que los productos ligeros de los asfaltenos contienen grandes cantidades de moléculas aromáticas condensadas con uno y hasta 5 anillos condensados, muchos de los cuales presentan cadenas laterales de alquilo, dando origen a la aparición de series homólogas (*Strausz,1977*). El método proporcionó información acerca de la dimensión de la unidad de celda tal como: distancia interlaminar (C/2), diámetro de capa (La), altura de la celda (Lc) y el número de laminas (Nc) contribuyendo a la micela. La figura 2.1 muestra datos obtenidos por análisis de rayos-X para una molécula de asfaltenos. La presencia

de estructuras nafténicas se integró al conjunto de los tipos de hidrocarburos que son contenidos en la molécula de asfalteno en 1992 (*Strausz*).

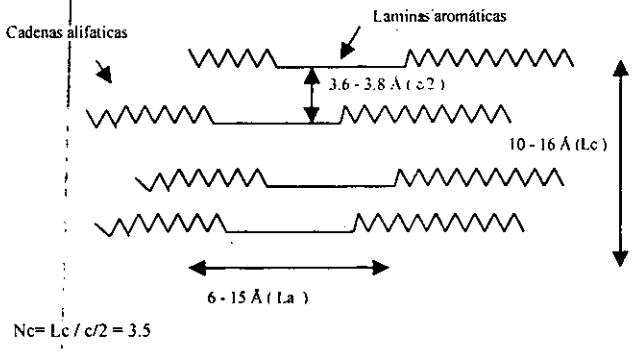


Figura 2.1 Representación de una molécula de asfaltenos analizada por rayos-X. *(James y Norman 1981).*

Latif en 1990, empleando RMN, propone un modelo estructural hipotético conteniendo un esqueleto C-C y C-H con tentativas de incorporar los átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno (Ver Fig. 2.2).

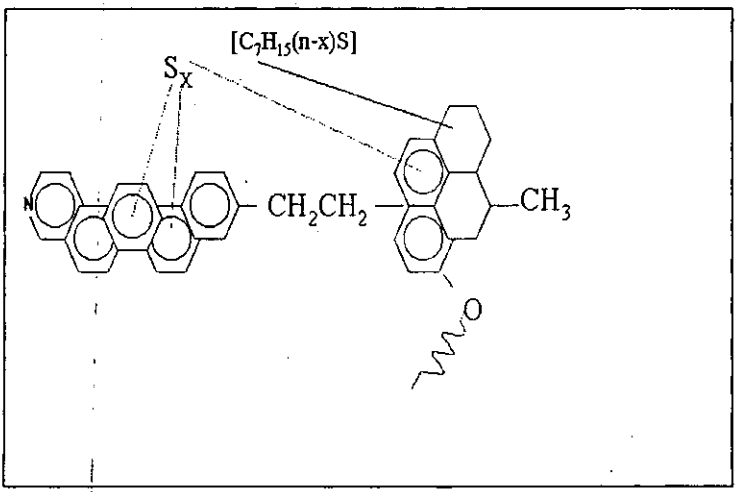


Fig. 2.2 Estructura hipotética de los asfaltenos obtenida por R.M.N., (*Latif 1990).*

Latif y colaboradores propusieron distribuir el alto porcentaje de azufre entre las fracciones alifáticas y aromáticas y permanecer en forma tiofenos, sulfitos, disulfitos, polisulfitos y mezcla de compuestos alifáticos y aromáticos. La mayor parte del nitrógeno se encuentra incorporado en anillos condensados y estructuras porfirinicas, mientras que el oxígeno debido a su bajo porcentaje puede ser fraccionado en mas de una unidad. En otras palabras el oxígeno puede jugar un importante papel como enlace entre las unidades, probablemente a través de enlaces de hidrógeno u otro tipo de enlace, por ejemplo (ROR').

Masuda en 1996 usó RMN para determinar el tipo de carbonos aromáticos en fracciones asfalténicas y pre-asfalténicas separadas del carbono mineral. El y sus colaboradores proponen un modelo de molécula promedio que contiene dos unidades de dos o tres anillos aromáticos como naftalenos y fenatrenos conectados por ciertos enlaces, aunque su naturaleza no puede ser distinguida por el mismo método.

De hecho todos los métodos empleados para diseñar estructuras de los asfaltenos involucran algún estado de incertidumbre que hace que los resultados sean cuestionables.

2.3.2 Peso molecular de los asfaltenos.

La determinación del peso molecular de los asfaltenos es muy importante para la caracterización de estas sustancias El peso molecular de los asfaltenos determinado por presión de vapor osmométrica varia considerablemente, estas variaciones no solo son atribuidas a la naturaleza del solvente sino también a la temperatura a la cual se llevan a cabo las pruebas, (tabla 2.2). El peso molecular más alto registrado fue cuando se utilizó solventes de baja polaridad.

La tabla 2.1 muestra el peso molecular de los asfaltenos en petrolenos a diferentes temperaturas y concentraciones y una k= 3.30 $*10^{-6}$ *(Moschopedis 1976)*

Tabla 2.1 Peso Molecular de los Asfaltenos por Presión de Vapor Osmotica.

Asfaltenos (%p/p)	40°C	55°C	70°C	80°C
3.38	58200	46900	43000	40000
6.80	32000	27700	25000	22500
13.06	25300	21600	19600	18000
17.0	29900	29100	-	26800

La aplicación de SEC (Size Exclusion Chromatography) es una técnica atractiva la cual da un número molecular promedio (Mn) y un peso molecular promedio (Mw), así como una distribución de peso molecular (MWD) y polidispersidad (Mw/Mn) de la muestra en una sola corrida. Travalloni analizó asfaltenos precipitados con 5 diferentes solventes por medio de SEC. Los resultados de este estudió mostraron que es posible caracterizar, fracciones del petróleo por SEC en pocos minutos.

Además los cromatogramas de los asfaltenos y resinas muestran una amplia distribución del tamaño molecular, indicando que estos materiales están formados por una mezcla compleja de componentes. Los resultados indican que el peso molecular de la fracción de asfaltenos depende del tipo de solvente utilizado para su precipitación esto es, entre mayor sea el peso molecular del solvente utilizado, más alto es el peso molecular de los asfaltenos (Ver fig. 2.3), *(Travalloni 1995)*.

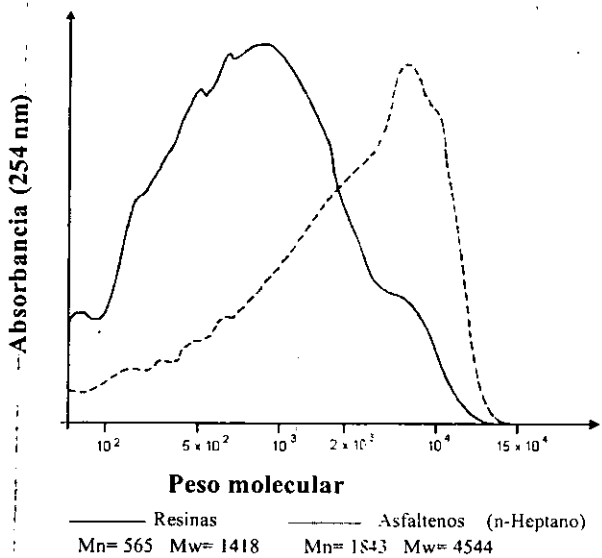


Fig. 2.3 Cromatograma de las fracciones de asfaltenos y resinas precipitadas con n-heptano *(Travalloni, 1995)*..

Se ha mostrado que la molécula de asfaltenos cubre un gran intervalo de pesos moleculares tal como se muestra en la figura 2.4.

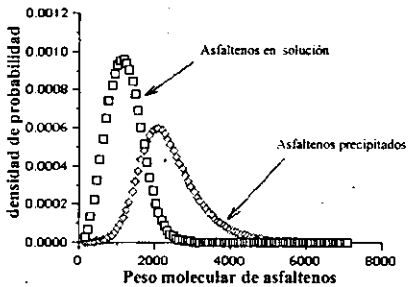


Figura 2.4 Distribución de tamaño molecular de asfaltenos del crudo de California en solución y precipitado por adición de n-C_5

La distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio de los asfaltenos fue determinado por métodos estándares. El sistema GPC fue calibrado con estándares conocidos. Los pesos moleculares promedio determinados por GPC se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Peso Molecular Promedio de los Asfaltenos por el Método de Cromatografia en Permeación de Gel.

	FMC-COED	Cat. Inc. SRC	HRI	PAMCO	Synthoil
Peso molecular por GPC	531	597	549	592	615
Desviación estándar	11.17	9.0	11.99	7.55	29.65
% de desviación	2.1	1.5	2.1	1.3	4.8
Error estándar	5.6	4.5	4.9	3.8	14.8

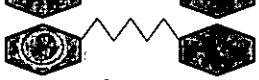
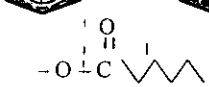
El peso molecular promedio determinado se encontró en el intervalo 531 - 615 y son muy similares a los valores determinados por el método VPO.

2.3.3 Métodos químicos utilizados para la determinación de la estructura de los asfaltenos

Para determinar la estructura de los asfaltenos se emplean reacciones químicas de reconocimiento de los grupos funcionales presentes. Así los grupos hidroxil oxigeno, se determinan por sililación, los de nitrógeno básico por metilación; etc.

En 1985 Strausz y colaboradores aplicaron el método llamado RICO (Ruthenium-ion-catalysed oxidation), que es una oxidación en presencia de un catalizador de Rutenio. La oxidación es selectiva hacia los carbones aromáticos para removerlos a CO_2 , mientras el carbón saturado permanece inafectado. El método permite la determinación cuantitativa de cadenas laterales de alquilos y puentes ligando carbones aromáticos en la molécula de asfaltenos, así como la distribución de su longitud y el número de átomos de carbono. Esta medición no puede ser hecha por ningún otro método. Una estimación semicuantitativa del número de unidades estructurales de los asfaltenos es dada en la tabla 2.3 El número total de carbones alifáticos es aproximadamente 26.5, y coincide con el determinado por R.M.N.

Tabla 2.3 Distribución de carbones alifáticos en asfaltenos de Athabasca (Strausz 1985).

$C_{alifático}$	N_o de átomos de C	N_o de cadenas ó puentes
	9.2	1.8
	3.8	0.61
	3.2	0.63
	1.3	0.21
	5.1	0.82
	3.9	0.3

2.3.4 Modelo molecular de los asfaltenos

Una estructura representativa de las resinas y la molécula de asfaltenos perteneciente al petróleo de Athabasca determinada por Suzuki, incluye átomos

de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, en grupos orgánicos polares y no polares Figura 2.5 *(Suzuki 1982)*..

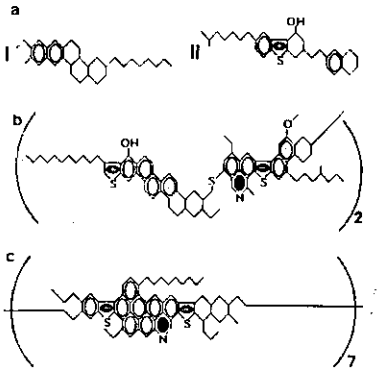


Figura 2.5 Modelos moleculares de las fracciones bituminosas de Athabasca y del petróleo; (a) fracción de resinas, (b) fracción de asfaltenos de arenas bituminosas; (c) fracción de asfaltenos del petróleo, propuestas por Suzuki (1982).

Otra determinación de la estructura molecular de los asfaltenos fue hecha por Altamirano en el Instituto Mexicano del Petróleo; encontrando una gran similitud en la estructura determinada por Suzuki, (Ver fig 2.6).

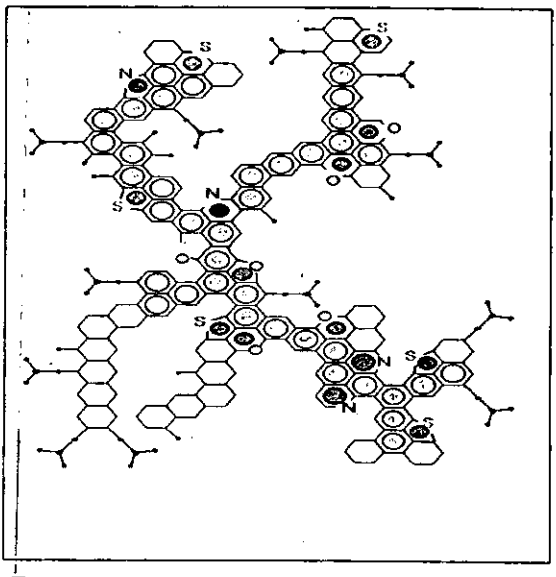


Figura 2.6 Estructura molecular de los asfaltenos de un crudo Maya, propuesta por Altamirano, et al. (IMP Bulletin 1986.

Las partículas de asfaltenos pueden asumir varias formas cuando se mezclan con otras moléculas dependiendo del tamaño relativo y la polaridad de la partícula presente. La estructura de los asfaltenos puede variar de origen a origen *(Yen 1994).*

2.3.5 Modelo coloidal de los asfaltenos

Al fracasar el intento de identificar a los asfaltenos como una estructura de tipo molecular, los estudios se han orientado a tratar a los asfaltenos como parte de micelas. Una de las mejores representaciones de las micellas de asfaltenos que reporta Yen en 1974, sugiere un peso molecular de 1-5x10^3 , con formula molecular $(C_{79}H_{92}N_2S_2O)_3$, y, una estructura que se representa en la figura. 2.7.

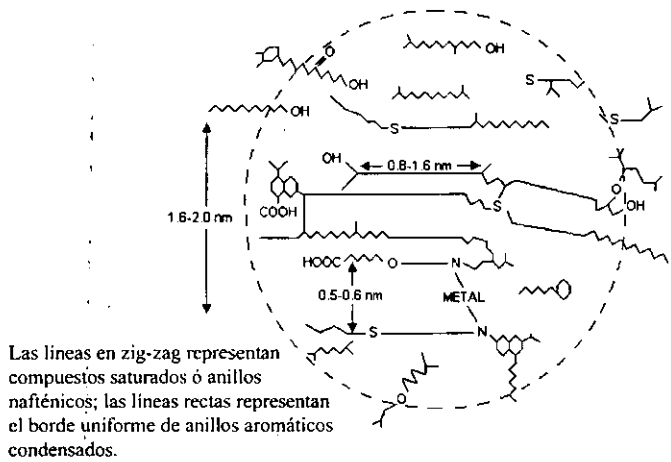


Figura 2.7 Estructura micelar de los asfaltenos propuesta por Yen (1974).

Esta estructura esta formada por varios planos y varios anillos condensados a una distancia de 3.5 A° a 3.7 A° y enlazados por sistemas de azufre, éter, cadenas alifaticas y/ó anillos nafténicos. Los condensados pueden contener átomos de oxígeno , azufre y nitrógeno, los cuales pueden actuar como radicales libres para unirse a metales como Ni, V, Mo ó Fe.

2.4 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LOS ASFALTENOS

La composición elemental de los asfaltenos precipitados con nC_7 indica que la proporción de carbón es de 82 ± 3 % en peso y la de hidrógeno es de 8.1 ± 0.7 % en peso lo que corresponde a una relación atómica H/C de 1.5 ± 0.05. Esta cercana consistencia en la relación es sorprendente cuando se considera el número de posibles permutaciones moleculares involucrando los heteroelementos. De hecho esta es una de las propiedades por las que se cree que los asfaltenos tienen una composición única, no obstante las variaciones notables que se dan con respecto a la proporción de los heteroátomos, en particular en la proporción de oxígeno y azufre.

El contenido de oxígeno varía de 0.3 a 4.9 % en peso y la relación atómica con respecto al carbono O/C varia de 0.003 a 0.045. El contenido de azufre varía de 0.3 a 10.3 % en peso y la relación atómica S/C varía de 0.001 a 0.049. En contraste el contenido de nitrógeno remanente en los asfaltenos permanece relativamente constante, ya que este varía de 0.6 a 3.3 % en peso y la relación atómica N/C usualmente se encuentra entre 0.015 ± 0.008. Sin embargo, los asfaltenos expuestos al oxígeno de la atmósfera pueden alterar sustancialmente su contenido de oxígeno y nitrógeno. La tabla 2.4 muestra la composición elemental de asfaltenos de diferente origen, precipitados con nC_7. *(James y Norman 1981).*

Tabla 2.4 Composición elemental de los asfaltenos precipitados con diferente disolvente *(Speight y Moschopedis |1981).*

		Composición (wt %)					Relación átomica			
Origen	Medio	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canada	n-pentano	79.5	8	1.2	3.8	7.5	1.21	0.013	0.036	0.035
	n-heptano	78.4	7.6	1.4	4.6	8	1.16	0.015	0.044	0.038
Iran	n-pentano	83.8	7.5	1.4	2.3	5	1.07	0.014	0.021	0.022
	n-heptano	84.2	7	1.6	1.4	5.8	1	0.016	0.012	0.026
Iraq	n-pentano	81.7	7.9	0.8	1.1	8.5	1.16	0.008	0.01	0.039
	n-heptano	80.7	7.1	0.9	1.5	9	1.06	0.01	0.014	0.046
Kuwait	n-pentano	82.4	7.9	0.9	1.4	7.4	1.14	0.009	0.014	0.034

2.5 METODOS EMPLEADOS EN EL CONTROL DE DEPOSICIÓN DE ASFALTENOS

Estudios realizados indican que los asfaltenos son compuestos polares los cuales son estabilizados por la presencia de las resinas. Sí el aceite es diluido por hidrocarburos ligeros la concentración de resinas disminuye y llega a un punto el cual ya no es posible mantener los asfaltenos a la misma estabilidad y éstos floculan para formar depósitos.

Otro estudio realizado sobre la relación resinas/asfaltenos mostró que tanto los crudos donde se detectan los problemas de precipitación, como, en los que no se detectan este tipo de problemas presentaron una relación alta de resinas/asfaltenos; de manera que concluyen que no es por la falta de resinas que los asfaltenos sean inestables; si no más bien es el alto contenido de hidrocarburos saturados con relación a los aromáticos lo que produce los problemas de inestabilidad. Más aun los análisis de depósitos de tuberías indican que los precipitados contienen, además de asfaltenos, grandes volúmenes de resinas, aromáticos e incluso parafinas de alto peso molecular, junto a compuestos minerales.

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo determinado, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase sólida en menor proporción que es constituida principalmente por los asfaltenos y compuestos saturados.

Independientemente de cual sea la causa del fenómeno de precipitación, éste es uno de los mayores problemas en la industria del petróleo, durante la producción, transportación y el refino ó procesamiento del mismo.

Se han desarrollado varios modelos para predecir las condiciones bajo las cuales los asfaltenos precipitan de un crudo determinado. INFOCHEM desarrolló un modelo que reproduce la cantidad de asfaltenos depositada y el efecto del gas removido (depresurización abajo del punto de burbuja) ó del gas de inyección. Este modelo está basado en una ecuación de estado cúbica, con un término adicional que describe la asociación de las moléculas de asfaltenos y su solubilidad en las resinas. El modelo permite conocer a que condiciones de presión empezará la precipitación de asfaltenos a una temperatura dada.

La floculación y deposición de los asfaltenos puede ser controlada usando varias técnicas de producción y tratamiento químico.

Las técnicas de producción incluyen:

- Reducción de corte.
- Eliminación de materiales incompatibles con el asfalto en la corriente de aceite.
- Minimización de la presión en la tubería de producción.
- Minimización de la alimentación de mezcla de líquidos grasos en la corriente de crudo asfáltico.

Las técnicas de tratamiento químico incluyen:

Adición de dispersantes Y antifloculantes, que son principalmente solventes aromáticos los cuales se usan s para controlar la deposición de asfaltenos. Los dispersantes trabajan alrededor de la molécula de asfaltenos al igual que del material resinoso. Los solventes aromáticos para los depósitos de asfaltenos necesitan tener un alto grado de aromaticidad para ser efectivos y lo antifloculantes tendrán que ser efectivos en las unidades de estabilización condensadas en plantas de gas. Se han probado varios inhibidores para investigar acerca de la solubilidad y precipitación de los asfaltenos. Los resultados indican que la actividad del inhibidor no solo depende de su acidez, sino también, de la parafinidad y aromaticidad del mismo.

CAPITULO III

TECNICAS ANALITICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ASFALTENOS

Hoy en Día los ingenieros y científicos disponen de una serie impresionante de poderosas herramientas para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición y estructura de la materia. Conocer la composición y la estructura de la materia es lo que hace posible el crecimiento y las mejoras en la industria. Existen numerosos métodos para este fin, pero el presente trabajo solo presenta aquellos métodos o técnicas que se han aplicado para caracterizar fracciones sólidas del petróleo, ver tabla 3.1.

Tabla 3.1 Técnicas Utilizadas en la Caracterización de Fracciones Pesadas del Petróleo.

Técnica	Señal utilizada	Intervalo de la señal	Información que proporciona
Cromatografía de Líquidos.			Separación de fracciones aromáticas.
Espectroscopia de Infrarrojo.	Radiación en el infrarrojo	De 4000 a 400 cm^{-1}	Identifica compuestos orgánicos y grupos funcionales
Espectroscopia de Absorción Atómica.	Radiación ultravioleta y visible.	De 200 a 800 nm	Determina cuantitativamente más de 60 elementos metálicos o metaloides
Difracción de Rayos X.	Rayos X	2θ	Identifica el ordenamiento de los átomos en los materiales cristalinos e identifica a los mismos
Espectroscopia Ultravioleta.	Radiación ultravioleta y visible.	De 200 a 400 nm	Identificación de compuestos aromáticos.
Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.	Radiación electromagnética	De 4000 a 400 cm^{-1}	Identifica configuraciones atómicas en la molécula.
Espectrometría de Masas.			Informa cerca de las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras, y de la composición y estructura de superficies sólidas.
Presión de Vapor Osmótica.	Diferencia de temperatura.		Determina el peso molecular promedio.

3.1 CROMATOGRAFÍA DE LIQUIDOS

La cromatografía es un proceso físico dinámico en el cual los componentes moleculares de una mezcla son separados en base a las diferencias que presentan sus respectivos coeficientes de distribución entre dos fases inmiscibles, una que es fija ó estacionaria, y la otra móvil.

La cromatografía es una técnica de separación en la que los componentes se reparten en dos fases: una fase estacionaria que tiene una gran área de superficie y una fase líquida móvil que fluye sobre la fase estacionaria. La fase estacionaria puede, entonces, ser un sólido activo o un líquido inmóvil. Dependiendo de la selección de la fase móvil, del tipo de partícula usado para la fase estacionaria y de las condiciones de operación, los componentes disueltos en la fase móvil viajarán a diferentes velocidades, ocasionando una separación.

Los fenómenos físicos que influyen directamente sobre la distribución son entre otros: adsorción, absorción o partición, e intercambio iónico.

La cromatografía líquida puede dividirse en cuatro tipos principales: la cromatografía de adsorción (líquido/sólido o cromatografía de fases normales) se basa principalmente en las diferencias en la afinidad relativa de los compuestos de la mezcla hacia la fase estacionaria. Las separaciones obtenidas se determinan casi exclusivamente por interacciones polares siendo la fase estacionaria más polar que la fase móvil, la cromatografía de partición (o cromatografía líquido/líquido) se basa en las características de solubilidad relativa de los solutos entre la fase móvil y una fase estacionaria de un líquido no polar. La fase líquida se impregna a un soporte inerte de sílice o en el caso de cromatografía de fase invertida, se unen químicamente al mismo, la cromatografía de intercambio iónico se basa en la afinidad de los iones en solución por los sitios de polaridad opuesta que se encuentran en la fase estacionaria. Y la cromatografía por exclusión de tamaño, la cual también se conoce como permeación en gel, filtración en gel o malla molecular (también conocida como tamiz molecular) se basa en la habilidad de materiales de porosidad controlada para separa a los componentes de una mezcla de acuerdo al tamaño y forma de las moléculas.

Los principios de la cromatografía líquida se utilizan en cuatro métodos analíticos: cromatografía en papel, cromatografía en capa fina, cromatografía en columna y cromatografía líquida de alta resolución.

Es incuestionable que la cromatografía de líquidos de alta resolución es la técnica de separación más utilizada. Las razones de la popularidad de esta técnica son su sensibilidad, su fácil adaptación para determinaciones cuantitativas exactas, su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles y, sobre todo, su gran aplicabilidad a sustancias que son de primordial interés en la industria, en muchos campos de la ciencia y para la sociedad en general. Algunos ejemplos de estos materiales incluyen los aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, drogas,

plaguicidas, antibióticos asteroides y una gran variedad de sustancias inorgánicas.

Los distintos procedimientos que utiliza la cromatografía de líquidos tienden a ser complementarios por lo que a sus campos de aplicación se refiere. Así para solutos con masas moleculares superiores a 10 000, a menudo se utiliza la cromatografía por exclusión, aunque ahora también es posible tratar estos compuestos con cromatografía de reparto en fase inversa.

3.2 ESPECTROFOTOMETRIA EN EL INFRARROJO

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo es una de las técnicas más usadas para examinar la constitución química de los materiales orgánicos. Esta técnica ofrece información valiosa acerca del esqueleto de los hidrocarburos y acerca de los grupos funcionales presentes en el petróleo. Se ha usado ampliamente para elucidar las estructuras de las resinas y asfaltenos.

El primer estudio por espectroscopia de infrarrojo para una aproximación cuantitativa del análisis de la estructura del petróleo ocurrió en 1956 (*Brades 1956)*. En aquel estudió se calculó la distribución de aromáticos, nafténicos y parafínicos para una serie de gasóleos. Posteriormente Fischer y Schram, (1959) usando la absorción en el infrarrojo a 1610 y 720 cm^{-1} encontraron la distribución de carbón en la fracción de un bitumen. La conclusión fue que los asfaltenos consisten de sistemas de anillos aromáticos condensados sustituidos por cadenas parafínicas, y anillos nafténicos en menor proporción.

La región de infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm ó en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1}. La espectrofotometrá en el infrarrojo involucra el examen de los modos vibracionales de los enlaces en una molécula al interactuar con un haz de luz en el infrarrojo.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es esencialmente, bandas de absorción de sus grupos funcionales específicos, además las interacciones débiles entre átomos circundantes en la molécula, le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. Para el análisis cualitativo, uno de los mejores aspectos de un espectro de infrarrojo es que la absorción, o su ausencia, en regiones específicas pueden correlacionarse con movimientos específicos de estiramiento o de flexión y en algunos casos, con la relación de estos grupos y el resto de la molécula. Entonces, cuando se interpreta un espectro, es posible establecer que ciertos grupos funcionales se encuentra presentes en el material en tanto que otros están ausentes.

Región de infrarrojo cercano

En la región de infrarrojo cercano (NIR, de near-infrared, o IRC) que se toca con la región visible desde aproximadamente 12500 cm^{-1} y hasta aproximadamente 4000 cm^{-1} hay bandas de absorción que provienen de sobretonos armónicos de la banda fundamental o de bandas de combinación asociadas con los átomos de hidrógeno. Entre estas se encuentran los primeros sobretonos de las vibraciones de estiramiento de los enlaces O–H y N–H, cerca de los 7140 cm^{-1} y de los 6667 cm^{-1} respectivamente; también se encuentran bandas de combinación que resultan de las vibraciones de estiramiento y de deformación del enlace C–H de los grupos alquilo, a los 4548 cm^{-1} y a los 3850 cm^{-1}.

Esta región se usa a veces para trabajo cuantitativo, además de la identificación cualitativa. La espectrofotometría en el infrarrojo cercano es una herramienta valiosa para analizar mezclas de aminas aromáticas. Los espectros de reflectancia en el infrarrojo cercano encuentran amplia aceptación en las industrias de granos y alimentos para la determinación de proteínas, grasas, humedad, azucares aceites números de yodo y similares.

La composición del material que va ha ser analizado debe estar restringida a un número finito de muestras conocidas. La computadora del instrumento se programa para medir y registrar los espectros de estas muestras conocidas a un gran número de longitudes de onda. Entonces la computadora desarrolla un conjunto de ecuaciones que, posteriormente se usan para analizar las muestras problema. El método es rápido y útil para análisis de rutina, la preparación de las muestras es extremadamente sencilla; la muestra es simplemente vertida en una celda que se coloca en el portaceldas del instrumento. El método de reflectancia del infrarrojo cercano en realidad depende del patrón de reconocimiento de la computadora y en caso de que haya sustancias no esperadas en la muestra, pueden hacerse falsas determinaciones.

Región del infrarrojo medio

La región de infrarrojo medio (MIR de mid-infrared ó IRI), se divide en dos: la región de "frecuencias de grupo", 4000-1300 cm^{-1} y la región de la "huella digital", 1300-650 cm^{-1}. En la región de frecuencias de grupo las bandas principales de absorción se asignan a unidades consistentes en vibraciones de solo dos átomos en una molécula, esto es, unidades que más o menos dependen solo del grupo funcional que da la absorción y no de la estructura molecular completa. Sin embargo, hay influencias estructurales que les provocan desplazamientos significativos de un compuesto a otro. En la obtención de la información de un espectro a otro se asignan primero las bandas fundamentales de esta región a grupos funcionales. En el intervalo 4000-2500 cm^{-1} la absorción es característica de las vibraciones de estiramiento del hidrógeno con los elementos de masa 19 ó menores. Las frecuencias de estiramiento C–H son especialmente útiles para establecer el tipo de hidrocarburos presente. El estiramiento en el C≡C–H se presenta

aproximadamente a los 3300 cm^{-1}, para los compuestos aromáticos insaturados lo hace aproximadamente entre 3000-3100 cm^{-1}, y para los compuestos alifáticos ocurre a 3000-2800 cm^{-1}.

En el intervalo intermedio de frecuencias, 2500-1540 cm^{-1}, es llamado a menudo la región no saturada o insaturada. Los triples enlaces y los grupos similares aparecen de los 2500 a los 2000 cm^{-1}; las frecuencias de los dobles enlaces caen en la región de los 2000 a los 1540 cm^{-1}. Por medio de una aplicación rotacional de los datos empíricos acumulados es posible distinguir las bandas de C=O, C=C, C=N, N=O y S=O. Los factores más relevantes en el espectro entre los 1300 y los 650 cm^{-1} son las frecuencias de estiramiento del enlace sencillo y las vibraciones de la flexión o doblez (bending) de los sistemas poliatómicos que involucran movimientos del enlaces que ligan a un grupo sustituyente con el resto de la molécula. La multiplicidad es tan grande como para poder asegurar la identificación de bandas individuales pero, colectivamente, las bandas de absorción ayudan a identificar al material.

Región de infrarrojo lejano

La región de 667-10 cm^{-1} contiene las vibraciones de flexión o de carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor con átomos de masa mayor a 19, así como los movimientos de flexión (bending) de los sistemas cíclicos o insaturados. Las vibraciones moleculares de baja frecuencia en el infrarrojo lejano son particularmente sensibles a cambios en la estructura global de la molécula; entonces las bandas del infrarrojo lejano a menudo difieren, de manera predecible, para diferentes formas isométricas del mismo compuesto base. Las frecuencias del infrarrojo lejano de los compuestos organométalicos frecuentemente son sensibles al ion o átomo metálico, lo que también puede usarse ventajosamente en el estudio de los enlaces de coordinación. Aun más, esta región es particularmente adecuada para el estudio de compuestos organométalicos e inorgánicos con átomos pesados y cuyos enlaces tienden a ser débiles.

Identificación de compuestos

Después de que se ha corrido el espectro de infrarrojo, generalmente se estudia primero la región de estiramiento del hidrógeno, –si el compuesto es orgánico– para determinar si la muestra es alifática, aromática o ambas; se hace un examen posterior de la región de frecuencias de grupo para tratar de establecer los grupos funcionales que se encuentran presentes. En muchas ocasiones la interpretación del espectro infrarrojo con base en frecuencias características no basta para identificar positivamente el total de la estructura química.

3.3 ABSORCION ATOMICA

La espectroscopia atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o elementales. Hay dos regiones del espectro que dan información atómica – la ultravioleta/visible y la de rayos X. Los espectros atómicos ultravioleta y visibles se obtienen mediante un adecuado tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La emisión, absorción y fluorescencia de la mezcla gaseosa sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra. El proceso por el cual la muestra se convierte en un vapor atómico se denomina *atomización*. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de la etapa de atomización. Los métodos espectroscopios atómicos están entre los procedimientos analíticos más selectivos dado que presentan la ventaja de rapidez.

En el método de espectroscopia de absorción se lleva a cabo una atomización continua, la solución de la muestra se convierte en una niebla de pequeñas gotas finamente divididas mediante un chorro de gas comprimido. Este proceso se denomina *nebulización* A continuación el flujo de gas transporta la muestra a una región calentada donde tiene lugar la atomización figura 3.1. La primera etapa de la atomización corresponde a la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. La disociación de las moléculas conduce luego a la formación de un gas atómico. A su vez los átomos pueden disociarse en iones y electrones. Como se indica en la figura, moléculas, átomos e iones pueden excitarse en el medio calorífico, produciendo a sí espectros de emisión moleculares y dos tipos de espectros de emisión atómica.

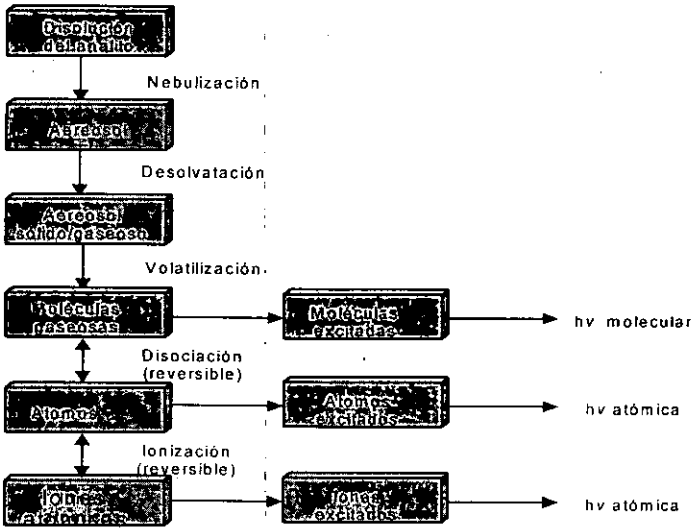


Figura 3.1 Proceso que tiene lugar durante la atomización.

Cuando una muestra se atomiza una importante fracción de los constituyentes metálicos se transforman en átomos gaseosos; además según la temperatura del atomizador, una cierta fracción de esos átomos se ionizan originando así una mezcla gaseosa de átomos e iones elementales. Los espectros de emisión, absorción o de fluorescencia de las partículas atómicas gaseosas (átomos o iones) están constituidos por líneas estrechas y bien definidas provenientes de las transiciones de los electrones más externos. En el caso de los metales, las energías de esas transiciones implican a la radiación ultravioleta, visible.

La espectroscopia de absorción atómica de llama, ha sido, hasta hace poco, el mas utilizado de los métodos espectrales atómicos constituye un medio sensible para la determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos ó metaloides. Las líneas de resonancia de los elementos no metálicos se localizan en general por debajo de los 200 nm y solo es posible su determinación por los espectrofotómetros que operan a vacío.

Los métodos analíticos que se basan en la absorción atómica, son muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0.002 a 0.005 nm) y las energías de transmisión electrónica son únicas para cada elemento. El problema derivado de la poca anchura de los picos de absorción atómica se ha resuelto empleando fuentes de radiación con anchuras de banda aun más estrechas que los picos de absorción. El principal inconveniente de esta técnica es la necesidad de una fuente de lámpara distinta para cada elemento

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lampara de cátodo hueco. La eficacia de la lámpara de cátodo hueco depende de su geometría y del potencial aplicado. Los potenciales elevados y por consiguiente las corrientes altas originan intensidades de radiación mayores. Esta ventaja se neutraliza en parte por un aumento en el ensanchamiento Dopler de las líneas de emisión. Además las corrientes levadas provocan un aumento del número de átomos no excitados en la nube; los átomos no excitados, a su vez, son capaces de absorber la radiación emitida por los átomos excitados. Esta autoabsorción reduce la intensidad, en particular en el centro de la banda de emisión.

Una desventaja de los métodos espectroscopios de llama es que la muestra se ha de introducir en la fuente de excitación necesariamente disuelta, por lo general en solución acuosa. Desafortunadamente muchos materiales de interés, tales como derivados del petróleo, minerales y algunos otros no son directamente solubles en los disolventes comunes, y con frecuencia se requiere un tratamiento previo laborioso para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización.

3.4 DIFRACCION DE RAYOS-X

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Dichos estudios han conducido también a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los materiales amorfos. Actualmente el trabajo de difracción de rayos X es de principal importancia para la elucidación de las estructuras de productos naturales tan complejos como, esteroides, vitaminas y antibióticos. La difracción de rayos X proporciona un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método proporciona datos difíciles de obtener por otros medios, como, por ejemplo, el porcentaje de grafito en una mezcla de grafito y de carbón vegetal.

Estudios de difracción de rayos X han sido usados en el intento de la elucidación de la estructura de las micelas *(Wen,* 1978), los datos de peso molecular de los asfaltenos mostraron que estos se asocian en soluciones diluidas. Las primeras investigaciones realizadas por Nellensteyn indicaron la presencia de una banda de 3.5 A° en los patrones de difracción de rayos-X de una fracción de asfaltenos y se comparo la similitud con un carbón amorfo, *(Nellensteyn 1938).*

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ, una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una Difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión. Los requisitos para la Difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas del átomo debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

En 1912, W. L. Bragg trató la Difracción de rayos X por cristales, haciendo incidir un haz estrecho en la superficie de un cristal con un ángulo θ; donde hay una dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos.

Cuando uno de los átomos contenidos en un cristal es capaz de dispersar, en todas direcciones, un haz de rayos X, incidente sobre el cristal. Debido a que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, sería casi cero la posibilidad de que las ondas dispersadas se pudiesen interferir constructivamente, excepto por el hecho de que, en un cristal, los átomos se encuentran distribuidos en una forma regular, repetitiva y ordenada. La

condición para que exista difracción de una haz de rayos X en un cristal, está dada por la ecuación de Bragg (ecuación 3.1).

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta \qquad \text{Ecuación 3.1}$$

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen grandemente ala intensidad del haz difractado. Los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos, ejercen una interferencia destructiva máxima, y los localizados en una posición intermedia pueden interferir constructiva o destructivamente, dependiendo de su localización exacta; en todo caso, su interferencia será inferior a la interferencia máxima. La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Así, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda de la radiación X incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos contenidos en el cristal, o sea, de la celda reticular unitaria. Por lo tanto no existen dos sustancias que posean patrones de difracción idénticos, cuando se consideran tanto las direcciones como la intensidad de todos los haces difractados.

Identificación de compuestos cristalinos por difracción de rayos X.

Preparación de la muestra.

Las muestras de monocristal, siempre que es posible, se utilizan con propósitos de determinación estructural debido al número relativamente grande de reflexiones que se obtienen de un cristal único, y la facilidad de interpretación de resultados. Los monocristales deben tener un tamaño generalmente inferior a 1mm, que sea completamente cubierto por el haz incidente. Cuando no es posible obtener monocristales con el tamaño suficiente o cuando sólo se requiere identificar el material, puede formarse un agregado policristalino dentro de un cilindro cuyo diámetro sea menor que el diámetro del haz de rayos-X incidente. Las muestras metálicas pueden trabajarse mecánicamente hasta obtener la forma deseada, los materiales plásticos a menudo pueden extruirse utilizando dados apropiados y algunas muestras se muelen hasta obtener un polvo fino y conformarlas con un aglutinante apropiado.

Patrones de difracción.

Si el haz de rayos X es monocromático y la muestra es monocristalina, sólo existirá un número limitado de ángulos en los que pueda ocurrir una difracción del haz. Los ángulos experimentales se determinan considerando la longitud de onda de los rayos X así como el espaciamiento entre los diferentes planos del cristal. En el método de cristal rotatorio, la radiación monocromática incide sobre un cristal único el cual es sometido a una rotación en uno de sus ejes.

Los haces reflejados aparecerán como manchas sobre las superficies de los conos de difracción, los cuales resultan coaxiales según el eje de rotación. En el método de polvos, el monocristal se sustituye por una gran cantidad de cristales muy pequeños orientados aleatoriamente, con lo que se produce un cono continuo de rayos difractados. Sin embargo existen algunas diferencias importantes con respecto al método de cristal rotatorio. Los conos obtenidos con un monocristal no son continuos, ya que los haces difractados aparecen sólo en algunos puntos del cono, mientras que en el método de polvos los conos que se obtienen son continuos. Si los conos obtenidos son monocristales rotatorios aparecen uniformemente espaciados a lo largo del nivel cero, los conos que se producen por el método de polvos se encuentran determinados por los espaciamientos de los planos más prominentes y no aparecen uniformemente espaciados.

Archivo de Datos de Rayos X para Muestras en Polvo.

Si se desea únicamente identificar una muestra pulverizada, puede compararse su patrón de difracción con los diagramas de sustancias conocidas hasta obtener el mejor ajuste. La aplicación de este método requiere disponer de una colección de estándares para comparación. Alternativamente, es posible comparar los valores *d* calculados a partir del diagrama de difracción de la muestra con los valores de sustancias conocidas que se encuentran almacenados en tarjetas, microfichas, discos de computadora, cintas magnéticas o en formato de libro con las imágenes de las tarjetas del archivo de datos de rayos X para muestras en polvo.

La Difracción de rayos X puede adaptarse para obtener información cuantitativa, ya que las intensidades de los picos de difracción de un compuesto presente en una mezcla, son proporcionales a la fracción de ese material en la misma. Sin embargo, el comparar directamente la intensidad de un pico de difracción con el patrón obtenido para la mezcla, presenta sus dificultades. Frecuentemente es necesario realizar correcciones que incluyan las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto a determinar y la matriz.

3.5 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA

Las medidas de absorción de radiación ultravioleta ó visible encuentran muchas aplicaciones en el análisis cuantitativo y cualitativo. La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace. La espectroscopía de absorción resulta valiosa para la identificación de ciertos grupos funcionales en una molécula. También proporciona un método bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción.
De todos los métodos aplicados para determinar el tipo de sistemas aromáticos en los asfaltenos, el de mayor potencial es espectroscopia ultravioleta *(Bjorseth*

1983). El espectro de ultravioleta de los asfaltenos muestra dos grandes regiones con muy pocas estructuras finas. Estudios recientes han mostrado que el tipo de cromoforo permanece constante en los asfaltenos, pero su número incrementa con el peso molecular de la fracción *(Yokota 1986).*

Esta técnica puede adicionar información valiosa acerca del grado de condensación de los sistemas de anillos aromáticos condensados a través del auspicio de cromatografía de líquidos de alta resolución *(Bjorseth 1983).* Cuando estas aproximaciones se toman en cuenta la técnica no solo confirma la complejidad de la molécula de asfaltenos, sino también permite hacer una identificación detallada de los constituyentes funcionales individuales de los asfaltenos.

Los datos proveen fuertes indicaciones de la distribución de tamaño de los anillos de los sistemas aromáticos policiclicos en los asfaltenos. Un análisis de varias subfracciones mostró que las especies anfotérmicas y las especies de nitrógeno contienen sistemas aromáticos policiclicos con 2 a 6 anillos por sistema, subfracciones ácidas y polares. En todas estas investigaciones, los datos muestran que los asfaltenos son una mezcla compleja de compuestos, lo cual confirma que estos no pueden ser representados por ninguna formula en particular.

Las aplicaciones cualitativas de la espectrometría de absorción dependen del hecho de que una especie molecular absorbe radiación solo en regiones específicas del espectro, en donde la radiación tiene la energía requerida para llevar las moléculas a un estado excitado. Una gráfica de absorción contra longitud de onda (o frecuencia) se llama espectro de absorción de esa especie molecular y sirve como "huella digital" para su identificación.

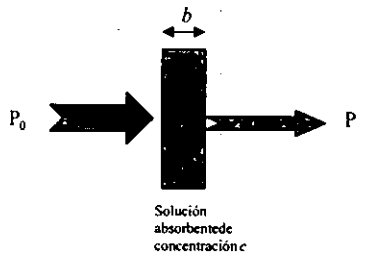
La potencia radiante de un haz o rayo de radiación es proporcional al número de fotones por unidad de tiempo. La absorción ocurre cuando un fotón choca con una molécula y la lleva a un estado de excitación. Puede pensarse que cada molécula tiene un área de sección transversal para captura de fotones, y estos deben atravesar dicha área para interaccionar con la molécula. La sección transversal varía con la longitud de onda y, de hecho, es una medida de probabilidad de que los fotones sean capturados por una molécula. La velocidad de absorción, cuando un haz de fotones pasa a través de algún medio, depende del número de colisiones por unidad de tiempo, de los fotones con los átomos ó las moléculas capaces de absorberlos. Si se duplica el número de moléculas capaces de absorber fotones, ya sea duplicando la longitud del trayecto de la radiación a través del medio (paso óptico) o la concentración de esa especie, la rapidez o tasa de absorción de fotones se duplica. De igual forma, al duplicar la potencia del haz se duplica el número de fotones que atraviesa el medio por unidad de tiempo con las moléculas absorbentes de radiación, cuando el número de tales moléculas permanece constante.

Sí un haz de radiación monocromática correspondiente a una onda plana de potencia radiante P_0 recorre una distancia infinitesimal *b* en un medio capaz de

absorber radiación a una concentración *c* (Figura.3.2), la relación esta dada por la siguiente ecuación:

$$A = abc$$

En donde *a* es una constante de proporcionalidad denominada *absortividad*. La magnitud de *a* depende de las unidades utilizadas para *b* y *c*. A menudo *b* se expresa en términos de centímetros, y *c* en gramos por litro. Entonces la absortividad tiene unidades de L g^{-1} cm^{-1}.



$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Figura. 3.2 Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

Cuando la concentración de una solución se expresa en moles por litro, y la longitud de la celda en centímetros, la absortividad es denominada *absortividad molar* y se representa con el símbolo característico ϵ. Así, cuando *b* ce da en centímetros y *c* en mole por litro,

$$A = \epsilon bc$$

en la que ϵ tiene unidades de $Lmol^{-1}cm^{-1}$.

Conforme pasa radiación a través de una celda (de referencia o de muestra), parte de la radiación se refleja en cada superficie en donde hay cambios en el índice de refracción. En vez de medir P_0 como la potencia radiante que incide en la celda, las perdidas de reflexión pueden ser casi completamente compensadas tomando a P_0 como la potencia radiante transmitida a través de una celda que contiene sólo al disolvente puro. La muestra debe ser colocada en una celda tan idéntica como sea posible a la de referencia, para hacer su medición. Le celda debe encontrarse libre de ralladuras, polvo o huellas digitales, pues todo esto dispersa radiación. La turbidez del disolvente o de la muestra también dispersa radiación.

La absorción de radiación por moléculas a longitudes de onda específica se usa frecuentemente para el análisis cuantitativo debido a la relación directa existente entre la absorbancia y la concentración. La sensibilidad del análisis espectrométrico depende de la magnitud de la absortividad y de la absorbancia mínima que puede ser medida con en grado de certeza requerido.

3.6 ESPECTROMETRIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética ha probado ser de gran valor en las investigaciones del petróleo debido a que identifica y cuantifica átomos de hidrógeno presentes en la molécula (Wen 1978). La espectroscopia de resonancia permite una rápida determinación del contenido total de hidrógeno y su distribución entre los grupos funcionales presentes en la muestra (Cookson 1986). Esta técnica es también útil como un medio de estimación del peso molecular *(Leon 1987).*

Los primeros intentos por aplicar espectroscopia de resonancia magnética en los estudios del petróleo mostraron que el hidrogeno debe de ser diferenciado de acuerdo a su tipo, *(Williams, 1959).* La mayor proporción de átomos de hidrógeno en los asfaltenos naturales aparecen en, grupos metilo, y en cadenas alifáticas, otra proporción más pequeña en hidrógenos benzilicos y por último en compuestos aromáticos. Estos resultados concuerdan con la clase de estructuras sugeridas por Yen y colaboradores obtenidas por medio de difracción de rayos-X, *(Yen 1961).*

La espectroscopia de resonancia magnética de protón es una de las técnicas que permitió a investigadores obtener información acerca de las estructuras de los asfaltenos, *(Speight 1994).* No obstante trabajos posteriores mostraron algunas dudas sobre la validez de estos primeros resultados.

En la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), la absorción característica de energía por núcleos que giran dentro de un potente campo magnético, después de irradiarlo con otro campo magnético secundario más débil y perpendicular al primero, permite identificar las configuraciones atómicas en las moléculas. La absorción ocurre cuando esos núcleos participan en transiciones desde un estado alineado al campo aplicado hasta otro estado diferente. La cantidad de energía requerida para producir la realineación de un núcleo particular depende de factores como: intensidad del campo, configuración electrónica que rodea ese núcleo particular, anisotropia, tipo de molécula e interacciones moleculares.

Los núcleos de algunos isótopos poseen un movimiento intrínseco de giro alrededor de su eje. El giro propio (o espín) de estas partículas cargadas o su circulación, genera un momento magnético a lo largo del eje espín, si tal núcleo se coloca en un campo magnético externo, sus momentos magnéticos se podrán alinear a favor o en contra del campo aplicado. Cada núcleo individual gira alrededor de su eje y el eje del momento magnético nuclear así generado precesionará según las líneas de fuerza del campo aplicado. El campo magnético aplicado induce la alineación de los núcleos en contra de las tendencias desordenantes propias de los procesos térmicos.

Niveles de energía Magnético-Nucleares

Para que un núcleo sea magnético debe poseer un momento cinético propio (ímpetu angular) de espín con una magnitud de $(h/2\Pi)(I(I+1))^{1/2}$. Los núcleos con números de masa atómica A y un número atómico (o de carga) Z pares se comportan como cuerpos esféricos sin giro, por lo que no poseen momento magnético. Los núcleos de ^{12}C y ^{16}O son de este tipo y no son detectables en NMR. Los núcleos con A impar poseen espines semienteros y los núcleos con A par pero con Z impar, poseen espines enteros; por lo tanto, esta clase de núcleos presentarán señales en NMR

Los núcleos con espines con I = 1/2, se comportan como cuerpos esféricos con carga eléctrica y giro sobre su eje, producen los espectros con mejor resolución. Los núcleos con I = *1/2*. Son: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, y ^{31}P. Los núcleos de interés que poseen I = 3/2 son ^{7}Li, ^{11}B y ^{35}Cl. Los núcleos con espines enteros I = 1 son ^{2}H y ^{14}N.

Los núcleos con números de espín superiores a 1/2 se comportan como cuerpos cargados no esféricos que giran. Algunos núcleos se comportan como esferoides achatados (oblatos) y otros como esferoides alargados (prolatos).

Se ha demostrado que las señales de radicales libres pueden ser usadas como una medida del contenido de asfaltenos en el petróleo, estos exhiben una señal equivalente a 2-4 x 10^{18} radicales libres por gramo, ó aproximadamente uno por 100 moléculas de asfaltenos, suponiendo un peso molecular cerca de 2000 para los asfaltenos. El postulado es que los radicales libres contribuyen a la tendencia de formación de micelas

3.7 ESPECTROMETRIA DE MASAS

La Espectrometría de masas, es uno de los medios analíticos de aplicación más generalizada la cual aporta información cualitàtiva y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de compuestos orgánicos e inorgánicos. El primer espectrometro de masa fue desarrollado en Inglaterra por J.J. Thompson en 1912, y por F.W. Aston en 1919. La utilidad de la espectrometría de masa proviene del hecho de que el proceso de ionización produce por lo general una familia de partículas positivas cuya distribución según la masa es característica de la especie que le dio origen. Un espectro de masa proporciona información útil para elucidar estructuras químicas. En muchos casos los datos de espectroscopia de masas resultan más fáciles de interpretar que los espectros de infrarrojo ó n.m.r. ya que proporciona información relacionada con la masa molecular de los componentes estructurales de la muestra.
La espectrometría de masa es la técnica más utilizada en el análisis estructural del petróleo ayudando a los investigadores en el calculo de la distribución de anillos por molécula en una mezcla. Sin embargo la aplicabilidad de la técnica a fracciones no volátiles del petróleo es una de sus limitantes. La falta de

volatilidad de los asfaltenos la cual es casi necesaria, no permite la identificación de los compuestos.

Algunos investigadores desarrollaron métodos para sólidos de alto peso molecular, concluyendo que el material asfaltico consistía principalmente de estructuras cíclicas y aromáticas de anillos condensados las cuales van ligadas a largas cadenas. *(Dickie y Yen 1967)*. La porción de aromáticos de las resinas del petróleo difiere muy poco de la correspondiente a la fracción de asfaltenos. Existen también postulados de que las resinas y los asfaltenos son de pequeños fragmentos de kerogeno *(Tissot 1984)*.

Un espectro de masa de alta resolución de porfirinas extraídas de varios asfaltenos mostró la presencia de 7 a 18 grupos de metileno por molécula *(Baker 1966)*. Un estudio realizado con pirólisis/Cromatografía de gases/ espectrometría de masa *(Speight y Pancirov, 1984)*, mostró que las diferentes fracciones de asfaltenos pueden producir el mismo tipo de sistemas aromático policiclicos en el material volátil pero la distribución no es constante. Otro problema es que el método no identifica especies de nitrógeno y oxígeno si estas no se asocian en los sistemas aromáticos. El mayor inconveniente para usar esta técnica para el estudio de sistemas aromáticos en los asfaltenos, es la cantidad de material que se queda como residuo no volátil.

3.8 METODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE PESO MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS

Para efectos de modelar el comportamiento de los asfaltenos, contenidos en un crudo dado, bajo diferentes condiciones de operación, es necesario obtener una caracterización más adecuada.

Uno de los parámetros de mayor importancia para el entendimiento y la predicción del fenómeno de precipitación de los asfaltenos es el peso molecular de los mismos. Sin embargo, su determinación puede ser un verdadero problema, ya que los asfaltenos tienden a asociarse y por esta razón existen muchas conjeturas sobre el verdadero peso molecular de esta familia de hidrocarburos.

3.8.1 Reseña histórica

A principios del siglo IX los químicos se enfrentaron al problema de cómo determinar simultáneamente los pesos atómicos y las fórmulas ya, que ambos eran desconocidos. En 1811 el químico italiano Amadeo Avogadro hizo mediciones en gases y descubrió que la masa de un volumen dado de gas oxigeno eran unas 16 veces la masa del mismo volumen del gas hidrógeno, y supuso correctamente que esta relación también representaba las masas relativas de las partículas atómicas de dichos gases. Concluyó que Dalton

estaba equivocado al considerar HO como formula del agua, ya que la relación de estas masas en el agua es sólo de 8 a 1. La hipótesis de Avogadro de que volúmenes iguales de gases contienen igual número de partículas fue rechazada por Dalton y la mayoría de los químicos durante casi 50 años.

En 1860 tuvo lugar el primer congreso Internacional de química en un intento de llegar a un acuerdo sobre el problema de los pesos atómicos. En el Congreso estaba Stanislao Cannizzaro, italiano como Avogadro, que habló a favor de la hipótesis de éste de que volúmenes iguales de gases contienen igual número de moléculas. Presentó datos que mostraban que muchos de los trabajos experimentales realizados con gases y sólidos resultaban concordantes si dicha hipótesis fuera correcta. El método de Cannizzaro se limitó inicialmente a determinar los pesos atómicos de elementos que formaban compuestos gaseosos. Más tarde se trataron otros dos principios que ayudaron a establecer una escala completa de pesos atómicos: la ley de Dulong y Petit sobre las capacidades caloríficas atómicas y la ley de Mendeleev sobre periodicidad química(*Mahan, 1990*).

El peso de un mol de moléculas de un compuesto o lo que es lo mismo el peso molecular del compuesto, es igual a la suma de los pesos de los moles de átomos (peso atómico gramo) de los elementos que lo forman. El peso molecular de un compuesto es un dato imprescindible para establecer la estructura molecular. Este nos indica cuanto más pesada es una molécula en comparación con un átomo de $^{12}{}_{8}C$. Cuando decimos que el peso molecular del agua es " 18 ", significa que una molécula de agua tiene 18/12 del peso de un átomo de carbono.

Es costumbre expresar la masa de los átomos en unidades de masa atómica (uma). Una uma es la doceava parte de la masa de un mol del isótopo 12 del carbono. El promedio de las masas de una mol de todos los isótopos de un elemento se llama el peso atómico de ese elemento y se expresa en umas. El mismo peso expresado en gramos es llamado peso atómico gramo.

Los pesos atómicos fueron asignados al principio en forma relativa, utilizando una escala en la cual al hidrógeno se le daba un valor de 1. Los pesos atómicos modernos están basados en la asignación de una masa atómica de exactamente 12 para el isótopo ^{12}C. Los pesos atómicos de los elementos se toman como valores promedio, lo cual refleja la abundancia relativa de cada isótopo en cada uno de los elementos. En su estado natural, el cloro tiene un 75.53 % de ^{35}Cl, el cual tiene una masa de 34.969 umas y 24.47 % de ^{37}Cl, con una masa de 36.966 umas.

Uno de los más importantes conceptos de la química central moderna es el peso molecular. Un material puro puede ser separado en entidades moleculares las cuales tienen exactamente la misma masa, así como el mismo material. No obstante cuando existen mezclas que tienen un comportamiento quimicamente similar, pero diferente masa es difícil separarlas en componentes puros. Por ejemplo materiales con pesos moleculares de algunos cientos de unidades son realmente mezclas, todas las moléculas de tales mezclas pueden ser químicamente muy similares y tener un peso molecular

muy diferente. Por ejemplo una molécula de polietileno con peso molecular de 10 000 es difícil de distinguir químicamente de una molécula con peso molecular de 1 000 000. La mayoría de los polietilenos comerciales contienen moléculas cubriendo este intervalo. Esta muestra no tiene un único peso molecular, como es el caso de la molécula de asfaltenos, por ello es necesario considerar su distribución de pesos moleculares ó un peso molecular promedio. La distribución de pesos moleculares provee una idea completa del número relativo de moléculas de cada posible peso molecular de la muestra, esto es, una descripción más detallada de la muestra con respecto al peso molecular.

Con frecuencia es posible determinar dos valores promedio diferentes. Un valor promedio sobre el número de moléculas de un peso dado (el llamado número promedio) y otro valor promedio sobre el peso total del material de cada peso molecular (el llamado peso promedio). Para una muestra de una ancha distribución de pesos moleculares estos dos valores son completamente diferentes y su relación es una medida del ancho de la distribución.

Por lo tanto los métodos para determinar peso molecular pueden ser clasificados en dos grupos; uno grupo que incluye los métodos que dan un valor promedio y otro con métodos que proveen una distribución completa. Otra forma de clasificar los métodos para la determinación de pesos moleculares, es un grupo de aquellos que dan un peso molecular absoluto sin el uso de ningún estándar y un segundo grupo el cual requiere la calibración con algún material de peso molecular conocido. En algunos casos esta calibración debe ser llevada a cabo con materiales conocidos y además con una estructura química similar al desconocido.

La tabla 3.1 muestra algunos métodos para determinar peso molecular de acuerdo a su clasificación.

Tabla 3.1 Métodos Para la Determinación de Peso Molecular

	Peso molecular promedio	**Distribución molecular**
Absoluto	Membrana osmometrica Crioscópico Ebullométrico Dispersión de luz	Equilibrio Centrifugación
Relativo	Viscosidad Presión de vapor Osmométrica	Cromatografía por permeación en gel

Como ya se mencionó antes, los asfaltenos se consideran agregados o micellas los cuales contienen una fracción de resinas que forma la capa estabilizadora de la micela.

Por lo tanto no es sorprendente que la tendencia de los asfaltenos para asociarse en soluciones diluidas lleve a conjeturas considerables acerca del peso molecular de estos materiales. Determinar el peso molecular de los

asfaltenos ha sido un problema debido a que ellos tienen una solubilidad muy baja en los solventes usados para su determinación. También la presencia de resinas conduce a discrepancias en la determinación del peso molecular y los asfaltenos deben ser varias veces precipitados antes de la determinación del peso molecular. Esto es la precipitación cuidadosa y la selección del método de separación son muy importantes para obtener resultados significativos.

Se han utilizado diferentes métodos para la determinación del peso molecular de los asfaltenos, así como, asfaltenos de diferentes partes; llevando todos a resultados muy variados por ejemplo una investigación del peso molecular mediante centrifugación dio valores arriba de 300,000, mientras que el método de presión osmotica indica pesos moleculares de aproximadamente 80,000 y un método de película monomolecular dio valores de 80,000-140,000. Sin embargo otros procedimientos dieron valores muy bajos: 2500-4000 por el método ebulloscopico; 600-6000 por el método crioscópico; 900-2000 mediante determinación de viscosidad; 1000-4000 por coeficientes de absorción de luz; 1000-5000 por presión de vapor osmometrica y de 2000-3000 por el método de presión de vapor.

3.8.2 Presión Osmótica.

Hace unos 100 años atrás Van´t Hoff propuso una ecuación relacionando la presión osmótica y la concentración molar:

$$\Pi = mRT$$

Donde Π es la presión osmótica, m la concentración molar, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Esto puede transformarse a la siguiente ecuación:

$$\Pi = (CRT)/M$$

Donde C es la concentración en peso y M el peso molecular. Este método permite la medida del peso molecular a concentraciones muy cercanas a cero.

Sí un solvente puro y una solución en la que el solvente es separado por una membrana la cual permite el movimiento del solvente a través de esta, pero actúa como una barrera para el soluto, Entonces una diferencia del potencial químico del solvente se mantendrá cruzando la membrana. El manejo de estas fuerzas químicas actuará sobre el solvente para hacer que el flujo a través de la membrana diluya la solución.
Considerando un aparato experimental, dos cámaras son separadas por una membrana semipermeable. Un transductor colocado al lado de una de las cámaras permite la medida de la presión de esta cámara. La cámara es llenada con solvente y cerrada a la atmósfera, excepto el pasaje del solvente a través de la membrana. La otra cámara es llenada con solución y abierta a la atmósfera por el lado izquierdo. De esta forma el soluto no puede fluir hacia el solvente dado que la membrana le impide el paso, pero el solvente puede fluir en dirección a la solución debido a la diferencia de concentraciones. Como la

presión en la cámara del solvente disminuye hasta la presión diferencial cruza la membrana en contraste con el potencial químico debido al soluto en la solución. Lo que es el balance entre la fuerzas químicas y las fuerzas mecánicas en el equilibrio. La presión medida en el equilibrio cruzando la membrana es lo que se conoce como presión osmótica.

3.8.3 Presión de vapor Osmométrica.

Aunque el término osmometría fue originalmente para presión osmótica, en años recientes este se ha relacionado con diferentes métodos para la determinación de propiedades coligátivas, y uno de estos métodos es presión de vapor osmométrica.

Se sabe que a temperatura y presión constante, la presión de vapor de líquido puro disminuye sí se disuelve una substancia en él. A muy bajas concentraciones del soluto la presión de vapor disminuye de una manera proporcional a la concentración molar. Por lo tanto la presión de vapor cambia con la concentración y de una manera análoga al método de presión osmótica se puede determinar el peso molecular.

Bajo el entendimiento de que la presión de vapor disminuye por el aumento de la temperatura. Dos transmisores sensitivos a la temperatura son colocados en una cámara cerrada con una pequeña cantidad de líquido puro en el fondo. La temperatura de esta cámara es controlada considerando que ambos transmisores están exactamente a la misma temperatura y la cámara atmosférica está saturada con vapor del solvente. Una pequeña gota de solvente sobre cada transmisor nó cambia la temperatura. Pero sí el solvente sobre un transmisor es ahora reemplazado por una solución la situación cambia. La presión de vapor de la solución es más baja que la del solvente puro, y la condensación del solvente empieza desde que la presión de vapor cae a la presión atmosférica. La condensación calienta la solución hasta que la presión de vapor empieza a ser igual a la presión del solvente a la temperatura de la cámara.

La diferencia de temperaturas entre los dos transmisores se relaciona con la concentración y el peso molecular. La ecuación relativa es:

$$\Delta T = (K_1 . C)/ M$$

Donde K_1 es $(RT^2Ms) / (1000\ \Delta H_V)$, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, Ms el peso molecular del solvente, ΔH_V el calor molar de vaporización del solvente, C la concentración del soluto y M el peso molecular del soluto.

La resistencia de los transmisores cambia con la temperatura y por lo tanto para cambios muy pequeños de la temperatura, la ecuación puede ser reemplazada por:

$$\Delta R = (K . C) / M$$

La concentración y el peso molecular del soluto pueden ser directamente relacionados a una cantidad eléctrica y esta a su vez medida electrónicamente. Actualmente la tecnología permite la detección con transmisores tipo sensor de una diferencia de temperaturas menor a 10^{-5} °C .

Este método se aplica muy bien a fracciones con pesos moleculares arriba de 3000. Este método no se aplica a aceites con un punto de ebullición inicial menor de 400 °F.

3.8.4 Centrifugación.

Los pesos moleculares de moléculas gigantes como son los virus, las proteínas, los plásticos, se calculan generalmente midiendo las características de sedimentación en campos gravitacionales miles de veces más poderosos que el del globo terráqueo. Estos campos gravitacionales se obtienen usando centrifugas de alta velocidad.

La absorbancia A_r a cualquier posición radial es relacionada al peso molecular.

$$A_r = A_{ro}\, e[M (v- v_p) \omega^2 / 2 RT] (r^2 - r_0^2)$$

Donde A_{r0} es la absorbancia radial a una distancia de referencia r_0, ω es la velocidad angular, R la constante de los gases, T la temperatura en °K , v_p el volumen parcial especifico de la molecula y rh_0 es la densidad de la solución. La ecuación se resuelve con el método del simplex *(Charle, 1980)*.

3.8.5 Ebulloscopia y Crioscopia.

Otros métodos utilizados en la determinación de peso molecular han sido derivados de las propiedades coligativas de las soluciones diluidas, como son: elevación del punto de ebullición (ebulluscopia) y disminución del punto de congelación (crioscopia).

Es conocido que las soluciones hierven a una temperatura superior y congelan a una temperatura inferior que la del solvente puro; ambos efectos son consecuencia directa del descenso de la presión de vapor en las soluciones. Si se designa por ΔT el aumento de la temperatura de ebullición ó el descenso de la temperatura de congelación se encuentra:

$$A = abc$$

Teniendo en cuenta que la expresión resulta:

$$\frac{(\Delta T)_1}{(\Delta T)_2} = \frac{X_1}{X_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

Si se supone que m_2 = 1 mol kg^{-1}, entonces $(\Delta T)_2$ será el aumento molal de la temperatura de ebullición, Δ_{eb} -también denominado constante ebulloscópica-, o el descenso molal de la temperatura de congelación, Δ_{cr},. -también denominado constante crioscópica. Introduciendo las constantes ebulloscópica ó crioscópica y suprimiendo subíndices innecesarios se obtiene:

$$\Delta T = \Delta_{eb} m \qquad \text{ó} \qquad \Delta T = \Delta_{cr} m$$

Donde:

$$m = (w_s * 1000)/(W_s * w_d)$$

Siendo w_s los gramos de sustancia de peso molecular W_S que se han disuelto en w_d gramos de disolvente. La expresión siguiente sirve para calcular el peso molecular en función de los datos experimentales*(Guardiola, 1981)*.

$$W_s = (\Delta_{pb}.w_s.1000)/(\Delta T.w_d)$$

ó

$$W_s = (\Delta_{cr}.w_s.1000)/(\Delta T.w_d)$$

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el análisis de la mezcla compleja de asfaltenos, es necesaria su separación del crudo. Esta separación se lleva a cabo en base a parámetros de solubilidad y polaridad con algunos solventes. Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante. Por ejemplo, la cantidad de precipitado usando n-pentano puede ser dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se utiliza n-heptano, tal como se ve en la figura 4.1 *(Corbett y Petrossi, 1978).*

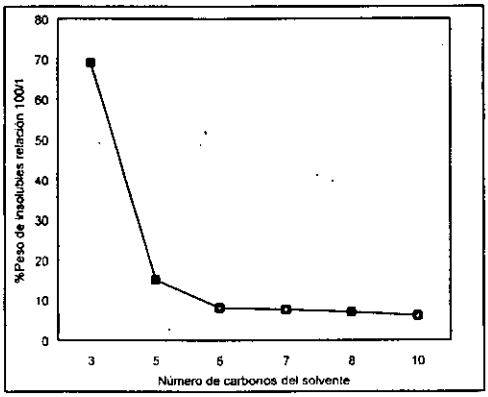


Figura 4.1 Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles *(Corbett y Petrossi, 1978).*

4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se seleccionaron cuatro muestras de aceite, dos de origen terrestre-lacustre y dos de origen marino. Los diferentes aceites presentan los siguientes grados API:

Aceite	°API
Chinchorro-3	32.48
Palangre-1	32.10
Kanaab-101	29
Taratunich-101	31.93

Las cuatro muestras de Asfaltenos se prepararon de acuerdo a los métodos ASTM D-207 e IP 143 (ANEXO A).

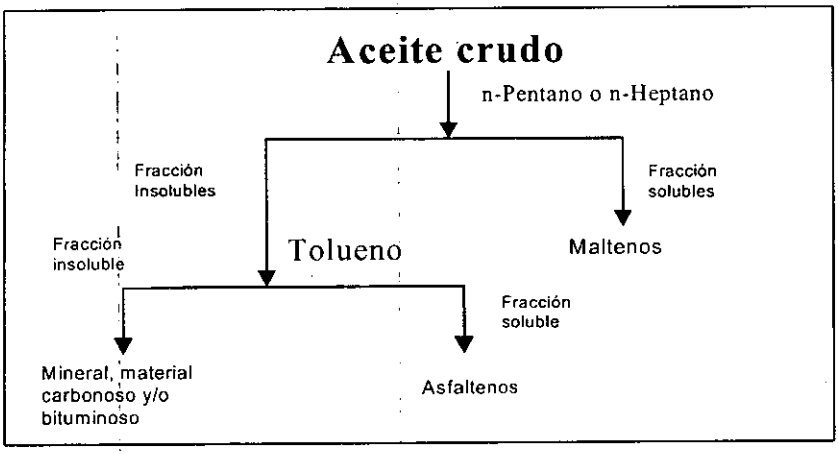


Figura 4.2 Esquema de separación de varias fracciones del petróleo.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

4.1.1 Diagrama de flujo de preparación de muestras de asfaltenos.

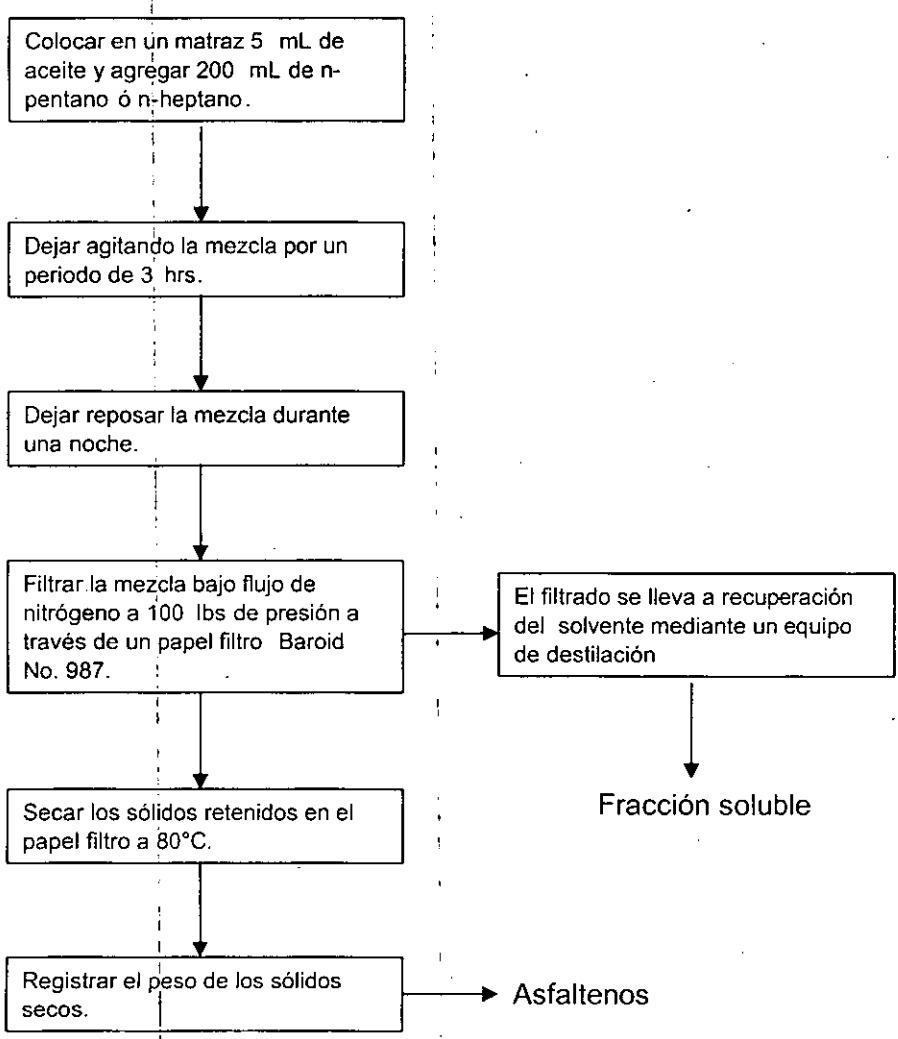


Figura 4.3 Diagrama de flujo de preparación de muestras de asfaltenos.

4.2 ANALISIS ELEMENTAL

La determinación del % peso de Carbón, Hidrógeno, Nitrógeno y Oxigeno se llevó a cabo en base al método IMP-QA-208 (Anexo B). En un analizador CHN-O RAPID HERAUS diseñado básicamente para dos tipos de operación: Por un lado los elementos de una muestra Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno pueden ser determinados simultáneamente en un solo análisis y por otro lado mediante una conversión es posible determinar el oxigeno. El equipo cuenta con una computadora Hewlett Packard 9123, con un monitor HP 150II TOCHSCREEN, una impresora HP THINKJET y una micro-balanza Perkin-Elmer AD-4 autobalance como equipo auxiliar para efectuar este método de prueba.

La determinación del % peso de azufre se llevó a cabo en base al método IMP-QA-202 (Anexo B). En un sistema Leco para azufre modelo SC-32 equipado con una consola de control.

4.3 PESO MOLECULAR POR PRESION DE VAPOR OSMOTICA

La determinación de peso molecular mediante presión de vapor osmótica se llevó a cabo en un Osmométro Corona Wescan 232-A, siguiendo el método ASTM D-2503-67(ANEXO C). Las muestras se diluyeron en Tolueno.previo a su análisis

4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

La determinación de los elementos pesados se hizo en un Espectrómetro de Absorción Atómica Varian Plus 20 siguiendo el método API RP 13K-96 (ANEXO D).

4.5 CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS

Los tipos de hidrocarburos como parafinas, aromáticos y polares se determinaron empleando un Cromatografo de Líquidos HP de la serie 1100 con detector de diodos. La elución de las muestras se llevo a cabo utilizando hexano, diclorometano y alcohol isopropilico como fase móvil a través de 2 columnas

marca PAC Cyano-Amino y DNPA, (Di-nitro-anilino propyl), en base al método ASTM D-2007 (ANEXO E).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Se corrieron los espectros de infrarrojo de las muestras de asfaltenos utilizando un espectrometro de infrarrojo con Transformadas de Fourier Bruker Equinox. Las muestras se prepararon en discos de KBr (Bromuro de potasio), y los espectros se registraron en el intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1}.

4.7 DIFRACCION DE RAYOS-X

Para la identificación de fases cristalinas presentes en las muestras de asfaltenos se aplicó la técnica de difracción de rayos-X empleando un Difractometro D500 de SIEMENS el cual usa la radiación CuKα (radiación monocromática del nivel K del cobre).

CAPITULO V

RESULTADOS

Los resultados de los análisis aplicados a las cuatro muestras de aceite (Chinchorro-3, Palangre-1, Kaanab-101 y Taratunich-101), se presentan a continuación.

1. En la tabla 5.1 se muestra el contenido de asfáltenos de los cuatro aceites, empleando como agente precipitante n-pentano y n-heptano.

Tabla 5.1. Contenido de Asfaltenos en el aceite Precipitados con nC_5 y nC_7 (en % peso)

Muestra	Precipitados con nC_5	Precipitados con nC_7
Chinchorro-3	2.53	1.59
Palangre-1	1.98	0.71
Kanaab-101	3.10	1.80
Taratunich-101	8.50	6.69

2. El análisis elemental tanto de los aceites como de los asfaltenos precipitados con n-heptano se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Análisis Elemental de los Aceites y Asfaltenos												
	Aceite						Asfaltenos					
Muestra	C	H	N	O	S	H/C	C	H	N	O	S	H/C
Chinchorro-3	85.27	12.91	0.329	0.13	1.34	1.818	86.6	7.2	0.56	2.94	2.7	0.997
Palangre-1	84.66	12.98	0.052	1.13	1.168	1.839	81.5	7.85	0.64	5.08	5.28	1.136
Kanaab-101	85.10	12.82	0.141	0.56	1.30	1.807						
Taratunich-101	85.00	12.40	0.188	0.63	1.70	1.750	87.2	7.7	0.86	1.14	3.1	1.059

3. El peso molecular de los asfaltenos precipitados con n-pentano y n-heptano se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Peso Molecular de los Asfaltenos por Presión de Vapor Osmométrica.	
Muestra	Peso molecular
Chinchorro-3	1800
Palangre-1	1242
Kanab-101	1404
Taratunich-101	3002

4. El contenido de metales de los asfaltenos precipitados con n-pentano y determinados por espectroscopia de Absorción Atómica se presentan en la tabla 5.4

Tabla 5.4 Contenido en Metales de los asfaltenos precipitados con n-pentano obtenido por Espectroscopia de Absorción Atómica.							
Concentración en ppm.							
Muestra	Ni	Cu	Fe	Si	Zn	Ba	Al
Chinchorro-3	0.73	0.97	5.49	103.56	1.14	2.03	6.00
Palangre-1	0.28	2.47	2.25	111.21	2.39	2.78	5.93
Kanaab-101	0.93	2.54	13.07	468.15	3.91	13.85	29.23
Taratunich-101	1.21	1.77	6.16	318.31	2.92	3.25	11.14

5. Los análisis por cromatografía de permeación en gel para determinar los principales tipos de hidrocarburos presentes en los aceites se encuentran en la tabla 5.5, mientras que los resultados para los asfaltenos precipitados con nC_5 se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.5 Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel de los Aceites (en % en peso)				
Tipo de hidrocarburo	Chinchorro-3	Palangre-1	Kanaab-101	Taratunich-101
Saturados	28.1	30.1	23.4	20.8
Un anillo	22.3	23.1	23.7	21.1
Dos anillos	11.3	11.7	14.8	14.9
Tres anillos	8.0	8.7	9.2	10.4
Cuatro anillos	11.0	9.3	11.7	13.0
Polares	19.4	16.7	17.2	19.8
Por ciento en masa recuperado	33	38	51	56

Tabla 5.6 Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel de los Asfaltenos (en % en peso)				
Tipo de hidrocarburo	Chinchorro-3	Palangre-1	Kanaab-101	Taratunich-101
Saturados	8.8	16.4	19.6	9.2
Un anillo	1.8	3.2	6.2	2.6
Dos anillos	0.0	0.0	0.9	1.2
Tres anillos	0.0	0.0	0.0	0.3
Cuatro anillos	20.1	8.5	13.7	8.0
Polares	69.3	71.9	59.6	78.8
Por ciento en masa recuperado	55	33	24	34

6. La determinación de las diferentes estructuras químicas asociadas a cada tipo de hidrocarburo encontrados en las muestras de aceites y asfaltenos se muestran en las tablas 5.7 y 5.8.

Tabla 5.7 Determinación de las estructuras químicas en los aceites (en % peso)								
	Chinchorro-3		Palangre-1		Kanaab-101		Taratunich-101	
	Estructuras asociadas							
Tipo de hidrocarburo	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales
Saturados		28.1	0.1	30.1	0.1	23.2	0.1	20.7
Un anillo	1.9	20.3	2.8	20.3	2.9	20.9	2.8	18.3
Dos anillos	3.1	8.3	4.0	7.7	4.5	10.3	4.9	10.0
Tres anillos	1.7	6.3	1.8	6.8	1.9	7.3	2.2	8.2
Cuatro anillos	1.5	9.4	2.0	7.7	2.1	9.6	2.5	10.5
Polares	3.5	15.9	3.4	13.2	4.2	13.0	5.6	14.2

Tabla 5.8 Determinación de estructuras químicas en los Asfaltenos (en % peso)

	Chinchorro-3		Palangre-1		Kanaab-101		Taratunich-101	
	Estructuras asociadas							
Tipo de hidrocarburo	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales	Aromáticos	Cadenas lineales
Saturados	----	8.8	----	16.4	----	19.6	----	9.1
Un anillo	0.3	1.5	0.2	3.0	0.5	5.7	0.2	2.3
Dos anillos	----	----	----	----	0.9	----	0.6	0.7
Tres anillos	----	----	----	----	----	----	0.2	0.1
Cuatro anillos	2.1	18.0	1.3	7.2	1.4	12.3	0.8	7.1
Polares	24.9	44.4	15.3	56.5	13.1	46.4	22.0	56.7

7. La identificación de los grupos funcionales predominantes en las muestras de asfaltenos precipitados con n-pentano se llevo a cabo mediante FTIR, los espectros se presentan en las figuras 5.1 y 5.2 y los resultados se condensan en la tabla 5.9.

8. Los resultados del análisis por difracción de rayos X se muestran en las figuras 5.3 y 5.4.

Tabla 5.9 Identificación de las Bandas de Vibración Encontradas en los Espectros FITR de las Muestras.

	Número de onda en cm^{-1}			
	Asfaltenos provenientes del aceite			
Identificación	Chinchorro-3	Palangre-1	Kanaab-101	Taratunichi-101
Compuestos con grupos OH que forman enlaces de hidrógeno intermoleculares.	3441	---	3440	---
		3425		3426
Vibraciones del enlace C-H en el anillo aromático.	3050	3050	3060	3060
Vibración de los átomos de hidrógeno en el grupo CH_3 en cadenas alifaticas.	2960 (hombro)	2960 (hombro)	2960 (hombro)	2960 (hombro)
Vibración de los átomos de hidrógeno en el grupo CH_2 en cadenas alifaticas (in-phase).	2922	2918	2922	2921
Vibración de los átomos de hidrógeno en el grupo CH_2 en cadenas alifaticas (out-of-phase).	2851	2848	2851	2851
Posible vibración del grupo S-H.	2740 (hombro débil)	2730 (hombro débil)	2735 (hombro débil)	2730 (hombro débil)
Vibración del grupo C=O posiblemente en cetonas o en ácidos carboxílicos	1710	1740	1690	1690
Vibración del anillo aromático.	1598	1599	1598	1598
Enlace C-CH_3 en cadenas alifaticas (asimétrico).	1458	1455	1457	1457
Enlace C-CH_3 en cadenas alifaticas (simétrico).	1375	1373	1377	1374
Vibración de deformación del grupo OH	---	1180	---	---
Vibración del grupo C-O en alcoholes insaturados ó posiblemente del grupo Si-O.	1029	1030	1030	1030
Vibraciones de los sustituyentes del anillo aromático, fuera del plano del anillo, registrándose de 2 hasta 5 señales	875	858	875	870
	811	802	806	808
	735	735		735
Cadenas con más de cuatro grupos -CH_2-	720	720	750	750

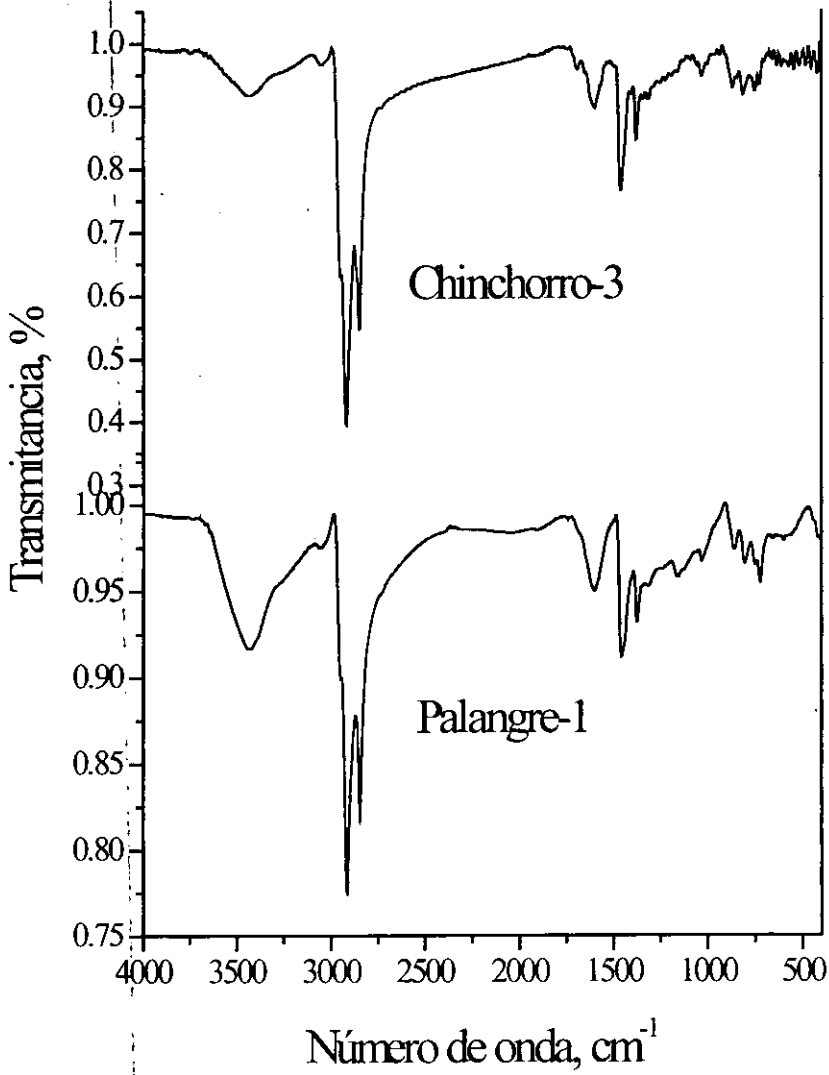


Figura 5. 1 Espectros de Infrarrojo de los asfaltenos Chichorro-3 y Palangre-1.

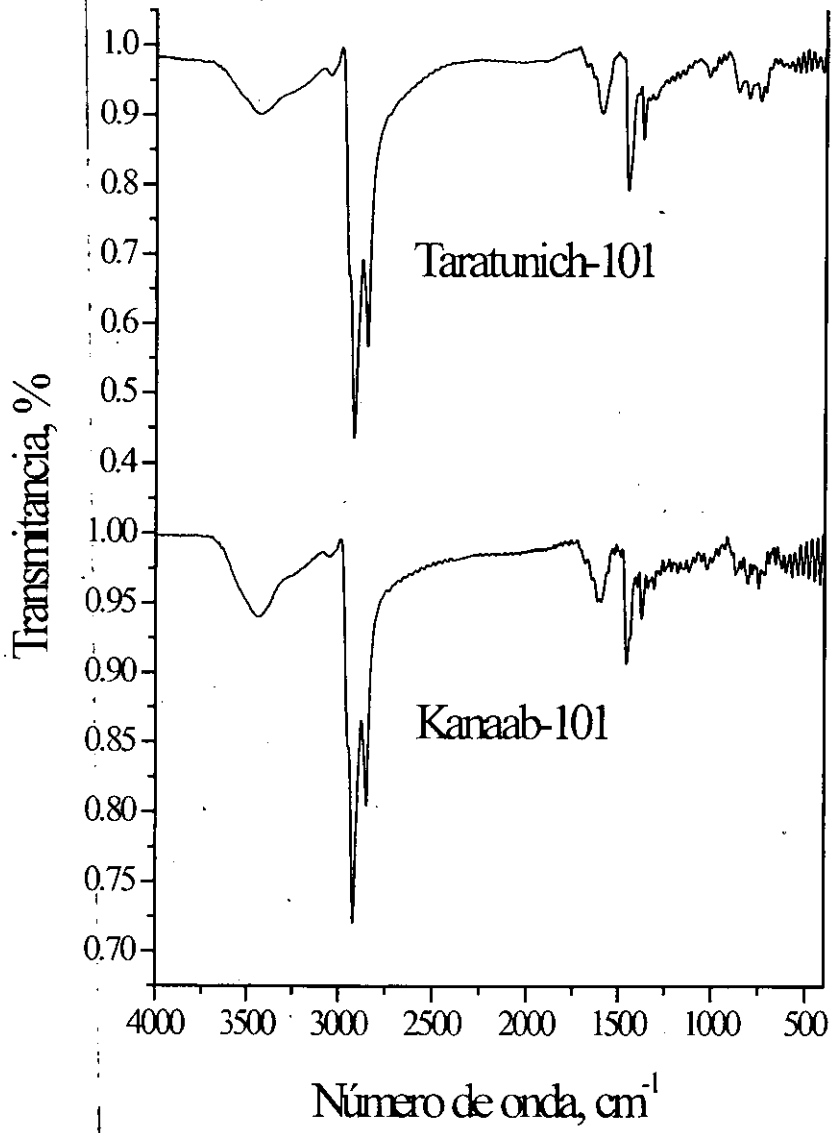


Figura 5.2 Espectros de Infrarrojo de los asfaltenos Taratunich-101 y Kanaab-101.

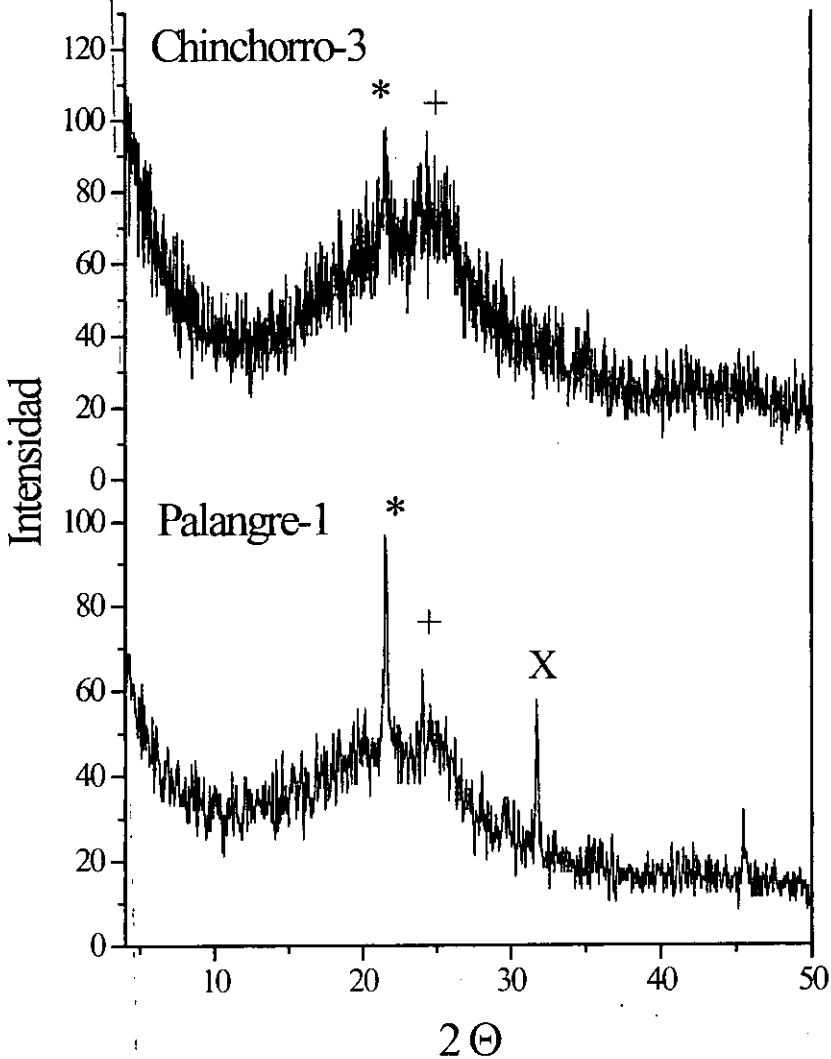


Figura 5.3.- Espectros de difracción de rayos-X del asfalteno proveniente del aceite Chinchorro-3 y Palangre-1.
Simbolo: *)Alumino-silicatos; +)Barita; X) Cloruro de Sodio

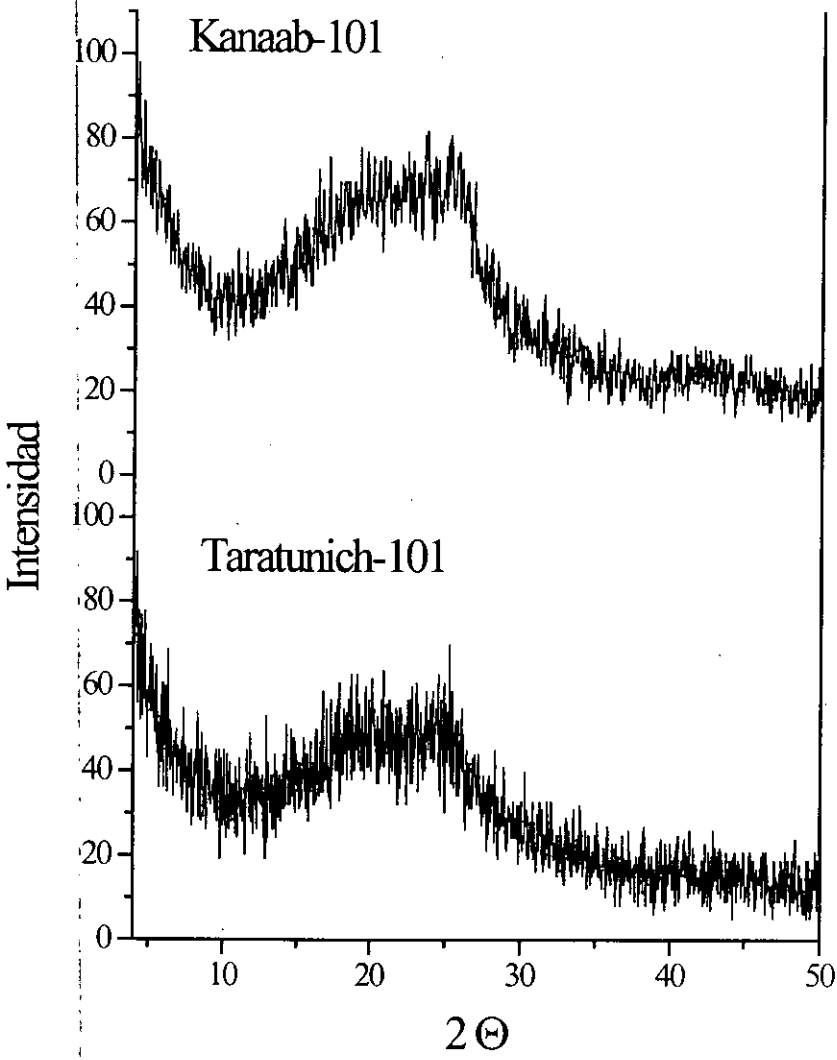


Figura 5.4.- Espectros de difracción de rayos-X de los asfaltenos provenientes del aceites Taratunich-101 y Kanaab-101.

CAPITULO VI

ANALISIS DE RESULTADOS

1. Los aceites analizados en este trabajo presentan dos orígenes geológicos diferentes. Así, Chinchorro-3 y Palangre-1 provenientes del Activo Bellota-Chichorro tienen un origen geológico terrestre-lacustre, lo que significa que el material orgánico primario haya sido constituido principalmente por plantas. Por el otro lado, Taratunich-101 y Kaanab-101 provenientes del Activo Abratun tienen un franco origen marino lo que significa que el material orgánico principal haya sido de organismos marinos.

   El contenido de asfaltenos, hidrógeno y parafinas del petróleo es dependiente del origen de este. De esta manera se puede decir que los aceites de origen marino presentan un mayor contenido de asfaltenos que los de origen terrestre-lacustre; mientras que el contenido de hidrógeno es mayor en el aceite de origen terrestre-lacustre. En lo que respecta a las parafinas estas se encuentran en mayor proporción en los aceites de origen terrestre-lacustre.

2. El contenido de asfaltenos de las cuatro muestras difieren tanto entre sí, como en relación al agente precipitante empleado. Así el aceite Taratunich-101 es el que mayor contenido de asfaltenos presenta mientras que aceite Palangre-101 es el que tiene menos asfaltenos (Ver tabla 5.1). El contenido de asfalteno obtenido al precipitarlo con n-pentano es mayor que el obtenido con n-heptano lo que concuerda con información de literatura (Corbett y Petrosi, 1978). En conjunto los aceites de origen terrestre muestran menor contenido de asfaltenos que los de origen marino.

3. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxigeno y azufre es similar en todas las muestras de aceite. Sin embargo los aceites de origen terrestre presentan mayor contenido de hidrógeno. De acuerdo a la tabla 5.2 el Taratunich-101 contiene más azufre (1.70 % en peso), y el que menos azufre presenta es el Kanaab-101 (1.30 % en peso). El aceite Palangre-101 es el que presenta el mayor contenido de oxigeno (1.13 % en peso) mientras que el aceite Chinchorro-3 es el que presenta el menor contenido de oxígeno (0.13 % en peso).

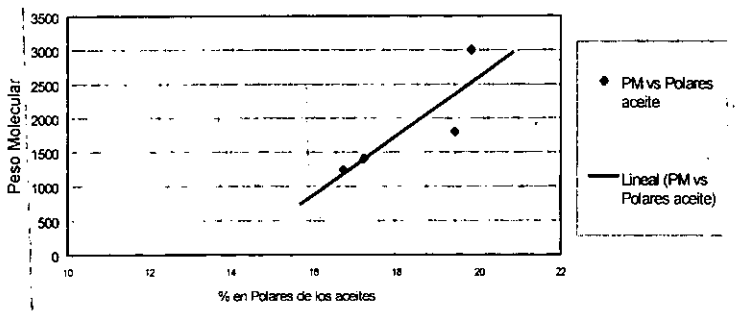
El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxigeno y azufre es variable en todas las muestras de asfaltenos, aunque no todos se encuentran dentro de los intervalos de composición reportados en literatura (Speight, 1981). Los asfaltenos Chinchorro-3 y Taratunich-101 presentan una relación atómica H/C menor que la señalada en literatura. Palangre–1 contiene más oxígeno que el señalado en literatura y es posible que su origen no sea orgánico. lo cual es similar en todas las muestra.

4. El peso molecular medido por presión de vapor osmométrica, en solución de tolueno indica que se trata de moléculas cuyo tamaño no es muy grande, (Ver tabla 5.3), así como se confirma en literatura (Moschopedis, 1976). Además se encontró una relación tipo lineal entre el peso molecular de las muestras de asfaltenos y el contenido de compuestos polares de los respectivos aceites, como se muestra en la figura 6.1.La forma de la ecuación es la siguiente:

$$PM = 434.12(\%\ \text{polares aceite}) - 6071.5$$

Con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.72$.

Figura 6.1 Correlación entre el contenido de polares en los aceites y el Peso molecular de los asfaltenos respectivos.



Gráfica 6.1 Correlación entre el contenido en saturados y polares en los aceites y el Peso molecular de los asfaltenos respectivos.

5. Los otros elementos encontrados en los asfaltenos son principalmente el silicio, seguido del hierro, bario y aluminio. Con base a los resultados presentados en la tabla 5.4 se puede observar que el asfalteno de origen marino contiene mayor proporción de los elementos mencionados. De estos dos el asfalteno Kanaab-101 es el que presenta el mayor contenido que los demás asfaltenos.

6. Los análisis por difracción de rayos X confirman la presencia de compuestos cristalinos como aluminosilicatos, sulfato de bario y cloruro de sodio, pero solo en los asfaltenos de Chinchorro-3 y Palangre-1, ambos de origen terrestre-lacustre (Ver figura 5.1). El primer compuesto puede tener como origen la roca almacenadora del yacimiento mientras que los siguientes dos minerales posiblemente provengan del material empleado durante el trabajo de perforación de pozos. En los difractogramas de los asfaltenos Kanaab-101 y Taratunich-101, ambos de origen marino, no se registro ningún tipo de señal correspondiente a compuestos cristalinos. Además, todos los difractogramas indican que las muestras de asfaltenos tienen principalmente una estructura amorfa o contiene microcristalitos (Ver figuras 5.5 a 5.8).

7. El análisis por Cromatografía de Líquidos de los aceites indican que estos presentan en general una pobre solubilidad en los solventes empleados en el método como: diclorometano, hexano y alcohol isopropilico. Los aceites Taratunich-101 y Kanaab-101 ambos de origen marino presentan una mayor solubilidad que los de origen terrestre-lacustre y mayor contenido en compuestos aromáticos (Ver tabla 5.5). Mientras que los aceites de origen terrestre-lacustre, tienen menor solubilidad en los solventes mencionados y presentan mayor contenido de saturados que los anteriores. En cuanto al contenido de polares este es variable en los aceites de ambos orígenes.

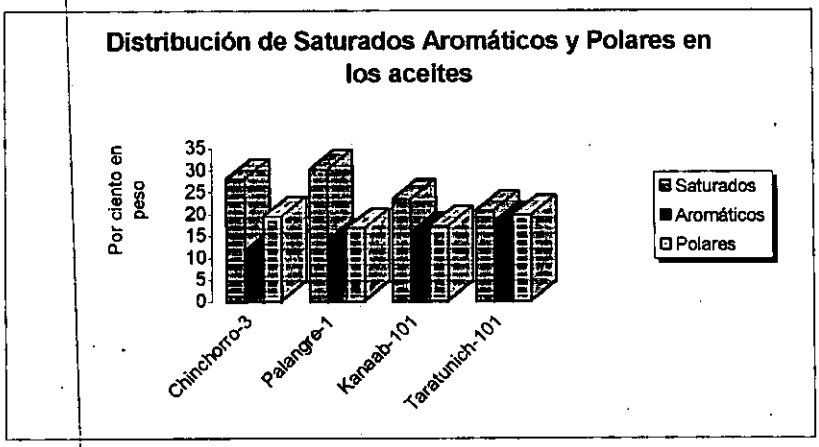


Figura 6.2 Distribución de Aromáticos, Polares y Saturados de los diferentes Aceites analizados.

8. El análisis por cromatografía de líquidos de los asfaltenos indica que se pudo analizar hasta un 55 % en peso del total de las muestras (Ver

tabla 5.6). Esto significa que los asfaltenos presentan una pobre solubilidad en los solventes polares usados en el método como: diclorometano, hexano y alcohol isopropílico. El asfalteno Chinchorro-3 es el que mayor solubilidad presenta de las cuatro muestras de asfaltenos. Todas las muestras contienen mayormente compuestos polares (59.6 a 78.8 % en peso) y en menor proporción compuestos parafinicos (8.81 a 19.6 % en peso) y aromáticos (11.7 a 21.9 % en peso) (ver Figura 6.3).

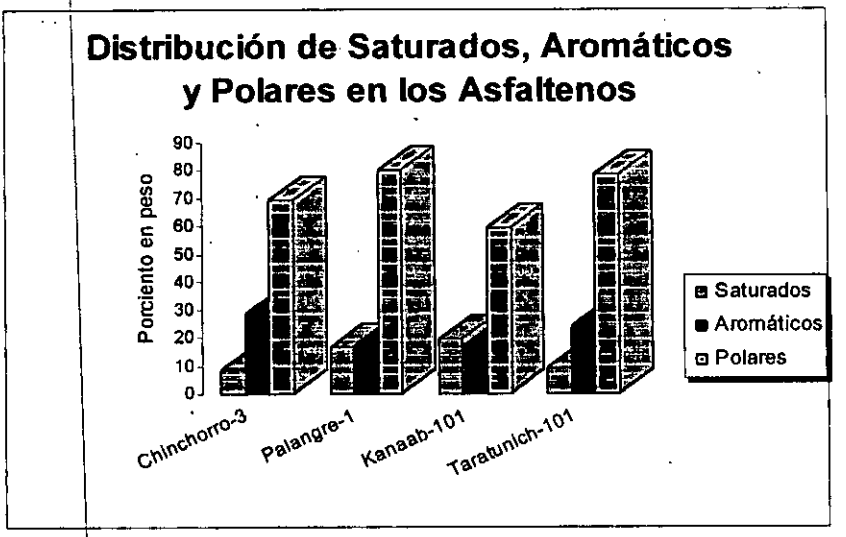
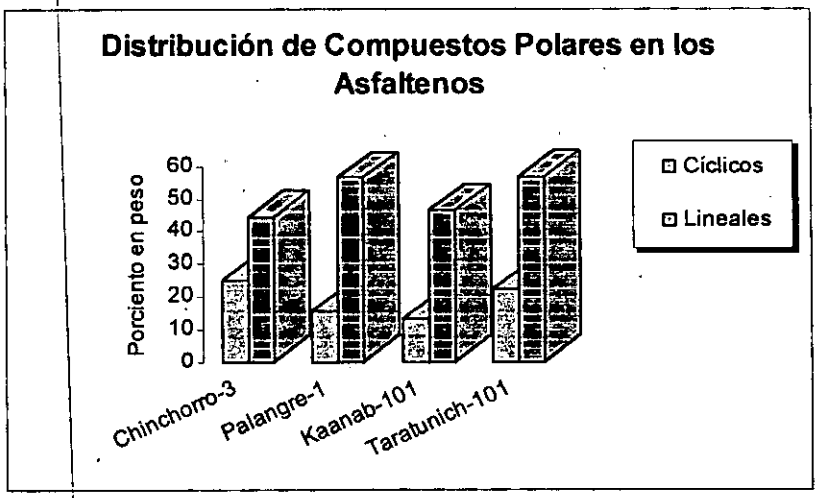


Figura 6.3 Distribución de Aromáticos, Polares y Saturados en los Asfaltenos provenientes de los diferentes aceites analizados.

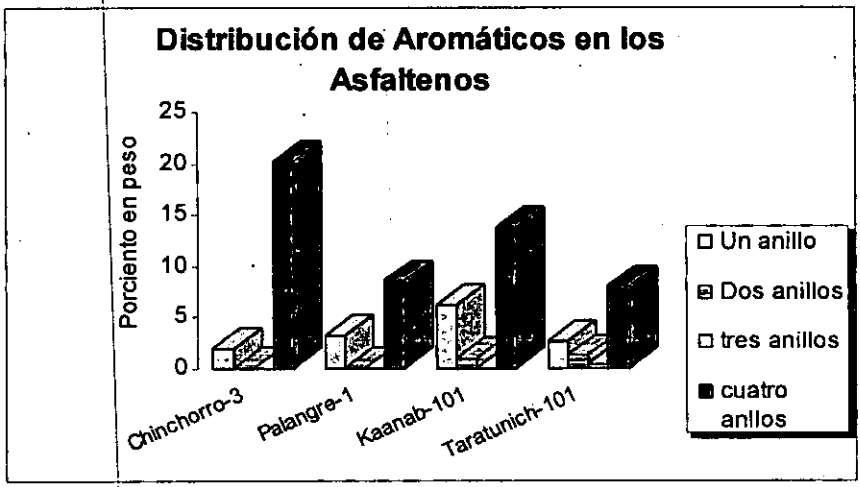
Aunque todas las muestras analizadas contienen mayormente compuestos polares, el que mayor cantidad presentó fue el asfalteno Taratunich-101 con 78.8 % en peso. Sin embargo, son los compuestos polares polares con estructura tipo lineal los que predominan en las cuatro muestras, (Figura 6.4) y especialmente en las muestras de asfaltenos Palangre-1 y Taratunich-101. La fracción de cada asfalteno, soluble en solventes polares conserva compuestos parafínicos. Esto se observa principalmente en el asfalteno Kanaab-101 que contiene la mayor proporción de parafinas (19.6 % en peso) (Figura 6.4).

En el caso de los aromáticos, se observa que estos están formados por uno, dos, tres y hasta cuatro anillos (Ver figura 6.5). Los asfaltenos Chinchorro-3, Palangre-1 y Kanaab-101 contienen compuestos de uno y cuatro anillos aromáticos, mientras que el Taratunich-101 contiene compuestos con todos los anillos mencionados.

Por otro lado, los aromáticos con cuatro anillos y cadenas lineales laterales son los que dominan entre todos los compuestos aromáticos de las muestras de asfalteno. Específicamente, los asfaltenos Chinchorro-3 seguido de Kanaab-101 son los que presentan este tipo de aromáticos en mayor proporción (Ver tabla 5.8).



Gráfica 6.4. Distribución Compuestos Polares en los Asfaltenos de las cuatro diferentes muestras de aceite analizadas.



Gráfica 6.5 Distribución de Compuestos Cíclicos en los Asfaltenos provenientes de las cuatro muestras de aceite analizadas.

Espectroscopia de infrarrojo

En los espectros de las muestras de asfaltenos se observó lo siguiente:

La banda ancha que cubre el intervalo de 3300 a 3650 cm^{-1} se presenta cuando se detectan compuestos conteniendo grupos OH. La frecuencia registrada indica que se trata de compuestos con grupos OH que forman puentes de hidrógeno inter-moleculares. Otra señal que se registra es a 1029 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de grupo C-O en alcoholes insaturados ó del grupo Si-O.

La señal registrada en el intervalo de 3025 a 3075 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace C-H en anillos aromáticos. La confirmación de la presencia de los compuestos aromáticos se da al observar la presencia de la banda a 1598 cm^{-1} que corresponde a la vibración de anillo aromático. Otras señales que corresponden a los sustituyentes del anillo aromático se observan en el intervalo de bandas de 875 a 735 cm^{-1}. En este intervalo se identifican las vibraciones de los sustituyentes del anillo aromático que vibran fuera del plano del anillo. Con base a las bandas encontradas se deduce que la presencia de aromáticos en todas las muestra de asfaltenos es indudable.

Otras señales de considerable importancia que se observaron en los espectros son a 2960, 2922 y 2851 cm^{-1}. En estas posiciones se identifican las vibraciones (streching) de los átomos de hidrógeno en el grupo CH_3, las vibraciones (Streching) de los átomos de hidrógeno en el grupo CH_2 (*in phase*) y las vibraciones del mismo grupo pero en (*out-of-phase*), respectivamente. Otras bandas que se presentan cuando los hidrocarburos lineales están presentes son las que corresponden a las vibraciones de los enlaces $C\text{-}CH_3$ y $C\text{-}CH_2$. Estas bandas se registran a 1458 y 1375 cm^{-1} respectivamente. Aunado a estas se identifico una señal a 720 cm^{-1} pero solo en los asfaltenos Chinchorro-3 y Palangre-1 con la cual se confirma la presencia de hidrocarburos lineales con más de cuatro carbonos en la molécula.

En el espectro proveniente del asfalteno Palangre-1 se encontró una señal a 1740 cm^{-1} que posiblemente corresponde a la vibración del enlace C=O en ésteres de ácidos carboxilicos (Bellamy, 1975). La vibración correspondiente al enlace –C-O- se encuentra a 1180 cm^{-1}. Mientras que en el asfalteno Chinchorro-3 se encontró una señal a 1710 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace C=O específicamente en ácidos carboxílicos saturados (Bellamy, 1975).
Por otro lado, la banda ancha que presenta una débil señal a 2740 cm^{-1} corresponde posiblemente a la vibración del enlace S-H en compuestos que contienen azufre (tioles o tiofenoles).

CONCLUSIONES

Las fracciones pesadas del petróleo, principalmente los asfaltenos son sólidos y presentan baja solubilidad en los solventes polares más comunes.

Los aceites seleccionados provienen de dos ambientes geoquímicos originales diferentes. Dos de los cuales son de origen terrestre-lacustre y los otros dos de origen marino

Su caracterización desde el punto de vista orgánico e inorgánico condujo a la aplicación de las técnicas para identificar este tipo de compuestos. Así, de esta manera, la cromatografía de líquidos de alta resolución y la espectroscopia de absorción en el infrarrojo son técnicas analíticas capaces de identificar estructuras orgánicas. Mientras que la Difracción de rayos X y la espectroscopia de absorción atómica permiten la identificación de estructuras cristalinas y metálicas respectivamente.

El contenido en asfaltenos de estos aceites se relaciona aparentemente con su origen geoquímico. Así, los aceites de origen terrestre-lacustre contienen menos asfaltenos que los de origen marino. Además se confirma que el mayor contenido de asfaltenos se obtiene al precipitarlos con n-pentano.

El contenido en carbón e hidrógeno, así como, la relación atómica H/C es variable en todas las muestras de asfaltenos, por lo que de deduce que no conserva relación con el origen de los aceites.

Por cromatografia de líquidos solo es posible analizar hasta un 55 % en peso del total de las muestras de asfaltenos, por lo que la composición del restante 45 % en peso de cada muestra se desconoce. El mayor por ciento de la fracción soluble de cada muestra esta constituido principalmente por compuestos polares de tipo lineal, seguido en menor proporción por aromáticos con uno, dos, tres y hasta cuatro anillos aromáticos condensados y cadenas alifáticas laterales y finalmente una pequeña proporción de compuestos parafínicos. El contenido de estructuras químicas encontradas en estas muestras no conserva relación con el origen de los aceites.

El análisis por espectroscopia de infrarrojo no mostró una diferencia marcada entre las estructuras de los asfaltenos en cuanto a su origen. La única diferencia que se encontró fue una señal a 720 cm^{-1} registrada solamente en los asfaltenos de origen terrestre-lacustre, lo que significa que solo los asfaltenos de este origen contienen hidrocarburos lineales con más de cuatro

carbonos en la molécula. Por lo observado en los espectros de las muestras de asfaltenos se puede decir que estos están compuestos en su mayoria por cadenas de hidrocarburos lineales y aromáticos con algunos compuestos con puentes de hidrogeno intermoleculares como tioles o ésteres de los ácidos carboxílicos y probablemente algunos compuestos que contienen silicio.

El peso molecular promedio de los asfaltenos proporciona una buena correlación con el contenido en polares de los aceites independientemente del origen geoquímico. Esta correlación se presenta como:

$$PM = 434.12(\%\ \text{polares aceite}) - 6071.5$$

En cuanto a la presencia de otros elementos se encontró que los asfaltenos de origen marino presentan un mayor contenido de silicio, aluminio, hierro y bario que los de origen terrestre. Por otro lado la presencia de compuestos cristalinos se puede relacionar con el origen de los asfaltenos. Así, podemos decir que solo los asfaltenos de origen terrestre-lacustre contienen algunas estructuras cristalinas como: aluminosilicatos provenientes tal vez de la roca almacenadora, ó sulfato de bario y cloruro de sodio provenientes del material empleado en la perforación de pozos. Por lo que se puede suponer que los elementos encontrados en los asfaltenos de origen marino provienen de los mismos tipos de compuestos que en el caso de los asfaltenos de origen terrestre-lacustre. Sin embargo en éstos se presenta un menor grado de cristalización de los compuestos inorgánicos.

A partir de los resultados proporcionados por las técnicas aplicadas se puede concluir que, los asfaltenos están constituidos por diferentes tipos de estructuras químicas con dominancia de sistemas aromáticos condensados y con cadenas alifáticas laterales. Además es evidente la presencia de minerales en cuya composición se encuentra el silicio, aluminio, bario y hierro los cuales pueden presentar cristalinidad. Por otro lado las moléculas orgánicas contenidas en estas muestras son relativamente pequeñas ya que el intervalo de peso molecular es de 1000 a 4000 umas.

Bibliografía

Capitulo I

Burcik, Emil, J.; "Properties of Petroleum Reservoir Fluids"; Edit. IHRDC; 1ª edición; Boston, U. S. A. 1979, 1.

Demetrio, C. R.; "Valoración Tecnológica del Petóleo Crudo y sus Productos"; Instituto Politécnico Nacional.

James, H. G. Y Glem E. H.; "Refino del Petróleo"; edit. Reverte. S.A.; 1ª edición; España 1986, 17.

McCain, W. D. Jr; "The Propierties of Petroleum fluids"; Edit. Pm Well; 2ª edición; Tulsa Oklahoma 1990, 40.

Mohammad, R. R. "Prediction of Thermophysical Propierties of Petroleum Fracctions"; The Pennsylvania State University The Graduate School Department Of Chemical Engineering; Agosto 1979.

Nelson, W. L.; "Refinación de Petroleos"; Edit. Reverte; 3ª edición; México 1958, 21.

Petroleos Mexicanos, " El Petroleo", 1ª Edición 1988.

The Institute of Petroleum, "Moderna Tecnología del Petróleo", Edit. Reverte S. A. , 1ª edición, México 1963.

Tiratsoo; "Petroleum Geology"; Edit. METHUEN and CO.LTD; 1ª edición; London Gran Bretaña 1951, 3.

Tissot, B. P. y Welte, D. H.; "Petroleum Formation and Occurrence";Edit. SPRINGER.VERLAG; 1ª edición; Berlin Heidelberg 1978, 373.

Capitulo II

Boussingault, J. B. *Ana. Chim. Phys.* 1837, **64**, 141.

Dickic, J. P. and Yen, T. F. *Anal. Chem.* 1967, **39**, 1847.

Ignasiak, T. M., Kemp-Jones, A.V. and Strausz, O. P. J. *Org. Chem.* 1977, **42**, 312.

James, W. B. and Norman, C. L.; "Chemistry of asphaltene"; 1ª edición; Impreso por American Chemical Society, U. S. A. 1981.

Kaoru Masuda, Osamu Okuma, Takashi Nishizawa, Mariko Kanaji and Tetsu Matsumara, *Fuel*, 1996, **75**, 295.

Latif, H. Ali, Khalid A. Al-Ghannam and Jasim M. Al-Rawi, *Fuel,* 1990, **69**, 519.

Marcuson, J. Z. Angew. *Chem.* 1919, **32**, 113.

Moschopedis, S. E., John, F. F. And Spéight, J. G.; *Fuel,* 1976, **55**, 227.

Nellensteyn, F. J. " The Constitution of Asphalt"; *Journal of the Institute of Petroleum Technology,* 1924, **10**, 311.

Nellensteyn, F. J. Wold Pet. Congr., London 1933, **2**, 616.

Payzant, J. D., Rubinstein, I. I. Hugg, A. M. and Strausz, O. P. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 1979, **43**, 1187.

Pfeiffer, J. P. The Propieties of Asphaltic bitumen (Amsterdam Elsevier) 1950.

Pfeiffer, J. Ph. And Saal, R. N. J. J. *Phys. Chem.* 1940, **44**, 139.

Rubinstein, I. and Strausz, O. P. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 1979, **43**, 1887.

Rubinstein, I. I., Spyckerelle, C. And Strausz, O. P., *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1979, **43**, 1.

Speight, J. G. Presented al U. S. Burn, Mines, Symposium Fossil Chem. And Energy; Laramine in July 1947.

Strausz O. P., Thomas W. Mojelsky and Elizabeth M. Lown., *Fuel*, 1992, **71**, 1356.

Suzuki, T., Ito, V., Takeyami, Y. And Watable. Y. "Chemical Structure of Tar-Sand Bitumens by 13C and 1HNMR Spectroscopy Mhetod"; *Fuel*, 1982, **61** 402.

Travalloni, A. M. y Freire, N. O. "International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production (*ISCOP- 95)* Brasil, 1995, 252.

Yen, T. F. "Multiples Structural Orders of Asphaltene" Asphaltenes and Asphalt, 1. Developments in Petroleum Science, 40, Edited by Yen T. F. and Chilingarian G. V., Elsevier Science B. V., 1994.

Citas de Internet

http://www.uic.edu/~mansouri/Asphaltene.molecular.Molecule-html

http://www.uic.edu/~mansouri/Asphaltene.Deposition.and.Its.Control-html.

http://www.ucl.ac.uk/research/combustion.

Capitulo III

Bjorseth, A. "Handbook of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons"; Marcel Dekkeir Inc. New York, 1983.

Brades, G. V. 1956. *Brennstoff-Chem. 37: 263*

Charles W. Keenan, Jesse H. Wod; "Química General Universitaria";Edit. Continental S. A.; 3ª impresión; México 1980.

Cookson, d. J., Lloyd, C. P. y Smith, B. E., Fuel, 1986, 65, 1274.

Corbett, L. W. Y Petrosi, U., "Differences in Destillation and Solvent Separated Asphalt Residua", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1978, 17, 342.

Dickie, J. P. and Yen, T. F. ; Prepar. Div. Pet. Chem., American chemical society, 12, 3117.

Guardiola, J. Castells; "Química General"; Edit. Alhambra; 1ª edición; España 1981, 156-164.

Hobert, H. Willard, Lynne, L. Merritt, Jr., John, A. Dean y Frank, A. Settle, Jr.; " Métodos Instrumentales de Análisis"; Edit. Iberoamericana; 2ª Edición; México 1984.

Leon, v. *Fuel 1987,* **66**: 1445

Mahan, Bruce, M. y Myers, Rollie, J.: "Curso Universitario de Química"Edit. Addison Wesley Iberoamericana; 4ª edición; México 1990, 4-10.

Orlando, R. Rivas, "Desarrollo de una Metodología sistematica para el control de la precipitación de asfaltenos",Visión Tecnológica, 1996, 2, 4

Sandro Fontana y Mario Norbis; "Química General Universitaria"; Edit. Fondo Educativo Interamericano; 1ª edición; México 1983, 3-5.

Skoog, Douglas, A. y Learly James, J.; "Análisis Instrumental"; Edit. McGraw-Hill; 4ª Edición; México 1994.

Speight, J. G. Y Pancirov, R. J.,Liq. Fuel Tecnology, 1984, 72, 977.

Speight, J. G., " Application of Spectroscopics Techniques to the Structural Analysis of Petroleum ", Applied Espectroscopics Reviews, 1994, 29, 269.

Teodore, L. Brown y Lemay J, H. Eugene; "Química, la Ciencia Central"; Edit. Prentice-Hall hispanoamericana; 1ª edición; México 1987, 67-72.

Tissot B.; " In Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues"; B. Tissot (Editor); Paria France 1984 3.

Wen, C. S., Chilingarian, G. V., y Yen, T. F.; "In Bitumenes Asphalts and Tar Sands"; G. V. Chilingarian y T. F. Yen (Editors);Elsevier, Amsterdam 1978, Chapter 7.

William, L. Mastertón, Emil, J. Slowinski; "Química General Superior"; Edit. Interamericana; 4ª edición; México 1979, 39-43 y 31-320.

Williams, R. B., Spectrochem. Acta, 1959, 14, 24.

Yen, T. F., Erdman, J. G. Y Pollack, S.S., Anal. Chem., 1961, 33, 1587.

Yen, T. F.; "chemistry and Estructure of Coal-Derived Asphaltenes Phase III"; University of Southern California; Quartely progress Report, October-December 1977.

Yokota, T., Scriven, F., Montgomery, D. S. Y Strauz, O. P., Fuel, 1986, 65, 1142.

Internet:
http://www.beckman.com/beckman/articles/ds837/ds837.asp.

Normas:
ASTM D 3279-97, "Métodos para separación de insolubles en n-heptano".

ASTM D 4124-97, "Métodos de prueba para la separación de asfaltos en cuatro fracciones".

ASTM D 2007-98, "Métodos de prueba estandar para remover asfaltenos".

ASTM Committee D-2, Petroleum Products and Lubricants "Manual on Hydrocarbon Analysis", 2ª edición U. S. A. 1968, 395.

IP-143/78, "Precipitación de asfaltenos con heptano normal".

API RP 13K-96

METODOS DE SEPARACION DE ASFALTENOS

Método para separación de insolubles en n-heptano
ASTM Designación D 3279-97

Procedimiento.

En un matraz Erlenmeyer de 500 mL, pesar una cantidad de 0.5 a 0.6 g para asfalto de pavimento, 0.7 a 0.8 g para residuos del crudo y de 1.0 a 1.2 g para gasóleos y aceites pesados. Adicionar n-heptano en una relación de 100 mL por cada gramo de muestra, usando más ó menos disolvente dependiendo de la cantidad de muestra. En caso de que el asfalto este en forma granular, calentar la muestra ligeramente y agitar continuamente para causar un poco la distribución de la muestra en el fondo y a los lados del recipiente.

Se coloca el matraz que contiene la muestra junto con el disolvente sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética, tapar el matraz para llevar a reflujo a la solución y mantener el agitador a una velocidad constante durante un periodo de 15 a 20 min., si se trata de una asfalto para pavimento, combustible, gasóleo ó residuo del crudo. Para un asfalto que se encuentre en forma granular se recomienda un periodo de 25 a 30 min. En todos los casos dispersar la mezcla y dejarla enfriar a temperatura ambiente por un periodo de una hora.

Una vez que la muestra ha reposado, se filtra de la siguiente manera: colocar dentro del filtro Gooch un papel filtro y ponerlos a secar en una estufa a 107°C durante 15 min, enseguida dejarlos enfriar dentro de un desecador y posteriormente pesarlos juntos, después de pesarlos se colocan sobre el frasco de succión y se prehumedece el filtro con n-heptano. Calentar el frasco que contiene la muestra más el disolvente a 38 ó 40 °C en la parrilla de calentamiento y verter el contenido de éste a excepción del anillo magnético, a través del filtro usando un ligero vacío. La filtración se deberá realizar lo más rápido posible. Lavar el precipitado con tres porciones de n-heptano de 10 mL. cada una, enjuagando primeramente fuera del frasco. Poner el filtro a secar en una estufa a 107 °C por un periodo de 15 min. Después de secar la muestra dejar enfriar dentro de un desecador para finalmente pesar.

Métodos de pruebas para la separación de asfaltos en 4 fracciones.
ASTM Designación D 4124- 97

Método A.
Separación de asfaltenos

Procedimiento:

En un matraz Erlenmeyer de 2 L pesar una cantidad suficiente para obtener 10 g de petrolenos. Para asfaltos de pavimento esta cantidad debe ser de 11 a 13 g, y una cantidad ligeramente mayor si se trata de asfalto granular. A menos que el asfalto sea en forma granular se debe calentar el frasco ligeramente con una lampara de calentamiento ó plato para que el asfalto se disperse por el fondo y a los lados del recipiente. Agregar n-heptano al frasco en una relación de 100 mL por cada gramo de muestra e introduzca dentro del frasco un agitador magnético. Posteriormente coloque el frasco sobre un baño de vapor, manteniendo la temperatura del solvente cerca de su punto de ebullición y agitando a una velocidad moderada hasta que no haya evidencia visual de asfaltos dispersos y adheridos en la pared del recipiente, tapar el frasco previamente con papel parafil, que sirve como sello para reducir la evaporación del n-heptano.

La muestra se mantiene en agitación durante una hora. Normalmente 1 hora es suficiente tiempo para reducir directamente los asfaltos. No obstante si se trata de asfaltos airblown ó si se requiere modificar químicamente los asfaltos el tiempo de agitación debe ser de 1.5 horas. Después de terminada la agitación tapar el frasco y dejarlo reposar por una noche a temperatura ambiente. El precipitado se depositará en el fondo del frasco.

Una vez precipitada la muestra filtrar con un embudo Buchner con diámetro de 12.5 cm. utilizando un papel filtro con una velocidad de filtración de lenta a media de grado cualitativo y un frasco de succión de 2 L .El embudo separador debe ser suspendido aproximadamente a 25 nm arriba del centro del papel filtro. Decantar la solución heptano-petroleno de la mezcla preparada y colocar directamente en el embudo separador.

Antes de empezar a filtrar, se humedece el papel filtro sobre el embudo Buchner con n-heptano y aplique suficiente succión sobre el frasco para asegurar la firmeza del papel filtro sobre la superficie del embudo. Agregue la solución de petroleno del embudo separador a una velocidad controlada de tal forma que toda la filtración se realice en el centro del papel filtro. El papel filtro debe ser humedecido periódicamente con n-heptano para asegurar el ajuste con la superficie del embudo. Una vez terminada la filtración es aconsejable desocupar o reemplazar el frasco de succión antes de proceder con la fase final de filtración. Una vez terminada la filtración se procede a realizar la prueba de insolubles la prueba de insolubles en n-heptano colocando, una gota del filtrado sobre el papel filtro, si llegaran a aparecer algunos sólidos es necesario refiltrar.

Transferir el contenido del frasco Erlenmeyer directamente al embudo Buchner, usando solvente adicional y lavar varias veces los asfaltenos hasta que el filtrado quede sin color. Tener cuidado de que los insolubles no caigan por la punta del filtro, sobre el filtrado. Posteriormente transferir el papel filtro y su contenido a un frasco de 500 ml y adicionar 150 ml de n-heptano. Calentar el contenido del frasco cerca de 30 min. agitando ocasionalmente para remover el material soluble en n-heptano atrapado en los asfaltenos. Filtrar la solución caliente a través del mismo embudo Buchner, utilizando un papel filtro nuevo fijándolo de la misma manera. Continuar lavando los asfaltenos hasta que el filtrado quede sin color. Repetir la prueba de insolubles en n-heptano y refiltrar si aparecen sólidos. Transferir los asfaltenos sobre el papel filtro a un área de evaporación y secar dentro de una estufa a 104 °C hasta registrar una masa constante.

Método B
Procedimiento corto
Separación de asfaltenos y petrolenos.

Procedimiento:

En un frasco Erlenmeyer de 500 mL. pesar una cantidad suficiente de asfalto para obtener 2 g de petrolenos. Para asfaltos de pavimento esta debe ser de 2.3 a 2.5 g ó una cantidad ligeramente mayor sí se trata de asfaltos airblown. A menos que el asfalto esté en forma granular se deberá calentar ligeramente el frasco para dispersar los asfaltos antes de adicionar el n-heptano a razón de 100 mL. por cada gramo de muestra.

El frasco que contiene la muestra junto con el disolvente se coloca sobre una parrilla de calentamiento con agitador magnético, manteniendo la temperatura del solvente cerca de su punto de ebullición y una agitación a velocidad moderada durante 1/2 hora. El frasco se deberá tapar con papel parafil previó a la agitación ; para reducir la evaporación del n-heptano. Una vez terminada la agitación dejar reposar la muestra durante la noche la temperatura ambiente. De esta forma los asfaltenos precipitarán al fondo del recipiente.

Después de que han precipitado los asfaltenos, se procede a la etapa de filtrado colocando un filtro Gooch a peso tara, fijando un filtro de fibra de vidrio y colocarlo sobre el frasco de succión de 500 mL. El embudo separador de 500 mL. debe ser suspendido 25 mm arriba del centrò de filtro de fibra de vidrio. Decantar la solución heptano-petroleno lo más clara como sea posible y pasarla directamente al embudo separador. Humedecer previamente el filtro de fibra de vidrio con n-heptano y aplicar suficiente succión al frasco para asegurar la firmeza del filtro a la superficie y adicionar la solución de petrolenos del embudo separador a una velocidad controlada.

El contenido del Erlenmeyer pasarlo directamente al equipo de filtrado usando solvente adicional y repetir el lavado de la capa de asfaltenos hasta que el filtrado este quede sin color. Realizar la prueba de filtrado para insolubles en n-heptano, colocando una gota del filtrado sobre el papel filtro. Si parece un anillo el filtrado debe ser refiltrado. Los asfaltenos adheridos al frasco y al agitador pueden ser recuperados disolviendo los residuos en algún solvente.

Terminada la etapa de filtración retirar el filtro junto con la capa de asfaltenos y dejar evaporar en el área de secado el n-heptano remanente a temperatura ambiente por un periodo de 10 min. Posteriormente colocar el filtro Gooch conteniendo los asfaltenos dentro de estufa a 104 °C y dejar secar hasta que se registre una masa constante.

Métodos de prueba estándar para removisión de asfaltenos.
ASTM Designación D 2007 – 98

Procedimiento:

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL. pesar 10 ± 0.5 g de muestra y adicionar 100 mL. de n-pentano (mezclar bien). Calentar la mezcla algunos segundos en baño María moviendo ligeramente el frasco para acelerar la digestión. Retirar del calentamiento la solución y dejar reposar a temperatura ambiente por 30 min. Si la muestra presenta un alto contenido de insolubles es necesaria una mayor agitación para disolver la porción soluble en el solvente. En tales casos se deberá usar una agitación magnética y un calentamiento intermitente para acelerar la digestión de la muestra y dejar enfriar la solución a temperatura ambiente antes de ser filtrada.

El equipo de filtrado consiste en un frasco de 500 mL., un embudo para filtrar de borosilicato de 125 mm equipado con u papel filtro de 15 cm. Una vez montado el equipo de filtración, proceder a filtrar la muestra. Enjuagar el frasco y el agitador con 60 mL. de nC_5 y el enjuagado pasarlo a través del papel filtro. Enjuagar el papel filtro y su contenido con 60 mL. de n-pentano en pequeñas porciones tomando con cuidado el enjuagado a los lados del papel filtro. Una vez filtrada la muestra se procede a su secado en una estufa a 104°C y el filtrado se lleva a evaporación para la recuperación del nC_5 y así el aceite recuperado pesarlo y por diferencia del peso de la muestra inicial, conocer el contenido de asfaltenos en la muestra.

Precipitación de asfaltenos con heptano normal.
Designación IP-143/78

Preparación de la muestra.

Cuando un aceite crudo contiene demasiada agua lo cual dificulta su destilación. Por lo que se recomiendan eliminar el agua aplicando cualquiera de los siguientes métodos los cuales evitan la perdida de componentes volátiles.

1. Separar el agua por gravedad o por centrifugación en un equipo cerrado manteniendo baja la temperatura.

2. Filtrar la muestra a través de un agente desecante como: cloruro de calcio, sulfato de sodio ó algún otro agente desecante adecuado, para la eliminación de agua. Realizar el filtrado manteniendo una temperatura baja; la presión puede ser atmosférica o incluso se puede aumentar la presión.

3. Calentar la muestra dentro de una celda de acero, llenando un 70 % de su capacidad, hasta alcanzar una temperatura de 200 °C y una presión de 7 bar. Posteriormente enfriar el aceite y decantar el aceite del agua separada.

4. Separar el agua electrostáticamente.

5. Otro método es destilar el agua junto con los hidrocarburos más volátiles, separando el agua de los destilados y regresar el aceite remanente a los residuos

Precipitación de asfaltenos con n-heptano.

Una vez preparada la muestra, se procede a la precipitación de asfaltenos pesando en un frasco cónico una cantidad no mayor de 10 g de la muestra y adicionar n-heptano en una relación de 30 mL. por cada gramo de muestra. Calentar la solución hasta punto de ebullición bajo reflujo durante una hora. Cuando el contenido de asfáltenos de la muestra excede un 25 %, el volumen de n-heptano es pequeño y hay peligro de una explosión durante el reflujo. En tales casos es necesario incrementar el volumen de n-heptano hasta una relación de 50 mL. por cada gramo de muestra, de esta forma es menos probable que ocurra una explosión.

Terminado el tiempo de reflujo retirar el frasco y su contenido del calentamiento y dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente por 2 hr. Después dejarlo reposar en un recipiente de color ámbar por 2.5 hr.

Sin agitar el recipiente decantar el líquido a través de un papel filtro de fina porosidad, de 11 ó 12.5 cm de diámetro (se recomienda usar papel filtro Whatman No 42). Teniendo cuidado de no perder asfaltenos por derramamiento. Transferir el residuo del frasco al filtro, adicionando cantidades sucesivas de n-heptano caliente usando un agitador de vidrio si es necesario.

Darle un enjuague final al frasco con n-heptano caliente y pasarlo a través del filtro.

Retirar el papel filtro del embudo y colocarlo en un extractor para reflujo (soxhlet). Usando un frasco diferente al que se uso inicialmente iniciar el reflujo con n-heptano a una velocidad de 2 a 4 gotas por segundo. Llevar a cabo esta extracción a reflujo por un periodo de 1 hora, hasta que las gotas de n-heptano caigan sin muestra de residuo. Reemplazar el frasco por el usado inicialmente a el cual se le ha adicionado de 30 a 60 mL. de tolueno y continuar el reflujo hasta que todos los asfaltenos hayan sido disueltos.

Transferir el contenido del frasco a un matraz adecuado para evaporación, el cual ha sido limpiado, secado y pesado previamente. Eliminar el tolueno por evaporación, posteriormente secar el matraz utilizado para la evaporación en una estufa a una temperatura de 110 °C durante 30 min. Después dejar por un periodo de 1 hr. dentro de un desecador y pesar.

METODOS DE ANALISIS ELEMENTAL

Método de prueba para la determinación de carbono, nitrógeno y oxigeno en sólidos y liquidos
IMP-QA-208

Este método de prueba cubre la determinación de carbono, hidrógeno y oxigeno en productos sólidos y líquidos, orgánicos como derivados del petróleo y productos petroquímicos, así como también productos inorgánicos cuyo rango de descomposición sea hasta 1150 °C y es aplicable a productos cuyo contenido de C. H. N. O. Sea de 0.1 a 99.9 % peso.

Procedimiento.

La muestra primeramente se prepara pulverizándola hasta que pase por la malla No. 100 y luego se seca durante 1 hora a 100 °C. Una vez preparada la muestra esta (sí la muestra es sólida se empaqueta y si es líquida se prensa, con cápsulas de estaño) se coloca en una de las 49 posiciones del alimentador automático de muestras que a su vez la introduce al tubo de combustión de cuarzo, empacado con CuO a una temperatura de 1050 °C dando origen a la formación de óxidos de nitrógeno (Nox), CO_2 y H_2O, que luego son transportados por una corriente de Helio a un tubo de cuarzo a 650 °C empacado con cobre elemental donde se efectúa la reducción de los óxidos de nitrógeno gaseoso y posteriormente son trasladados al detector de conductividad térmica, proporcionando finalmente y en forma automática, los resultados en % peso de carbono, Hidrógeno y nitrógeno.

Para la determinación de oxigeno, la muestra se prepara de la misma forma que para CHN, se alimenta a un tubo de cuarzo empacado con carbón a temperatura de 1140 °C, efectuándose una pirólisis y dando lugar a la formación de CO para luego ser transportada por una mezcla del 95% de nitrógeno y 5% de hidrógeno (como gas de arrastre) a un fotómetro de infrarrojo donde se efectúa la detección de CO, proporcionando el resultado en % peso oxigeno.

El resultado de análisis es registrado directamente por el programa de calculo integrado en la computadora, esta procesa los datos proporcionados por el detector correspondiente, es decir, de conductividad térmica si se trata de la determinación de CHN o bien del fotómetro de infrarrojo si se trata de la determinación de oxigeno, aparecido en el resultado en % peso de los elementos en cuestión, considerado para ello los parámetros fijados en la calibración así como el peso de la muestra problema.

Calculo del % peso muestra:

$$CHN = \frac{\text{mg ABSOLUTOS (C,H,N,) X 100}}{\text{mg muestras}}$$

Donde los mg ABSOLUTOS (C,H,N) dependen de las cuentas que registre el detector y de la proyección de la curva de calibración así como el peso de la muestra problema.

Nota: Evitar hacer contacto con las manos en los paquetes que contienen la muestra con el objeto de no contaminar y alterar los resultados.

Referencias

Manuales de operación originales proporcionados por el fabricante.
Procedimiento simplificado de calibración elaborado por el IMP.
Procedimiento simplificado de operación elaborado por el IMP.

Método de prueba para la determinación de azufre total en productos del petróleo y material inorgánico no metálico.
IMP-QA-202.

Esté método de análisis se emplea para la determinación del contenido de azufre en muestras de carbón, productos del petróleo, catalizadores y muchos otros materiales inorgánicos no metálicos en el intervalo de 0.01 a 99.99%.

Procedimiento

La muestra primeramente se prepara pulverizándose hasta que pase la malla No. 100 y se seca a 100 °C durante una hora, posteriormente se pesa en una navecilla de cerámica llenándola hasta un tercio de su capacidad, para muestras líquidas. Para muestras sólidas la navecilla se coloca en la balanza y se tara automáticamente enseguida se añade entre 0.09 y 0.100 g de muestra a la navecilla de tal forma que cuando se estabilice la balanza se oprime la tecla ENTER para meter el peso en la memoria. Quite la navecilla de la balanza y distribuya la muestra en todo el fondo de la misma agitándola suavemente. Oprima la tecla ANALYZE y espere q que aparezca en la pantalla la comunicación LOAD FURNACE y entonces se procederá a la combustión en una atmósfera de oxígeno en donde el azufre es oxidado a SO_2. La humedad y el polvo son retenidos en dos filtros y el SO_2 producido en forma gaseosa es medido por un detector de infrarrojos, la calibración programada y el peso de la muestra son enviados al microprocesador, el cual se encarga de calcular el resultado del análisis para luego ser proyectado e impreso directamente en la consola de control de equipo.

DETERMINACION DEL PESO MOLECULAR

Método para la determinación del peso molecular de hidrocarburos por presión de vapor osmótica.
ASTM Designación D 2503-67

Este método cubre la determinación del peso molecular promedio de hidrocarburos, puede ser aplicado a fracciones del petróleo con un peso molecular de hasta 3000. El método no debe de ser aplicado a aceites con u punto de ebullición inicial menor de 430 °F.

Procedimiento

Una porción de la muestra es disuelta en una cantidad de solvente conocida, (el disolvente utilizado no debe reaccionar con la muestra a ser analizada, además de que la muestra debe ser completamente soluble en el disolvente) una gota de esta solución y una gota del disolvente puro son suspendidas en los extremos de una cámara cerrada saturada con vapor del disolvente y separadas mediante un transmisor. Debido a que la presión de vapor de la solución es más baja que la del disolvente puro, el disolvente condensa sobre la gota de la solución y causa una diferencia de temperaturas entre las dos gotas. El cambio en la temperatura es medido y utilizado para determinar el peso molecular de la muestra.

Utilizando el siguiente modelo matemático es posible la determinación del peso molecular:

$$\Delta T = (K_1 . C)/ M$$

Donde K_1 es $(RT^2Ms) / (1000\ \Delta H_V)$, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, Ms el peso molecular del solvente, ΔH_V el calor molar de vaporización del solvente, C la concentración del soluto y M el peso molecular del soluto.

La resistencia de los transmisores cambia con la temperatura y por lo tanto para cambios muy pequeños de la temperatura, la ecuación puede ser reemplazada por:

$$\Delta R = (K . C) / M$$

Seleccionar el disolvente a utilizar y llenar una de las celdas del equipo. Pesar en un frasco volumétrico de 25 mL la muestra de acuerdo a la siguiente tabla:

Peso molecular estimado	Peso de la muestra en g.
Menos de 200	0.3
200 a 500	0.3 a 0.6
500 a 700	0.6 a 0.9
700 a 1000	0.9 a 1.3

METODO DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA ABSORCION ATOMICA

Práctica recomendada para análisis químicos de absorció atómica.
*API RP * 13K 96*

Cuando la muestra contiene residuos orgánicos esta primeramente se calcina. La calcinación se lleva acabo de la siguiente forma: Pesar una cantidad de muestra en un crisol de porcelana junto con su tapa y llevarla a la calcinación en una mufla a una temperatura de 500 ° C durante una hora ó hasta que la calcinación se lleve a cabo completamente. Una vez calcinada la muestra esta se lleva a un proceso de digestión para solubilizar metales.

Procedimiento de digestión de muestras para Absorción atómica.

Se colocaron 0.20 gr. de muestra en un vaso de precipitado de 400 mL se les adiciono 10 mL de ácido clorhídrico y se coloco en calentamiento con agitación magnética hasta punto de ebullición durante 20 min. manteniendo el volumen constante con pequeñas adiciones de agua destilada, posteriormente se le adicionaron 10 mL de agua destilada y se continuo con el calentamiento por otros 20 min. Manteniendo de igual manera el volumen constante una vez terminado esto se dejo enfriar la muestra.

En un vaso de teflon se colocaron 10 mL de ácido fluorhídrico más la solución de ácido clorhídrico continuando con la agitación y con un ligero calentamiento con lampara por otros 20 min. Posteriormente se procedió a filtrar la muestra a través de un filtro Whatman No. 40 con un diámetro de 11.0 cm. El filtrado se aforo a un volumen de 50 mL con agua destilada y se guardo en pequeñas botellas de plástico para su posterior análisis por absorción atómica.

Nota: El aforo se lleva a cabo de una manera rápida para evitar la reacción entre el vidrio y el ácido fluorhídrico.

CARACTERIZACIÓN DE GRUPOS DEL PETROLEO Y OTROS PRODUCTOS DERIVADOS DEL MISMO

Caracterización de grupos en el aceite y otros derivados del petróleo por el método de absorción cromatografica.
ASTM Designación D 2007-98.

Este método cubre un procedimiento para clasificar muestras de aceite desde un punto de ebullición inicial de 260 °C en los hidrocarburos de tipo polar, aromáticos y saturados y recupera una fracción representativa de esta fracción. Esta clasificación es usada para propósitos de clasificación en procesos del petróleo.

Este método no es directamente aplicable a aceites que contengan una gran cantidad de insoluble en nC_5. Tales aceites primeramente llevan un tratamiento previo a la separación cromatográfica para eliminar la mayor cantidad de insolubles en nC_5. No obstante es posible realizar un análisis de este tipo para los componentes insolubles en nC_5 cambiando solamente la fase móvil; en nuestro caso la fase móvil que se utilizo fue con Hexano, Diclorometano y Alcohol Isopropilico.

El método explica un procedimiento de análisis de manera manual. Hoy en día existen equipos que se han programado para realizar este tipo de análisis de una manera mucho más rápida y con una mayor precisión. El equipo en el que se corrieron las muestras fue en un cromatografo HP serie 1100 con detector de diodos.

El procedimiento de preparación de muestras para el análisis de componentes insolubles en nC_5 utilizando el cromatografo HP serie 1100 es de la siguiente forma: La muestra se disuelve en Ciclohexano posteriormente una pequeña cantidad de la solución es colocada en frascos sellados, estos frascos se colocan en un muestreador automático que el equipo trae integrado, este muestreador automáticamente inyecta la cantidad de muestra que se requerirá para la corrida. La inyección de los disolventes que se utilizan como fase móvil también es automática. Las columnas que se utilizaron para estas separaciones fueron: una columna PAC Cyano-Amino y una columna DNPA (Dinitro-Anilino-Propyl).