



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

*INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA*

"CARACTERIZACIÓN DE PETRÓLEOS DE MÉXICO  
MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE GASES Y  
ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES"

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN  
para obtener el grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(OPCIÓN QUÍMICA ANALÍTICA)

Presenta:  
Q.I. NORA KATIA CAÑIPA MORALES



Asesores:  
DR. CARLOS ANDRÉS GALÁN VIDAL (UAEH)  
DR. MARIO ALBERTO GUZMÁN VEGA (IMP)

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2002



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

## INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Carretera  
Pachuca-Tulancingo Km.  
4.5  
C.P. 42073  
Tel (01 771) 7 20 00  
Ext. 6301 6302  
Fax (01 771) 7 21 09

L.A. ADOLFO PONTIGO LOYOLA  
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
PRESENTE.

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la Candidata a Maestra en Ciencias Químicas con Especialidad en Química Analítica **Nora Katia Cañipa Morales**, quien presenta el trabajo para obtener el grado "**Caracterización y Correlación de Petróleos Mediante Cromatografía de Gases y Análisis de Componentes Principales**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar a impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado.

PRESIDENTE: Dra. María Teresa Ramírez Silva  
PRIMER VOCAL: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal  
SECRETARIO: Dr. Mario Alberto Guzmán Vega  
PRIMER SUPLENTE: Dr. Francisco Prieto García  
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración

ATENTAMENTE.  
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"

Pachuca, Hgo., a 02 de julio de 2002.

Lic. en Comp. Luis Islas Hernández  
Coordinador de Titulación

---

---

## Agradecimientos

---

---

**Al Instituto Mexicano del Petróleo**, que, a través de los Programas de Formación y Desarrollo del Factor Humano, apoyó mi inquietud de superación profesional otorgándome una beca para cursar estudios de maestría y realizar el presente trabajo de investigación, mismo que se concibió y proyectó para contribuir al cumplimiento de los objetivos planteados en estos Programas, al involucrar el desarrollo de un tema de interés para la industria petrolera nacional.

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo** y especialmente a los profesores del Centro de Investigaciones Químicas, por la formación profesional otorgada, y por permitirme ser parte de la primera generación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (opción Química Analítica).

Al **Dr. Carlos Andrés Galán Vidal**, por su atinada asesoría en este trabajo, su apoyo profesional incondicional, su valioso tiempo y por su amistad.

Al **Dr. Mario Alberto Guzmán Vega**, que en calidad de Asesor Interno del IMP, aportó su experiencia geoquímica y sus críticos comentarios para mejorar el presente trabajo de investigación.

A mis sinodales, **Drs. María Teresa Silva Ramírez, Francisco Prieto, Rafael Tapia Benavides** por sus valiosos comentarios para el mejoramiento de este trabajo.

Al **Ing. Cristóbal León García<sup>†</sup>**, por haberme brindado la oportunidad de ingresar al IMP para desarrollarme profesionalmente en un área tan interesante como es la geoquímica, por haberme dado las facilidades para estudiar la maestría y especialmente por su sincera amistad.

Al **Q. Carlos Roberto Bertrand Camargo**, por la transmisión de sus conocimientos geoquímicos y por haberme ayudado en la concepción y planteamiento de este trabajo.

---

---

## Agradecimientos

---

---

A mis compañeras y compañeros de Geoquímica y Petrografía **Adriana, Catalina, Claudia, Gladys, Jackeline, Lilia, Martha M., Martha Z., Aureo, Cayetano, Eduardo, Emilio, Esaul, Felipe, Luis, Miguel F., Miguel M., Leopoldo, Manuel y Roberto**, por su apoyo moral y sus buenos deseos.

A mi amiga **Araceli Sierra Zenteno**, por haber compartido los buenos y malos momentos y por sus buenos consejos

A la **M. en Q. Maria Elena Páez Hernández**, por su apoyo y muy valiosas aportaciones al presente trabajo.

Un agradecimiento muy especial al **Ing. José Antonio Pérez Ortiz**, Jefe de Laboratorio de Petrografía Orgánica, por las facilidades otorgadas para la conclusión del presente trabajo, así como sus valiosos comentarios y aportaciones en el aspecto geológico .

A todos ustedes:

**G R A C I A S !!!**

---

## Dedicatorias

---

### **Mamá y papá.**

Qué alegría poder decirles que les agradezco infinitamente por quererme y apoyarme incondicionalmente.  
Otra promesa cumplida...

### **Beatriz, Néstor, Augusto, Arnaldo e Iván,**

Cómplices de mis alegrías y tristezas,  
los admiro y los quiero mucho...

**Oscar, René, César, Annett, Itzel, Nora, Gaby,  
Ana, Katia, Néstor, Cinthia, Arnaldo, Mónica y Ángel,**  
Siempre pueden contar conmigo...

### **Ita Chelo,**

Gracias por ser la mamá de Polo...

### **Letty.**

Gracias por tu entusiasmo, ahora te toca a ti..

### **Sra. Lucy, Vero, Lupita, Alfredo y Fer,**

Gracias por su apoyo y por su cariño...

A mis pequeños **Polito y Noris,**  
Estrellitas que iluminan y le dan sentido positivo a mi vida, para  
ustedes mi amor, mi pensamiento y mi mayor esfuerzo...

**Polo,**  
Mi mejor otro yo, gracias por tu apoyo, por tu gran amor y por  
ser mi más valioso **D. E. B.**

# **Caracterización de petróleos de México mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales**

***Nora Katia Cañipa Morales***

***El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación en Geoquímica del Instituto Mexicano del Petróleo, así como en los laboratorios de Electroquímica y Química Analítica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.***

***Los resultados del presente trabajo han sido presentados, enviados y aceptados para su publicación en:***

**Caracterización de petróleos mediante reconocimiento de pautas. *Encuentro entre Investigadores en Química*, 3-4 de noviembre 1998. Academia Mexicana de Ciencias-UAEH, Pachuca, Hidalgo.**

**Desarrollo de diagramas de estrella útiles para la clasificación de petróleos mexicanos mediante cromatografía de gases y reconocimiento de pautas. *XVII Congreso Nacional de Química Analítica*, 4-6 de septiembre 2002. Academia Mexicana de Química Analítica, Xalapa, Ver.**

**Effect of evaporation on C7 lighth hydrocarbon parameters. Cañipa-Morales, Nora K., Galán-Vidal, Carlos A., Guzmán-Vega, Mario A., and Jarvie, Daniel M. *Organic Geochemistry*. 2002 (aceptado).**

**Clasificación de petróleos mexicanos mediante cromatografía de gases y análisis de componentes principales. Nora K., Cañipa-Morales, Carlos A. Galán-Vidal, José A. Pérez Ortiz y Mario Guzmán-Vega. *Revista de la Sociedad Química de México*. 2002 (enviado).**

<b>RESUMEN</b>		<b>i</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVO</b>	<b>1</b>
I.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
I.2	OBJETIVOS	4
I.2.1	Objetivo General	4
I.2.2	Objetivos Específicos	4
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>ANTECEDENTES GENERALES</b>	<b>6</b>
II.1	ORIGEN DEL PETRÓLEO	7
II.2	ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS LIGEROS	10
II.3	MÉTODO CONVENCIONAL PARA LA CARACTERIZACIÓN Y CORRELACIÓN DE ACEITES CRUDOS CON BASE EN LOS COMPUESTOS C <sub>7</sub>	14
II.3.1	Metodología de Thompson	15
II.3.2	Metodología de Mango	16
II.3.3	Metodología de Halpern	18
II.4	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	20
II.4.1	Formulación matemática	21
II.4.2	Interpretación geométrica	22
<b>CAPITULO III</b>	<b>DESARROLLO Y EVALUACIÓN DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO</b>	<b>25</b>
III.1	ANTECEDENTES	26
III.2	EQUIPO	26
III.3	METODOLOGÍA	29
III.3.1	Condiciones analíticas del método cromatográfico de Norwegian	29

	Petroleum Industry (NPI)	
III.3.2	Condiciones analíticas del método cromatográfico de Hewlett Packard (HP)	29
III.3.3	Características que debe cumplir el método cromatográfico	29
III.3.4	Parámetros fijos	31
III.3.5	Parámetros variables	31
III.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
III.4.1	Desarrollo del método cromatográfico con referencia al de Norwegian Petroleum Industry	32
III.4.2	Desarrollo del método cromatográfico con referencia al de Hewlett Packard	38
III.4.3	Condiciones analíticas del método cromatográfico desarrollado	47
III.4.4	Evaluación del método cromatográfico desarrollado	47
III.5	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	50
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA EVAPORACIÓN DE LOS COMPUESTOS C<sub>7</sub>. EFECTO SOBRE LA METODOLOGÍA C<sub>7</sub> CONVENCIONAL Y EN EL ANALISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES</b>	<b>52</b>
IV 1	ANTECEDENTES	53
IV.2	METODOLOGÍA	53
IV 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
IV 3.1	Evaluación de la evaporación de los compuestos C <sub>7</sub>	54
IV.3.2	Evaluación del efecto de la evaporación sobre los parámetros y gráficos convencionales de Thompson, Mango y Halpern y en el análisis de componentes principales	58
IV.3.2.1	Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Thompson	58
IV.3.2.2	Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Mango	60
IV.3.2.3	Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Halpern	63
IV.3.2.4	Evaluación del efecto de la e vaporación en el análisis de componentes principales	63
IV.4	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	67

<b>CAPITULO V</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA METODOLOGÍA C<sub>7</sub> CONVENCIONAL UTILIZANDO PETRÓLEOS MEXICANOS</b>	<b>69</b>
V.1	ANTECEDENTES	70
V.2	METODOLOGÍA	70
V.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
V.3.1	Evaluación de la metodología C <sub>7</sub> de Thompson, en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos	71
V.3.2	Evaluación de la metodología C <sub>7</sub> de Mango en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos	76
V.3.3	Evaluación de la metodología C <sub>7</sub> de Halpern en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos	77
V.4	CONCLUSIONES DEL CAPITULO	79
<b>CAPITULO VI</b>	<b>DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ESPECÍFICA PARA LA CLASIFICACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS</b>	<b>80</b>
VI.1	ANTECEDENTES	81
VI.2	METODOLOGÍA	81
VI.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
VI.3.1	Análisis de componentes principales	81
VI.3.2	Nuevo diagrama de estrella específico para petróleos mexicanos	83
VI.4	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	85
<b>CAPÍTULO VII</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES DEL TRABAJO</b>	<b>86</b>
<b>CAPITULO VIII</b>	<b>REFERENCIAS</b>	<b>91</b>
<b>ANEXO A</b>	<i>Símbolos abreviaturas y glosario de términos comúnmente utilizados en la industria petrolera</i>	<b>A1</b>
<b>ANEXO B</b>	<i>Listado de figuras</i>	<b>B1</b>
<b>ANEXO C</b>	<i>Listado de tablas</i>	<b>C1</b>

---

## CARACTERIZACIÓN DE PETRÓLEOS DE MEXICO MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES Y ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

---

### RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio integral de los aspectos relacionados con la correlación y clasificación de petróleos a partir del análisis de los hidrocarburos con 7 átomos de carbono ( $C_7$ ).

En el estudio se reporta el desarrollo de un método cromatográfico confiable, con mejores características que los métodos análogos descritos en la literatura; mayor resolución, menor tiempo de análisis (67 y 30 minutos para aceites crudos ligeros y pesados, respectivamente), muy buena repetibilidad ( $\%DER < 1.5$ ) y reproducibilidad ( $\%DER < 2$ ).

Debido a la consideración generalizada de que la evaporación de los compuestos  $C_7$  no influye sobre los parámetros comúnmente utilizados en los estudios de caracterización y correlación de petróleos, se evaluó este efecto encontrándose que la velocidad de evaporación está inversamente relacionada con la volatilidad de cada uno de los compuestos  $C_7$ , independientemente del tipo de petróleo (pesado o ligero). Así, se demuestra que la evaporación tiene un efecto muy significativo sobre los gráficos y diagramas  $C_7$  utilizados convencionalmente (Thompson, Mango y Halpern) y que pueden cambiar su sentido de interpretación, llevando a conclusiones equivocadas.

Asimismo, se evaluó la utilidad de la metodología  $C_7$  convencional en muestras de petróleos mexicanos, encontrándose que no permite hacer una clara correlación y/o clasificación en los tres grupos de petróleos considerados. En consecuencia, se desarrolló una nueva metodología para clasificar eficientemente muestras de petróleos mexicanos, con base en un diagrama de estrella formado por los cinco compuestos más representativos, identificados a partir del análisis de componentes principales (etilciclopentano, 3-etilpentano, 3,3-dimetilpentano, 2,2,3-trimetilbutano y tolueno).

**CAPÍTULO I**  
**PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**  
**Y OBJETIVOS**

---

## CAPITULO I PLANETAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

---

### I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

México, el quinto país productor de petróleo más importante a nivel mundial, comercializa diferentes tipos de crudo preparado, de los cuales el superligero tipo Olmeca ( $>39$  °API) tiene mayor valor comercial comparado con el crudo ligero tipo Istmo ( $34$  °API) y el crudo pesado tipo Maya ( $22$  °API), cuyos precios en promedio representan un  $94$  y  $75\%$  respectivamente en referencia al primero [1].

Actualmente en el país existen importantes campos petroleros productores de aceites crudos ligeros o condensados que constituyen cerca de un  $14\%$  de la producción total del país y que juegan un importante papel para la industria petrolera nacional, ya que se utilizan en la formulación para aligerar los crudos pesados, dándoles un mayor precio comercial, asimismo, dichos condensados son materia prima casi directa para la obtención de la gasolina que mueve nuestros vehículos [1,2].

En la industria petrolera, los estudios de correlación geoquímica son una herramienta importante para incrementar reservas petroleras ya que, en conjunto con estudios geológicos y geofísicos, permiten determinar continuidades laterales y verticales o discontinuidades entre los yacimientos, haciendo así más eficiente la exploración y la producción de petróleo. Consecuentemente, dichos estudios contribuyen a reducir la probabilidad de perforar pozos petroleros improductivos, lo que a su vez genera beneficios económicos y ecológicos significativos para el país.

Los estudios de correlación geoquímica de petróleos se realizan a dos niveles: 1) mediante parámetros globales o generales, obtenidos en muestra total como gravedad API, contenido de azufre, isótopos estables de carbono, etc., y 2) mediante parámetros moleculares, obtenidos a partir de resultados cromatográficos de la fracción  $C_{15}^+$  y de marcadores biológicos, que son una manera más fina y detallada de correlación ya que estos compuestos conforman las "huellas digitales" del aceite crudo. Sin embargo, los petróleos ligeros carecen o contienen cantidades no detectables de biomarcadores y en muchos casos también de la fracción  $C_{15}^+$ , lo que limita la aplicación de estas importantes técnicas cuando se pretende efectuar la correlación de petróleos ligeros entre sí y petróleos ligeros con otros más pesados [3-6].

En la figura I.1, se representa la importancia de estudiar petróleos ligeros mostrando que a partir de ellos se puede tener indicios de la existencia de otra acumulación para incrementar reservas petroleras.

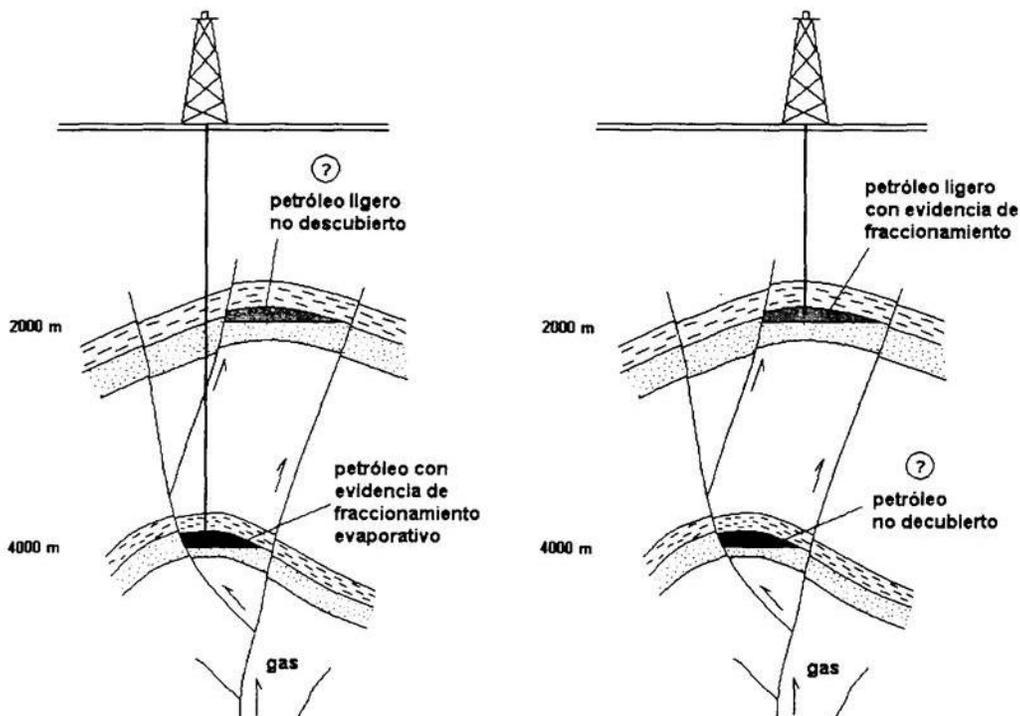


Figura I.1. Posibilidad de hallazgo de petróleo ligero a profundidades más someras a partir de la evidencia de fraccionamiento evaporativo del crudo a 4000 metros (izq.). Posibilidad de hallazgo de petróleo a mayores profundidades a partir de la evidencia de fraccionamiento del petróleo ligero encontrado a 2000 metros (der.).

Debido a la importancia de los petróleos ligeros, diversos investigadores realizan estudios de correlación de los mismos mediante una serie de parámetros y gráficos obtenidos a partir de los hidrocarburos con 7 átomos de carbono [5,6,9-26]. Los parámetros y gráficas más utilizados en la actualidad para el estudio de petróleos ligeros de diferentes partes del mundo son los propuestos por Thompson, Mango y Halpern [3-19].

No obstante que la metodología  $C_7$  es ampliamente utilizada, en el presente trabajo se evalúan 3 aspectos muy importantes sobre su aplicabilidad en muestras mexicanas:

- Primeramente. el método cromatográfico utilizado no es único y cada compañía ha desarrollado un método propio, sin embargo, la gran mayoría de los reportes no revelan de manera completa las condiciones cromatográfica lo que es comprensible ya que detrás de ellos se encuentran intereses de compañías que prestan servicio a la industria petrolera y por lo tanto protegen su información [3-5,7-23].

- Segundo, la evaporación de la fracción ligera del petróleo y particularmente de los compuestos  $C_7$  es compleja y poco conocida, aunque de manera generalizada se considera como un proceso que no influye sobre los parámetros comúnmente utilizados en la metodología  $C_7$ , ya que se asume que estos compuestos se evaporan de manera proporcional, es decir a la misma velocidad y por lo tanto la evaporación no afecta en la interpretación de resultados ni en la correlación de petróleos [4,11,13,23].
- Tercero, la metodología convencional ha sido aplicada en muestras de petróleo de diferentes partes del mundo, pero ésta no considera toda la información de los compuestos  $C_7$ , ya que el 2,2,3-trimetilbutano, t-1,2-dimetilciclopentano y etilciclopentano no están considerados en ningún parámetro propuesto por estos investigadores, lo que representa desaprovechar la información de 3 de los 16 compuestos  $C_7$  que podrían ser importantes en los petróleos de México [4,9-14].

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, y debido a la importancia estratégica que representa la metodología  $C_7$  como alternativa en estudios de correlación geoquímica cuando no es posible aplicar otros estudios detallados como biomarcadores y cromatografía  $C_{15}^+$ , resulta necesario desarrollar un método cromatográfico propio, optimizado y confiable para el análisis de los compuestos  $C_7$  en muestras de petróleos mexicanos de gravedades API diversas. Asimismo es fundamental evaluar la evaporación de los compuestos  $C_7$  y determinar si este proceso influye en los parámetros y gráficos utilizados en el método  $C_7$  convencional. Finalmente resulta también evidente que para aplicar de manera confiable y rutinaria esta metodología, es necesario realizar un estudio para evaluar su utilidad en la correlación y clasificación de petróleos mexicanos.

## **I.2 OBJETIVOS**

### **I.2.1 Objetivo General**

Desarrollar y evaluar una metodología integral para el estudio de muestras de petróleo basado en los compuestos  $C_7$ , considerando el muestreo, almacenamiento del aceite crudo, el análisis cromatográfico, el procesamiento de información y la interpretación de resultados a fin de constituir una guía para el personal de las áreas de exploración y producción del IMP y PEMEX involucrado en los estudios de caracterización y correlación de aceites crudos

### **I.2.2 Objetivos Específicos**

- ◆ Desarrollar y evaluar un método cromatográfico optimizado para el análisis de los compuestos  $C_7$  en muestras de aceite crudo y condensados.

- ◆ Evaluar el efecto de la evaporación de los compuestos C, sobre los parámetros y gráficos convencionales de Thompson, Mango y Halpern y en el análisis de componentes principales.
- ◆ Evaluar la metodología convencional de Thompson, Mango y Halpern para la caracterización y correlación de muestras mexicanas de aceite crudo.
- ◆ Desarrollar una metodología específica para la clasificación de muestras mexicanas de aceite crudo.

## **CAPITULO II**

### **ANTECEDENTES GENERALES**

### II.1 ORIGEN DEL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla compleja en la que coexisten en fases sólida, líquida y gaseosa, diversos hidrocarburos y otros compuestos orgánicos constituidos además con pequeñas proporciones de heterocompuestos como nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. Se genera en forma natural a partir de depósitos de materia orgánica en roca sedimentaria [1]

La generación de petróleo requiere de la concertación de muchos factores y sucesos (Fig. II.1), Inicialmente, grandes cantidades de materia orgánica contenida en los organismos en forma de proteínas lípidos, carbohidratos y lignina, se incorporan a sedimentos de grano fino como calizas arcillosas, lutitas, lutitas calcáreas, etc. Este proceso se lleva a cabo en ambientes acuáticos, como grandes lagos y en el lecho de los mares, Junto a la materia orgánica se depositan mantos sucesivos de arenas, arcillas, limo y otros sedimentos que arrastran los ríos y el viento, conformando lo que geológicamente se conoce como rocas o mantos sedimentarios. Como consecuencia de lo anterior se consolida la roca generadora o roca madre. Si la materia orgánica contenida en la roca madre proviene de vegetales superiores ricos en lignina y celulosa, el producto final será carbón, mientras que si se deriva del fitoplancton y zooplancton marinos ricos en proteínas, carbohidratos y lípidos, el producto final será petróleo [24].

En la formación del petróleo se reconocen tres grandes etapas: diagénesis, catagénesis y metagénesis [24]. Durante la etapa de diagénesis, la mayor parte de la materia orgánica sedimentada es transformada, por procesos de degradación microbiana, polimerización y condensación, en kerógeno. La otra parte, constituida principalmente por proteínas y lípidos, está presente en sedimentos antiguos y recientes y se incorpora directamente al petróleo sin sufrir cambios significativos en su estructura con respecto a las moléculas precursoras presentes en organismos vivos, formando un grupo de compuestos que se conocen como marcadores biológicos o biomarcadores [25]. De las  $6 \times 10^{14}$  toneladas de materia orgánica presente en la corteza terrestre, el 95% esta en forma de kerógeno y sólo la descomposición de éste puede ser considerada como la fuente, significativamente cuantitativa, de generación del petróleo [25].

En la etapa de catagénesis, el kerógeno es térmicamente alterado por soterramiento y calor a temperaturas entre 50 y 150 °C; a condiciones de soterramiento típicas, el proceso requiere de millones de años [25]., La transformación del kerógeno a petróleo no puede ser descrita en términos de relaciones individuales de precursor-producto. La tremenda complejidad del kerógeno es ejemplificada por el modelo de Durand y Vanderbroucke (Fig. II.2):

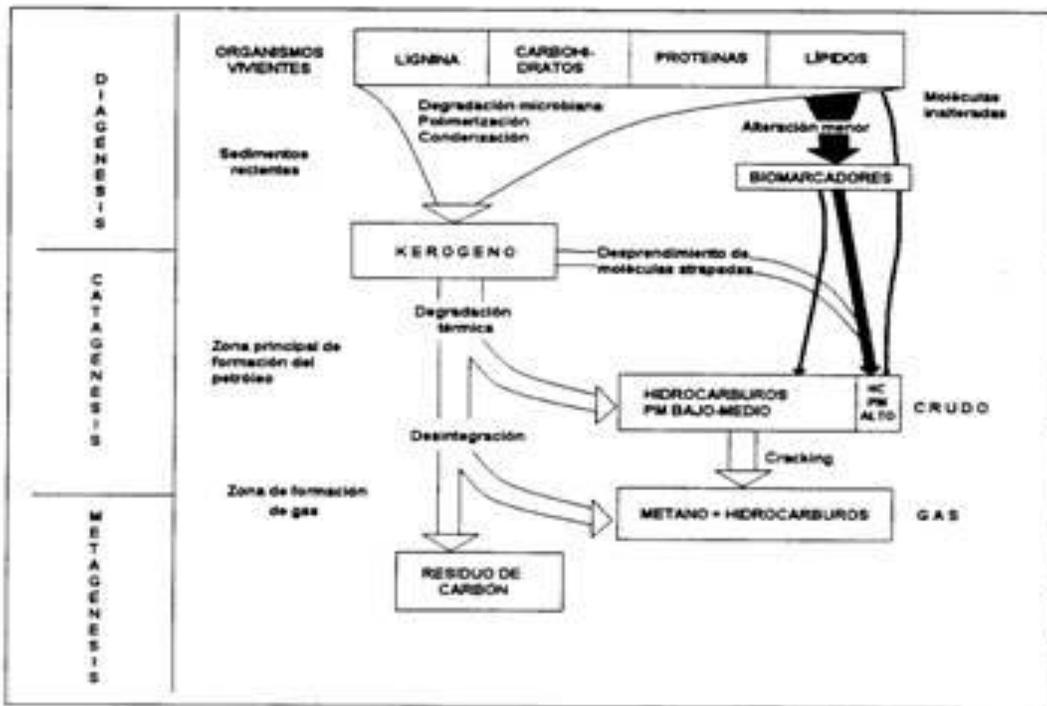


Figura II.1. Esquema de formación del petróleo [24]

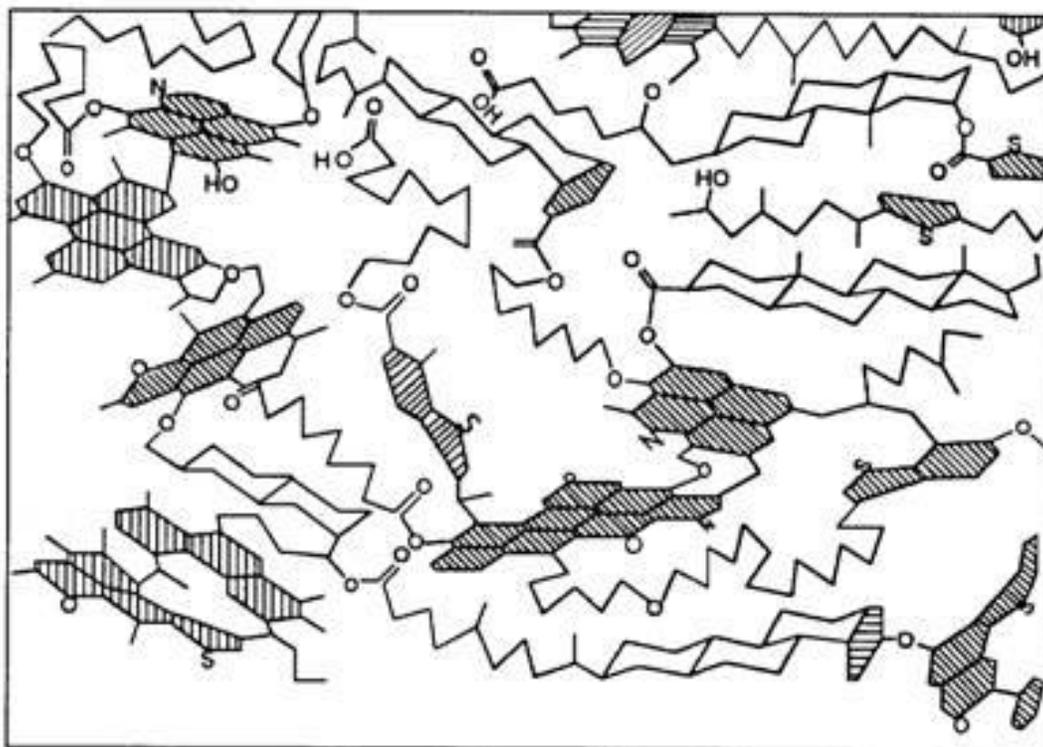


Figura II.2. Modelo del kerógeno propuesto por Durand y Vanderbroucke [26].

La pérdida progresiva de moléculas más pequeñas a partir de la estructura macromolecular del kerógeno (cracking del kerógeno), procede lógicamente de acuerdo a la fuerza de enlaces con el rompimiento de los enlaces débiles antes de los más fuertes [26].

El kerógeno que alcanza condiciones óptimas de generación de hidrocarburos líquidos se denomina maduro. La profundidad a la que el kerógeno alcanza la madurez depende del gradiente geotérmico y del tipo de materia orgánica. La catagénesis temprana está dominada por la generación de petróleo y su acumulación dentro del poro y en el sistema de fracturas de la roca generadora [25]. Los primeros pulsos de generación de la roca generadora son ricos en componentes polares de alto peso molecular, mientras que aquellos generados posteriormente contienen altas proporciones de hidrocarburos aromáticos y particularmente saturados de bajo peso molecular [25].

Una vez que se ha iniciado el proceso de generación de petróleo y gas, existen dos tipos de movimientos o migración de estos fluidos desde la roca generadora, pasando por la roca conducto, hasta la roca almacenadora. La migración primaria se define como el movimiento del aceite crudo y gas a través y fuera de los finos poros de la roca generadora, que en parte están ocupados por agua de formación. La migración secundaria es el movimiento de los hidrocarburos a través de poros más grandes en las rocas conducto y hasta la roca almacenadora o reservorio. La migración se presenta como un proceso espontáneo de equilibrio debido a la sobrepresión litostática existente en el sistema. El agua juega un papel muy importante en este proceso ya que sirve como vehículo durante la migración [25].

Un sistema petrolero está constituido por la roca generadora, la roca conducto, la roca almacenadora o reservorio y la roca sello, esta última determina el final de la migración ya que se comporta como una barrera impermeable [25]. Las mejores rocas almacenadoras son las areniscas, calizas y dolomitas y las rocas sello normalmente son anhidritas, calizas anhidríticas y lutitas de grano muy fino.

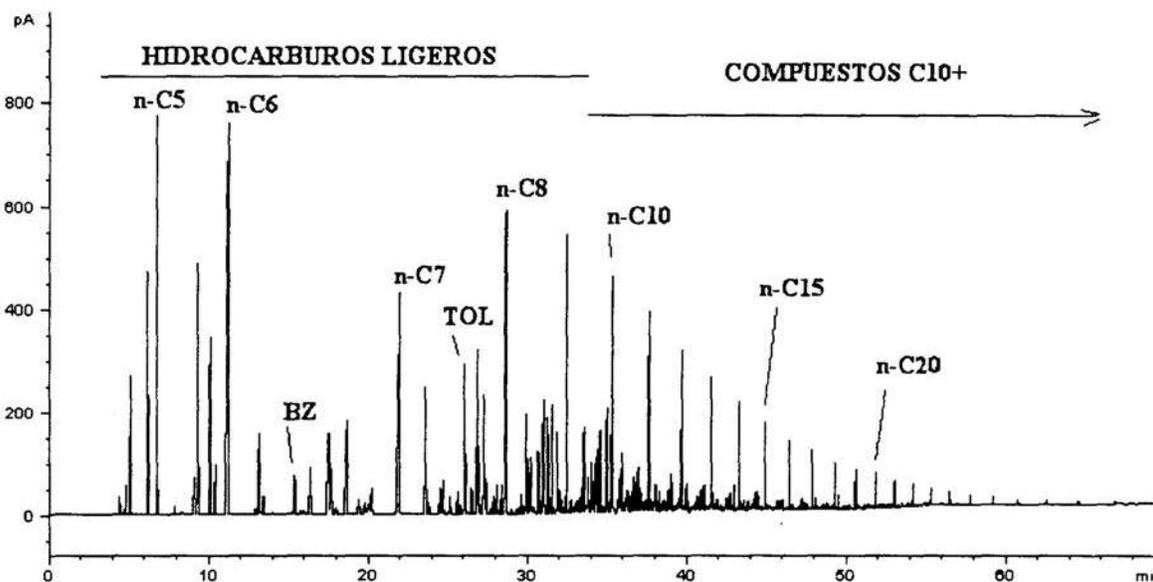
El petróleo acumulado en un yacimiento se encuentra ocupando los poros, grietas y cavidades, al igual que el agua en una esponja. En ningún caso hay lagos de petróleo. Por consiguiente, no es cierto que cuando se extrae el petróleo quedan enormes espacios vacíos en el interior de la tierra. Continuando con el ejemplo de la esponja, cuando ésta se exprime vuelve a su estructura original. En el caso del petróleo, los poros que se van desocupando son llenados de inmediato por el mismo petróleo que no alcanza a extraerse y por agua subterránea [24].

Por último, a temperaturas entre 150-200 °C, las moléculas orgánicas aún presentes en las rocas sedimentarias se descomponen para formar metano (gas seco) y carbón residual en la etapa denominada metagénesis [25]. Esta etapa por lo tanto se da a grandes profundidades.

En el petróleo se han encontrado más de 50,000 compuestos en series naturales de n-parafinas, isoparafinas, cicloalcanos, cicloalcanos ramificados, naftenoaromáticos, alquilbencenos, aromáticos polinucleares, alquilsulfonas, tiofenos, etc. [3]. Dentro de esta mezcla compleja llamada petróleo, existe un grupo de compuestos con menos de diez átomos de carbono ( $C_5-C_9$ ), denominados hidrocarburos ligeros o “compuestos del extremo ligero”, que en muchos casos llegan a representar poco más del 50% en la composición de los crudos [4].

## II.2 ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS LIGEROS

Las muestras de petróleo tienen una distribución típica de compuestos en la que dominan las estructuras de alcanos normales, sobre todo en la porción con más de 10 átomos de carbono. Contrariamente, la porción correspondiente a los hidrocarburos ligeros contiene cantidades proporcionales importantes de isómeros como isoalcanos, cicloalcanos, alquilocicloalcanos e hidrocarburos aromáticos (Fig. 11.3.).



**Figura 11.3.** Cromatograma de gases de una muestra de petróleo de 35°API con cantidades importantes de hidrocarburos ligeros.

La idea de que los hidrocarburos ligeros son productos de la descomposición térmica de hidrocarburos más pesados es ampliamente aceptada, sin embargo, la composición de los hidrocarburos ligeros y la estabilidad de los hidrocarburos más pesados, sus supuestos precursores, son inconsistentes con la descomposición térmica. ya que este proceso normalmente se lleva a cabo con una preservación de la estructura primaria generando productos semejantes a sus precursores en estructura. Así, los n-alcanos se descomponen en n-alcanos menores, isoprenoides en isoprenoides menores, etc. [4].

Aunque muchos de los hidrocarburos ligeros recuerdan moléculas biológicas, este hecho no puede generalizarse. Ciertamente, precursores bióticos de n-alcenos son abundantes en sedimentos orgánicos. Los isoprenoides pueden ser relacionados con ciertos isoalcanos, por ejemplo, el 2-metilpentano y el 2-metilheptano son productos primarios de descomposición del pristano y del fitano [4]. El metilciclohexano y el tolueno pueden provenir de n-alkilciclohexanos, n-alkilbencenos y  $\beta$ -ácidos ciclohexilalcanóicos naturales, pero es dudoso que las cantidades de estos precursores en sedimentos puedan explicar la presencia de cicloalcanos en aceites. Los 2- y 3-metilalcanos pueden provenir de los llamados iso y anteisoalcanos, pero nuevamente, es dudoso que estos precursores puedan explicar las cantidades de isoalcanos en la fracción de hidrocarburos ligeros [4].

Para ver la diferencia entre productos de descomposición primaria y los correspondientes hidrocarburos ligeros en un aceite típico, una mezcla de n-C<sub>15</sub>, pristano y colestano se sometió a calentamiento de 390 °C por 3 horas en un sistema cerrado y después se procedió a hidrogenar para eliminar las olefinas (Fig. II.4). Como resultado se obtuvieron productos dominados por n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>8</sub> (a partir del n-pentadecano) y 2-metilheptano (a partir de pristano y colestano); todos considerados como estructuras primarias. Los productos no primarios, 3-metilheptano y los demás isoalcanos y cicloalcanos, prácticamente no estuvieron presentes [4].

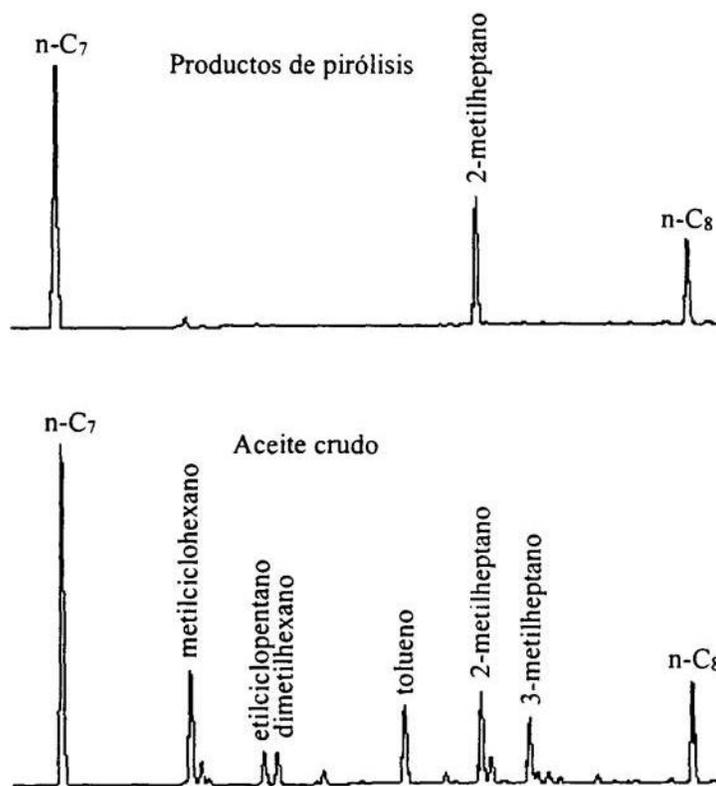


Figura II.4. Comparación de cromatogramas de gases C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>: arriba) obtenido artificialmente a partir del calentamiento a 390 °C por 3 h de una mezcla de n-pentadecano+pristano+colestano, y abajo) el que se obtiene directamente del análisis de una muestra de petróleo [4].

Aunque los isoalcanos y cicloalcanos no primarios se incrementan en cantidades relativas con un proceso más prolongado, son a menudo productos de reacciones secundarias normalmente asociadas con olefinas, adición de radical y ciclización [4].

Los hidrocarburos ligeros aparecen primeramente alrededor de 75 °C y continúan siendo generados hasta los 140 °C [4]. Los hidrocarburos más pesados, sus posibles precursores son remarcablemente estables y no parecen descomponerse en el tiempo geológico a estas temperaturas [4]. Por ejemplo se estima que el n-hexadecano puede estar presente en el petróleo en el tiempo geológico a un rango de temperatura de 170 a 200 °C [4]. Dado que los cicloalcanos son más estables que los alcanos normales, es dudoso que el rompimiento de los hidrocarburos naturales puedan ser la fuente de los hidrocarburos ligeros sin asistencia de un catalizador [4].

La idea de la catálisis en la generación de petróleo no es nueva. Mango en 1990 propone a los metales de transición como los agentes catalizadores para generar hidrocarburos ligeros [12]. De acuerdo a su hipótesis, las olefinas e hidrógeno generados a partir del rompimiento del kerógeno, experimentan rearrreglos en presencia de un catalizador generando hidrocarburos ligeros (Fig. II.5):

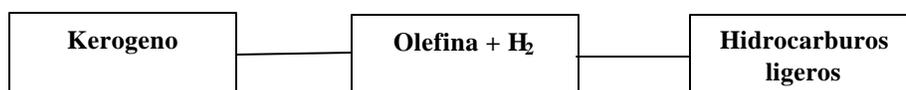


Figura II.5. Mecanismo general de formación de hidrocarburos ligeros a partir del kerógeno [4].  $M^+$  es un metal de transición que se encuentra en los sedimentos orgánicos. Ej. Ti, V, Ni, Cr, Mn, Fe, Co, etc.. Que puede estar en forma de óxidos o en compuestos de coordinación.

El mecanismo de formación de isómeros  $C_7$  inicia con la adsorción de los heptenos en un catalizador que los convierte en cationes heptilo secundarios [8]. Estos pueden subsecuentemente rearrreglarse para formar anillos de tres miembros como intermediarios, los que mediante la ruptura de un enlace cercano al centro catiónico pueden ser transformados en 2-metilhexano, 3-metilhexano y heptano (Fig. II.6).

De manera similar, mediante la formación de anillos de 5 miembros como intermediarios pueden generarse los isómeros  $C_7$  pentacíclicos: este mecanismo, de acuerdo a Mango no es casual, sino que procede a través de un modelo cinético de compuesto padre P a compuesto hijo N (Fig. II.7) [4], Para este esquema define.

P1=heptano

P2=2-metilhexano+3-metilhexano

P3= 2,2-dimetilpentano + 2,4-dimetilpentano + 2,3-dimetilpentano +3,3-dimetilpentano+3-etilpentano.

N1=etilciclopentano+1,2dimetilciclopentano (*cis+trans*)

N2=1,1-dimetilciclopentano+1,3-dimetilciclopentano (*cis +trans*)

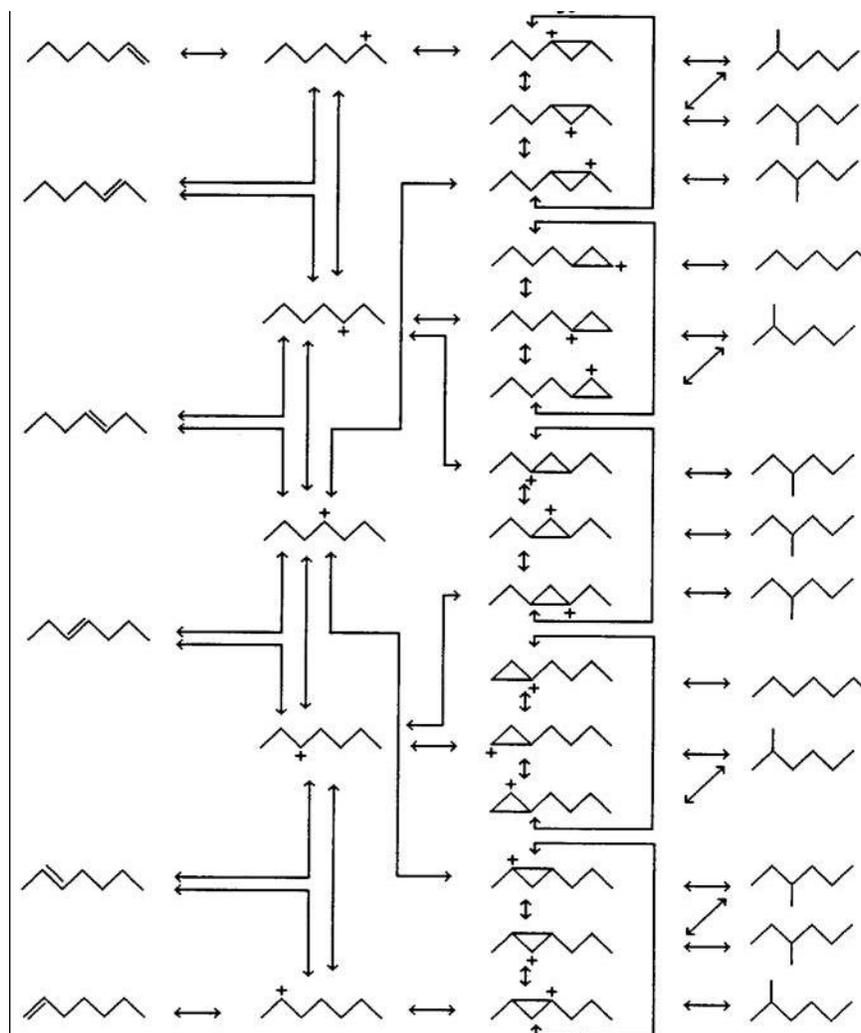


Figura II.6 Esquema de reacción para la formación de 2-metilhexano, 3-metilhexano y heptano a partir de isómeros de hepteno [8].

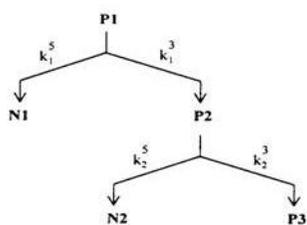


Figura 11.7 Representación esquemática del modelo cinético de los compuestos  $C_7$  propuesto por Mango [13].

En el modelo cinético, los subíndices de las constantes de velocidad representan los padres (P1 y P2) y los superíndices denotan el número de átomos de carbono en la etapa respectiva de formación del anillo [4]. El compuesto padre P1 puede rearrreglarse en una simple etapa en las estructuras P2 y N1 pero no a las estructuras P3 y N2. Los productos en N1, N2 y P3 se consideran productos finales que no proceden a otro rearrreglo posterior. Adicionalmente, los productos N2 y P3 obtenidos a partir de P2 guardan una proporción constante en la composición del accede crudo ya que la constante de velocidad  $k_2$  es muy semejante para ambos [4].

Aunque el origen de los hidrocarburos ligeros permanece controversial y requiere de más investigación, lo cierto es que su proporción en los crudos es muy importante ya que un aceite crudo ligero tiene un valor comercialmente más alto y por lo tanto es estratégicamente necesario contar con un método aplicable en la correlación de petróleos ligeros y de éstos a su vez con petróleos más pesados

### **II.3 MÉTODO CONVENCIONAL PARA LA CARACTERIZACION Y CORRELACIÓN DE ACEITES CRUDOS CON BASE EN LOS COMPUESTOS C<sub>7</sub>**

En el método C<sub>7</sub> convencional se realiza el estudio de petróleos mediante el análisis visual experto del perfil cromatográfico, correspondiente a los hidrocarburos con 7 átomos de carbono y la inspección de los porcentajes en peso de estos compuestos. Estos datos se utilizan en el cálculo de varios parámetros que permiten la construcción de diferentes diagramas y gráficos, mismos que son interpretados a fin de establecer las correlaciones y clasificaciones correspondientes.

La caracterización, correlación y clasificación de petróleos se establece en función de su origen (aceites generados por una misma fuente), grado de madurez (grado de transformación de la materia orgánica por efecto de calor para generar petróleo, gas y grafito) y alteraciones dentro del yacimiento como biodegradación (alteración de la materia orgánica o petróleo por la acción de bacterias), lavado por agua (proceso donde el agua meteórica o de formación remueve los hidrocarburos ligeros, aromáticos y otros compuestos solubles), fraccionamiento evaporativo (empobrecimiento en compuestos ligeros del petróleo por la migración del gas coexistente en el yacimiento) y mezcla de hidrocarburos (cuando el yacimiento es llenado con hidrocarburos generados por más de una fuente) [24,25]. Los aceites de una serie homóloga tienen un mismo origen (cogenéticos) y pueden presentar o no similares grados de madurez [24,25].

El hecho de trabajar específicamente con los compuestos C<sub>7</sub> dentro de la fracción de hidrocarburos ligeros, se basa en que son los compuestos intermedios del grupo, son menos volátiles que C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y contienen menos isómeros que C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub> por lo que resulta relativamente más sencilla su separación cromatográfica.

Los parámetros y gráficas más utilizados en la actualidad para el estudio de la fracción ligera de muestras de petróleo de diferentes partes del mundo son los propuestos por Thompson, Mango y Halpern [3-19].

### II.3.1 Metodología de Thompson

La metodología propuesta por K. F. Thompson se basa en la evidencia de que la fracción ligera de algunos aceites contienen concentraciones muy altas de compuestos aromáticos y naftenos, mientras que la proporción de compuestos n-alcanos es baja [9,10].

Así, se definen los términos aromaticidad (Tolueno/n-C<sub>7</sub>), que se relaciona con fraccionamiento evaporativo, y parafinicidad (n-C<sub>7</sub>/metilciclohexano), valor que se incrementa con la madurez del aceite. El gráfico propuesto por Thompson permite clasificar aceites crudos y condensados de acuerdo al tipo de alteración: fraccionamiento evaporativo, madurez, lavado por agua y biodegradación (Fig. II.8).

En este gráfico, el sentido de las flechas indica una tendencia de incremento en el proceso o bien que el proceso es más avanzado, por ejemplo, se tienen dos muestras de petróleo original que se ubican en la zona D. pero conforme se presenta el proceso de fraccionamiento evaporativo los crudos residuales tienden a incrementar la aromaticidad, zona A, mientras que si se analiza la fracción ligera migrada se encontraría incremento de la parafinicidad. La interpretación de los otros procesos se realiza de manera análoga [9,10].

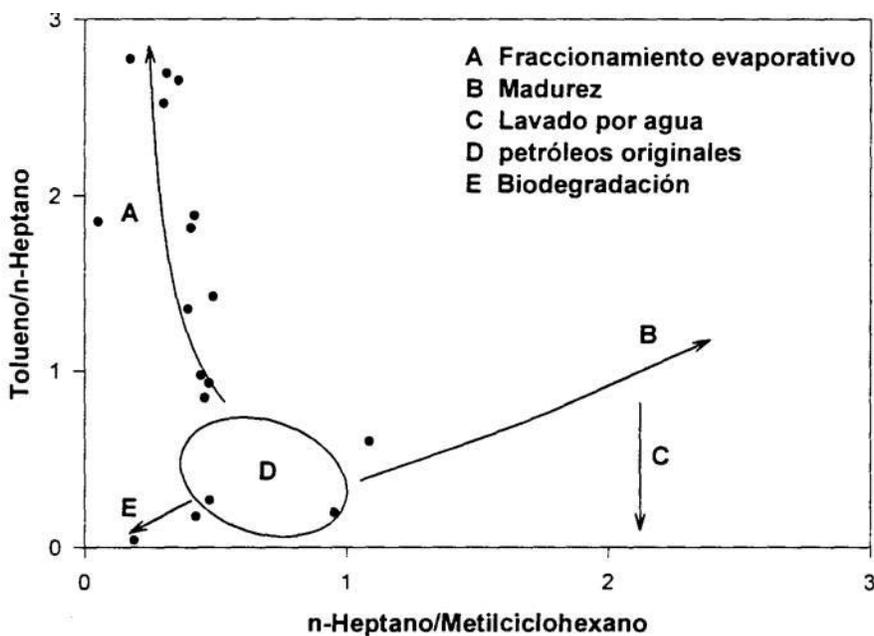


Figura II.8 Gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson [7].

### II.3.2 Metodología de Mango

Por otra parte, Frank Mango, quien ha estudiado más de 2000 aceites del mundo, encontró que existen parámetros invariantes que pueden ser extremadamente útiles para establecer correlaciones y clasificaciones válidas entre condensados y de éstos con aceites crudos [4,11]. Así, la relación entre el porcentaje en peso del (2-metilhexano+2,3-dimetilpentano)/(3-metilhexano+2,4-dimetilpentano) permanece constante, por lo que una serie homóloga de aceites se asocia con una extraordinaria invarianza de dicha relación (Fig. II.9) [4,11].

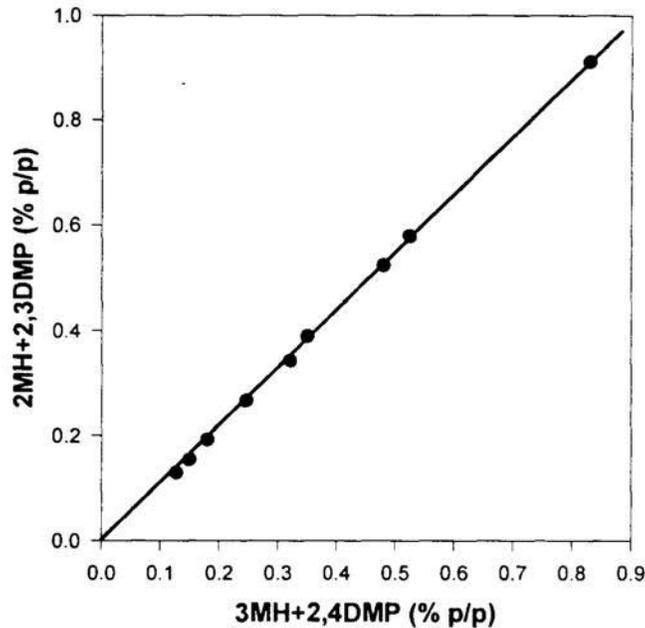


Figura II.9. Gráfico de invarianza de Mango para aceites de la Cuenca Sabine [11]

Adicionalmente, Mango propone las siguientes dos gráficas complementarias para clasificar aceites P3 contra (P2+N2), y P2 contra N2/P3 (Figs. II.10 y II.11) [4,13].

Para el primer gráfico, el criterio de agrupamiento se basa en que los metilhexanos en P2, los dimetilpentanos en P3 y los dimetilciclopentanos en N2 son variables dependientes del tipo de materia orgánica presente en la fuente generadora del petróleo, por lo tanto permanecen constantes para una serie homóloga de aceites, como se puede observar en el ejemplo de los aceites de las Cuencas Sabine y Midland (Fig. II,10) [12,13].

En el caso del segundo gráfico de origen P3 contra (P2+N2), el criterio establecido por Mango a partir del modelo cinético para los compuestos C<sub>7</sub>, consiste en que N2 y P3 son productos generados a partir de P2, por lo cual, independientemente de la madurez, su relación debe ser muy similar para una serie homóloga de aceites (Fig. II.11) [4,13]. En este sentido, una serie homóloga de aceites como la del Campo Midland presenta una mejor correlación cuanto más vertical sea la tendencia.

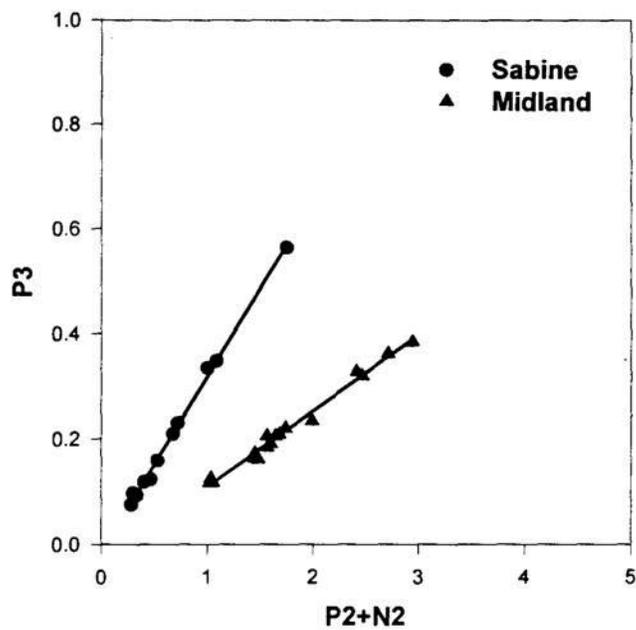


Figura II. 10. Gráfico de origen P3 contra (P2+N2) de Mango [12,13].

P3=2,2-dimetilpentano+2, 4-dimetilpentano+2,3-dimetilpentano+3,3-dimetilpentano+3-etilpentano

P2=2-metilhexano+3-metilhexano; N2=1,1-dimetilciclopentano+1,3-dimetilciclopentano (*cis + trans*).

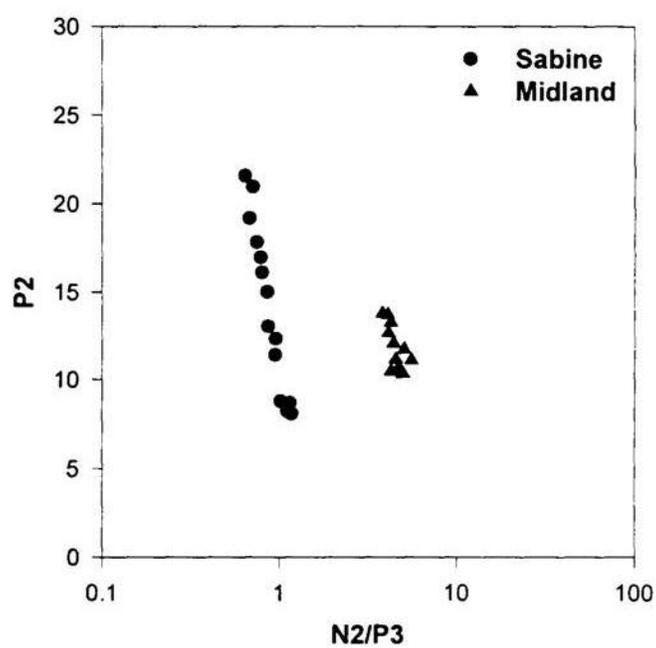


Figura II.11. Gráfico de origen P2 contra N2/P3. de Mango (4.131 Definiciones en la figura II.10).

### II.3.3 Metodología de Halpern

Por último, Henry Halpern utiliza para la clasificación y correlación de aceites crudos dos diagramas de estrella que son una interesante representación gráfica, ya que no se requiere ser experto para reconocer perfiles semejantes de los crudos. Las representaciones utilizan 8 ejes para el caso de la gráfica de transformación, donde lo que se determina sobre todo es el efecto de posible biodegradación, lavado por agua y evaporación de los crudos, y 5 ejes en el caso de la gráfica de correlación en términos de origen y grado de madurez (Fig. II.12 y II.13) [14].

Buscando las diferencias en los datos de los compuestos  $C_7$  de petróleos inalterados comparados con aceites biodegradados de la misma familia (determinada mediante isótopos de carbono, biomarcadores, extractos de roca y geológicos), se construyeron las relaciones por iteración a fin de enfatizar las diferencias [14]. Estas relaciones siguen la filosofía de que en el denominador se maneja el compuesto más resistente al proceso de transformación y en el numerador el compuesto más susceptible, de tal manera que el denominador permanecerá relativamente constante a lo largo del proceso de transformación, mientras que el numerador disminuye. Por lo tanto, las relaciones  $C_7$  seleccionadas siguen un patrón de disminución de acuerdo al incremento del proceso de transformación [14].

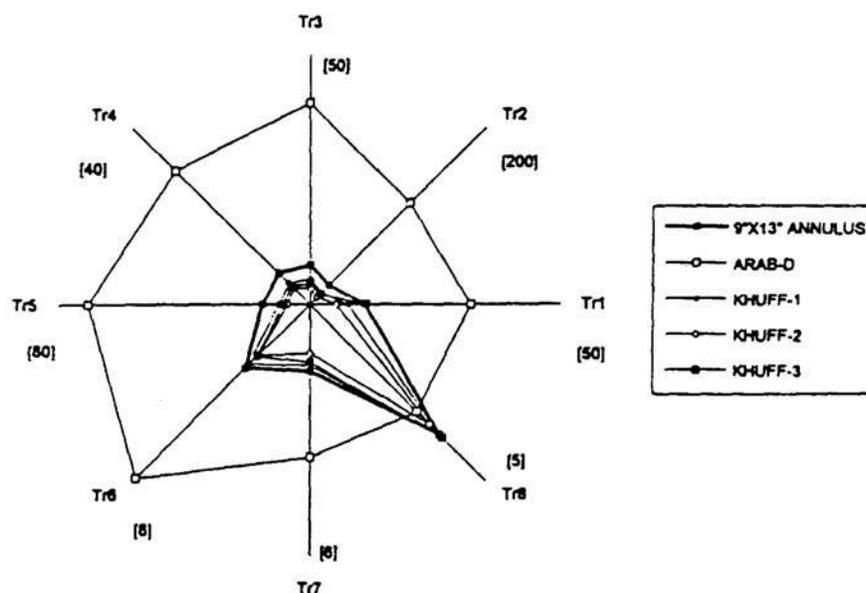


Figura II.12 Diagrama de estrella de Halpern para determinar transformación de petróleos [17].

Tr1=tolueno/1,1-dimetilciclopentano; Tr2=n-heptano/1,1-dimetilciclopentano;

Tr3=3-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano; Tr4=2-metilhexano/1,1-dimetilciclopentano;

Tr5=P2/1,1-dimetilciclopentano; Tr6=1-cis-2-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano;

Tr7=1-trans-2-dimetilciclopentano/1,1-dimetilciclopentano; Tr8=P2/P3

El parámetro Tr1 mide la disminución de tolueno que es el compuesto C<sub>7</sub> más soluble en agua, y por lo tanto es útil para determinar el proceso de lavado por agua. Las relaciones restantes miden biodegradación y esta susceptibilidad disminuye en sentido contrario al de las manecillas del reloj hacia la relación Tr8, es decir Tr8 es la relación más resistente y estable con la biodegradación [14].

El parámetro Tr6 está formado por compuestos que difieren significativamente en los puntos de ebullición, por lo que resulta ser un parámetro más resistente (menos susceptible) a la transformación que los parámetros Tr menores. Consecuentemente, el parámetro Tr6 es muy útil para medir evaporación causada por el manejo inapropiado de muestras y probablemente por efecto de fraccionamiento-migración, en ambos casos el parámetro incrementará su valor [14].

Por otra parte, el diagrama de estrella para determinar correlaciones entre los petróleos está formado por relaciones que son resistentes o estables a los procesos de transformación y que están relacionados con el origen de los aceites crudos (Fig. II.13) [14]. Esto significa que las relaciones son invariantes virtualmente dentro de una misma familia, pero que muestran cambios significativos entre los aceites de diferentes familias [14]. Las relaciones C1 a C5 pueden ser utilizadas para monitorear evaporación o fraccionamiento-migración entre muestras de una misma familia. La relación C1 tiene una diferencia en temperaturas de ebullición de -6 entre el numerador y el denominador y debe disminuir con la evaporación, mientras que la relación C5 tiene una diferencia de +8 y por lo tanto debe incrementarse [14].

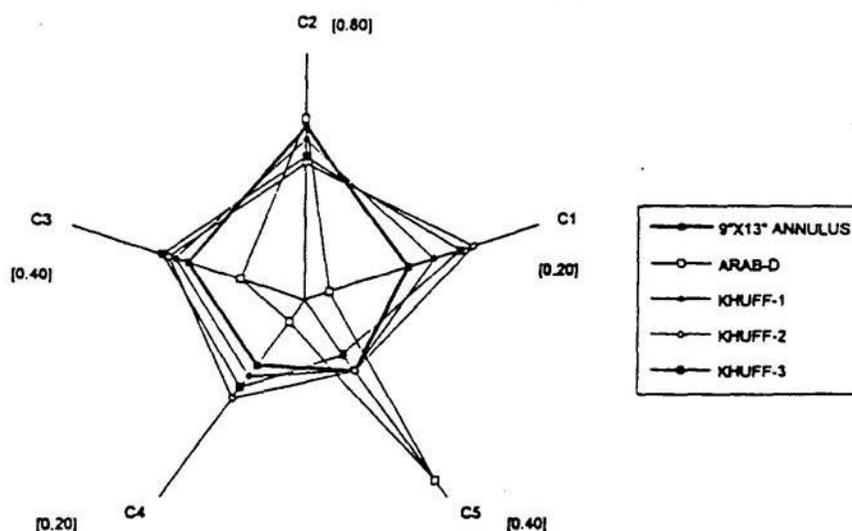


Figura II.13. Diagrama de estrella de Halpern para determinar correlación entre petróleos [14] C1=2,-dimetilpentano/P3; C2=2,3-dimetilpentano/P3; C3=2,4-dimetilpentano/P3; C4=3,3-dimetilpentano/P3; C5=3-etilpentano/P3

En el ejemplo de petróleos de Arabia mostrado en las figuras II.12 y II.13, se trata de determinar a qué Formación productora corresponde la muestra 9x13 Annulus, si a Arab D (Jurásico) o a Khuff (Pérmico) [14].

Mediante otros análisis no se encontraron evidencias de biodegradación en las muestras por lo que en este evidencias de biodegradación en las muestras por lo que en este caso en particular, ambos diagramas de estrella se pueden utilizar con fines de correlación. Observando ambas figuras se puede apreciar que el perfil de la muestra de 9x13 Annulus se parece más a las de Khuff que a la muestra de Arab D (Figs. II.12 y II.14) [14].

En los diagramas de Thompson, Mango y Halpern, anteriormente descritos, no se incluyen todos los compuestos  $C_7$  ya que el 2,2,3-trimetilbutano, t-1,2-dimetilciclopentano y etilciclopentano no están considerados en ningún parámetro propuesto por estos investigadores, lo que representa desaprovechar la información de 3 de los 16 compuestos  $C_7$  encontrados normalmente en el petróleo.

## II.4 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

La cromatografía de gases es una técnica analítica multivariante que proporciona una gran cantidad de datos originados al determinar distintas variables (o compuestos) sobre diferentes objetos (o muestras) [27]. La tabla que se puede construir con los datos generados del análisis por cromatografía de muestras complejas es tan extensa que de cierta manera impide en muchos casos acceder a la información más relevante ya que se trata de patrones complejos que a simple vista son difíciles de discernir por el cerebro humano [27].

Una manera de manejar matrices de datos complejas es aplicando el método de Análisis de Componentes Principales (ACP), un conjunto de herramientas importantes de tipo matemático y estadístico que permiten obtener los patrones típicos de cada muestra, a partir de la influencia que cada variable tiene sobre la misma, para caracterizar y clasificar las muestras de acuerdo a su similitud [28]. Dicho de otra manera, el ACP es la determinación de estructuras subyacentes en los datos iniciales que no son asequibles a simple vista [29].

El ACP, tiene como objetivo reducir la dimensionalidad del problema desde  $p$  variables originales hasta 2 ó 3 dimensiones manteniendo la mayor cantidad de información posible. Para ello se parte de dos hipótesis: 1) no todas las variables contienen información relevante sobre los objetos (muestras) y 2) algunas variables están correlacionadas entre si por lo que la reducción en su número no implica una pérdida significativa de información [27].

Por consiguiente, el ACP permite encontrar una serie de tendencias, correlaciones o estructuras no aparentes en una tabla de datos, por medio de la búsqueda de las denominadas "variables latentes" que son combinaciones lineales de las variables iniciales [27]. La formulación matemática es sencilla si se recurre a la notación matricial.

## II.4.1 Formulación matemática

Primeramente, todas las  $p$  variables obtenidas del análisis cromatográfico de un grupo de  $n$  objetos (muestras), se colocan en la matriz original  $Y$  (Tabla II.1) [27]:

**Tabla II.1. Matriz  $Y$  de  $p$  variables cromatograficas originales para  $n$  objetos.**

Variables				
objeto	1	2	....	P
1	$Y_{11}$	$Y_{12}$	....	$Y_{1p}$
2	$Y_{21}$	$Y_{22}$	....	$Y_{2p}$
....	....	....	....	....
n	$Y_{n1}$	$Y_{n2}$	....	$Y_{np}$

A continuación se realiza el preprocesado, que consiste en un tratamiento de las variables originales con la finalidad de resaltar la información inicial, eliminando efectos extraños introducidos por los valores de las variables [27]. Existen varios métodos de preprocesado tales como la ponderación de variables según su poder discriminatorio, o incluso la reducción de su número. Sin embargo, el autoescalado, que equivale a un centrado y a un normalizado, elimina cualquier peso indeseado debido a la diferencia en magnitud de las variables y de los objetos, ya que todas las variables tienen media cero y desviación típica o varianza unidad, por lo que es la más utilizada [27-29]. Para realizar el autoescalado, se debe calcular la media y la desviación estándar de cada columna de la matriz original. A continuación se construye una nueva matriz  $Y^*$  (autoescalada), en la que para obtener cada nuevo valor  $y^*$  se aplica la siguiente fórmula (Tabla I.2)[27-29]:

$$y^*_{ij} = \frac{y_{ij} - \bar{x}_j}{DE_j} \quad (1)$$

donde

$y^*_{ij}$  es el valor autoescalado de la variable  $j$  para la muestra  $i$ .

$y_{ij}$  es el valor original de la variable  $j$  para la muestra  $i$ .

$\bar{x}_j$  es la media de la variable  $j$ .

$DE_j$  es la desviación estándar de la variable  $j$ .

**Tabla II.2. Matriz autoescalada  $Y^*$  de  $p$  datos cromatograficos para  $n$  objetos.**

Variables				
objeto	1	2	....	P
1	$Y^*_{11}$	$Y^*_{12}$	....	$Y^*_{1p}$
2	$Y^*_{21}$	$Y^*_{22}$	....	$Y^*_{2p}$
....	....	....	....	....
P	$Y^*_{n1}$	$Y^*_{n2}$	....	$Y^*_{np}$

La meta final es subdividir la variación o varianza existente en  $Y^*$ , en una parte B atribuible a las variables, una parte U atribuible a los objetos, y una parte E residual (Fig II.14) [27].

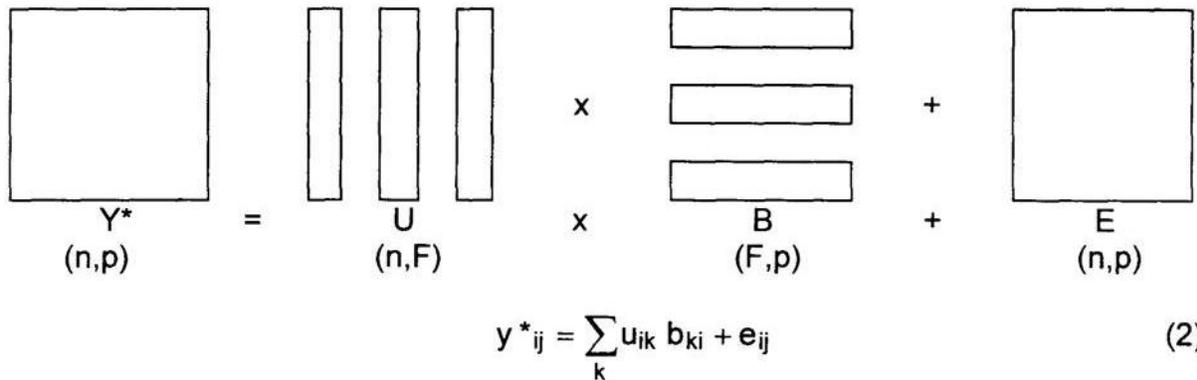


Figura II.14. Representación esquemática del fundamento del ACP y ecuación que relaciona los parámetros [27].

Los componentes de la matriz B,  $b_{kj}$  se denominan cargas (loadings), mientras que los componentes de U,  $u_{ik}$  se denominan factores o componentes (scores) [27]. El valor F representa el número de componentes significativos y debe ser inferior a p (si  $F = p$ , entonces todos los  $e_{ij}$  serán nulos). El objetivo del ACP es que el número F de factores elegidos expliquen la parte determinista de la tabla de datos original y permitan reconstruirla de manera de que los  $e_{ij}$  sean lo más pequeños y además de naturaleza aleatoria [27].

Existen múltiples combinaciones de  $b_{kj}$  y  $u_k$  que cumplen la ecuación (2), sin embargo sólo son de interés aquellas que cumplan una serie de requisitos [27]:

- ◆ explicar la mayor parte de la varianza, es decir que  $e_{ij}$  debe ser mínimo.
- ◆ ser totalmente independientes entre sí, es decir ortogonales.
- ◆ que el número de factores sea lo más pequeño posible, de manera que se reduzca la dimensionalidad.

## II.4.2 Interpretación geométrica

Una forma más clara de visualizar y comprender lo dicho hasta ahora es buscar una interpretación geométrica del ACP (Fig. II.15) [27]. Si suponemos cuatro objetos caracterizados cada uno por dos variables, mismas que pueden ser representadas en un espacio bidimensional (Tabla II.3 y Fig. II.15a), una reducción de la dimensionalidad del problema implicaría buscar una nueva variable, que será una recta, construida de manera que contenga tanta información como sea posible acerca de la ubicación original de cada uno de los cuatro objetos (Fig. II.15b).

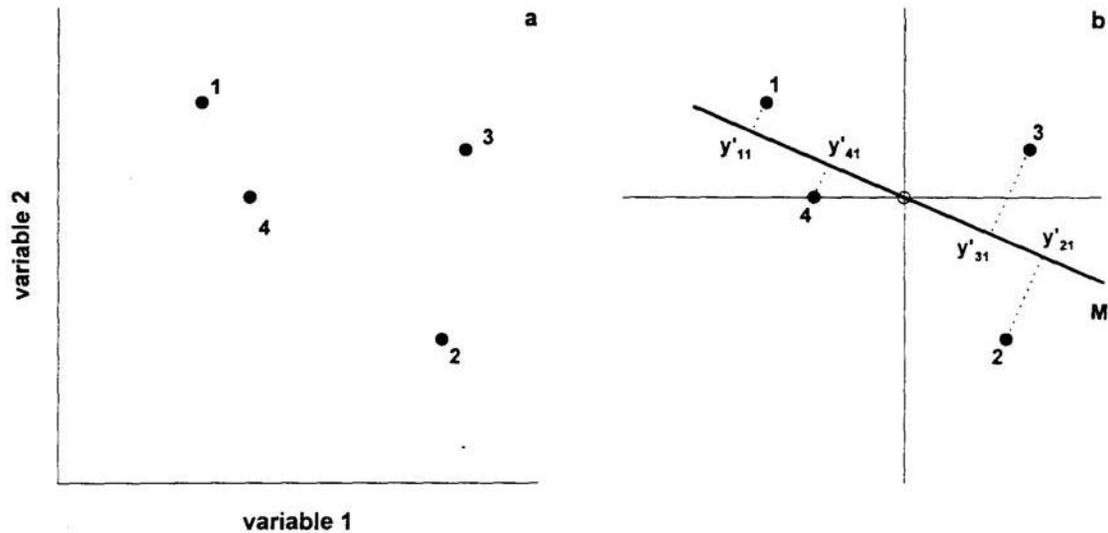


Figura II. 15. Interpretación geométrica del ACP [27]. a) variables iniciales. y b) nuevas variables.

**Tabla II.3 Matriz hipotetica de 2 variables para 4 objetos.**

Objeto	Variables	
	1	2
1	$Y_{11}$	$Y_{12}$
2	$Y_{21}$	$Y_{22}$
3	$Y_{31}$	$Y_{32}$
4	$Y_{41}$	$Y_{42}$

De todas las posibles líneas, la mejor es la trazada por el eje de máxima dispersión (línea M), ya que las nuevas variables obtenidas al proyectar los antiguos puntos sobre la recta, mantienen entre si la misma relación es decir que siguen estando más cerca los objetos 1-4 y los 2-3 [27]. Por lo tanto, la recta M conserva la máxima información (Fig. II.15b). Si se quiere que el primer término sea máximo, la línea M tiene que pasar necesariamente a través del eje de máxima elongación del conjunto de puntos. y constituye el primer componente principal del conjunto (Fig. II.16) [27].



Figura II. 16. Primer componente principal [27]

Al imponer la condición de que las nuevas variables sean ortogonales entre si, de manera que no compartan información común, el segundo componente principal deberá ser la línea N, perpendicular a la M por el centroide [27]. Las nuevas variables definidas sobre ambas líneas contienen toda la información inicial, pero la misma se encuentra concentrada mayoritariamente sobre el eje o variable M [27].

El ACP debe interpretarse geoméricamente como un giro en el hiperespacio definido por las  $p$  variables, de los ejes antiguos alrededor del centroide del conjunto, de tal forma que el primer eje (primera variable nueva) contenga la máxima información, el segundo (ortogonal al primero) el máximo de la restante, y así sucesivamente [27-29]: Los componentes de la matriz  $B$ . representan los coeficientes de correlación entre las antiguas variables y las nuevas (de ahí que se llaman cargas), mientras que los de la matriz  $U$ . son los valores de las nuevas variables para cada uno de los objetos [27].

El ACP es un método universal que puede ser utilizado en cualquier área tanto científica como social. Es de uso frecuente en ciencias sociales para la interpretación de encuestas y el análisis de tendencias, en medicina para el estudio de enfermedades, en química alimentaria para la caracterización e identificación de alimentos, en ciencias ambientales para el estudio e identificación de fuentes contaminantes y, por supuesto, también en petróleos para correlacionarlos y clasificarlos [27-37].

**CAPITULO III**

**DESARROLLO Y EVOLUCION DEL  
METODO CROMATOGRAFICO**

### **III.1    ANTECEDENTES**

La cromatografía de gases, es un método fisicoquímico de separación de los componentes presentes en una mezcla, que se basa en la separación por partición de un soluto entre una fase gaseosa móvil y una fase líquida estacionaria sostenida sobre un soporte sólido [38]. Esta técnica es adecuada para separar componentes que son volátiles sin descomposición aplicando normalmente temperaturas que van de la ambiental a los 300 °C [38].

No obstante la importancia de la cromatografía para analizar los compuestos C<sub>7</sub> en petróleos y aplicar la metodología convencional de Thompson, Mango y Halpern, no se tiene para ello un método cromatográfico único (Tabla III.1).

Existen dos métodos ASTM, relacionados con el análisis que se pretende realizar, estos son: ASTM D 5134-92 y ASTM D 3710-95 [39,40]. En el caso del método ASTM D 5234-92 (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>), se presenta la desventaja de incluir componentes gaseosos. implicando un cambio técnico en el proceso de muestreo, transporte, almacenamiento y condiciones analíticas instrumentales que encarecen el análisis; por otro lado. el método se limita a componentes menores a C<sub>9</sub>, lo que tiene el inconveniente de que no es aplicable a una muestra de petróleo total. sino sólo a una fracción de la misma [39]. Este método permite obtener los compuestos C<sub>7</sub> en un tiempo de 295 minutos: aunque el análisis es sólo para compuestos C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, el análisis toma 95 minutos en total.

Por otra parte, el método ASTM D 3710-95, considera el uso de columnas empacadas, que presentan desventajas en cuanto a resolución con respecto a las columnas capilares, por lo que no resulta muy útil para los objetivos perseguidos [40].

Conforme a la información reportada (Tabla III.1), se observa que ningún método cromatográfico proporciona con todo detalle las condiciones analíticas, por lo que resulta necesario desarrollar un método cromatográfico propio, que sea confiable para el análisis de los compuestos C<sub>7</sub> en muestras de petróleo.

### **III.2    EQUIPO**

El desarrollo del método cromatográfico se realiza en un cromatógrafo de, gases marca Hewlett Packard modelo 6890 Series II, configurado con automuestreador, puerto de inyección split/splitless, detector de ionización de flama y una computadora pentium Hewlett Packard Pavilion para controlar el cromatógrafo de gases mediante el programa HPChem.

**Tabla III.1. Métodos cromatograficos reportados para el análisis de los compuestos C<sub>7</sub> en el petróleo**

**Columna. Programa de temperatura de horno**

Compañías año [referencia]	Tipo de muestra	Fase estacionaria	Long.(m)	Diam. Int. (mm)	Esp. Pel. (µm)	Fase movil (mL/min)	Iny. / T(°C)	Det. / T(°C)	Vol. Iny. (µL)	T1 (°C)	t1 (min)	Gr. T1 (°C/min)	T2 (°C)	Gr. T2 (°C/min)	T3 (°C)	t3 (min)
ISPGC, 1979.[24]	Pev<130°C gasolina	Escueleno	15.2	n.r	n.r.	n.r.	n.r.	FID	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r	n.r
ISPGC, 1982 [25]	Petr. Dest. Peb<130°C	Escualeno	100	0.25	n.r.	He/2	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r
HP, 1985 [39]	C <sub>5</sub> -C <sub>13</sub>	PONA Metilsilicon	50	0.2	0.5	n.r.	250	FID/300	12	35	15	1.5	70	3	130	70
CHEVRON, 1990 [23]	Aceite tolat	DB-1 Metilsilicon	15	0.3	n.r.	n.r.	290	FID/300	n.r.	50	n.r.	3.5	n.r	n.r	300	n.r.
IFFGE, 1991 [22]	Peb.<235°C condensado	Capilar acero inox Escualeno apiezon	50	0.25	n.r.	n.r	n.r.	n.r.	n.r.	50	n.r.	4	150	n.r	235	n.r.
HP/AN 228-168 1992[47]	Gasoline	DB-1 Metilsilicon	60	0.32	5	n.r.	n.r.	DSM	Coc 0.5-1	60	0.5	15	90	3/10	175/250	1
DGSI, 1994[11]	Aceite total	Quadrex	50	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	40		10	n.r	n.r.	340	20
NPI, 1993 [44]	Aceite total	BP-1 dimetilpolisilosanos	25	0.25-0.32	0.2	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	10	4	4.6	300	n.r.	n.r.	n.r.

**Gr. T** gradiente de temperatura , **n.r.** no reportado, **n.a** no aplica, **Petr. Dest** petróleo destilado, **Coc** tipo de inyección Cool on column, **Peb** punto de ebullición

**Tabla III.1. Cont Métodos cromatograficos reportados para el análisis de los compuestos C<sub>7</sub> en el petróleo****Columna. Programa de temperatura de horno**

Compañías año [referencia]	Tipo de muestra	Fase estacionaria	Long.(m)	Diam. Int. (mm)	Esp. Pel. (µm)	Fase movil (mL/min)	Iny. / T(°C)	Det. / T(°C)	Vol. Iny. (µL)	T1 (°C)	t1 (min)	Gr. T1 (°C/min)	T2 (°C)	Gr. T2 (°C/min)	T3 (°C)	t3 (min)
SAOCO, 1995 [17]	Aceite total	DB-1 (°) Metilsilicon	60	0.32	1	H2	n.r.	FID	1	31	15	2	n.r.	n.r.	110	n.r.
HP/AN 228-369 1996[48]	C <sub>1</sub> -C <sub>14</sub>	HP-1 Mmetilpolisilosanos	60	0.25	-	He/1.4	n.r.	FID/175	0.2	90	25	6	150	1	n.r.	n.r.
UNOCAL CORP, 1996 [19]	Aceite total condensado	DB-1 Metilsilicon	60	0.25	0.25	H2	n.r.	n.r.	1	-12	n.r.	2	10	5	350	11
ASTM D3710-95, 1997 [40]	Peb<250°C C <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	DB-1 Metilsilicon	50	0.21	0.5	He	(l)	FID	(l)	35	(l)	1	n.r.	n.r.	200	-
ASTM D3710-95, 1997 [41]	Peb<250°C C <sub>3</sub> -C <sub>15</sub>	Empacada(1) OV-101 (o equiv.)	1.2	D.E. 6.4 cm	n.a.	He/29	250	TC	2	0	(l)	15	n.a.	n.a.	250	-

**Gr. T** gradiente de temperatura, **n.r.** no reportado, **n.a** no aplica, **(°)** este método utiliza una precolumna tipo OV-101, 5 m, 30 mm. **D:l**: malla molecular. 100/120. **Peb** punto de ebullición. **(l)** según especificaciones del método. **D:E**: diámetro externo.

### III.3 METODOLOGÍA

Para el desarrollo del método cromatográfico se toman como principales referencias los métodos del Norwegian Petroleum Industry (NPI) y el de Hewlett Packard (HP) [41,42]. Para realizar el desarrollo del método cromatográfico, se utilizó el estándar PNA No. Catálogo Hewlett Packard 18900-60600.

#### III.3.1 Condiciones analíticas del método cromatográfico de Norwegian Petroleum Industry (NPI)

Esta institución preside a un grupo de laboratorios y universidades de Europa y Estados Unidos, que se dedican al análisis geoquímico del petróleo bajo una misma metodología y al que el Instituto Mexicano del Petróleo, a través del Laboratorio de Investigación en Geoquímica, pretende pertenecer a fin de estandarizar y comparar resultados.

En este método cromatográfico, el tolueno, el último compuesto  $C_7$ , eluye a los 11 minutos y el análisis total toma 75 minutos. La muestra se analiza completa sin manipulación y requiere del apoyo de un sistema criogénico de  $CO_2$  para alcanzar la temperatura inicial subambiente de  $10\text{ }^{\circ}C$  (Tabla III.1) [40].

#### III.3.2 Condiciones analíticas del método cromatográfico de Hewlett Packard (HP)

En 1992 se trabajó con este método en un cromatógrafo diseñado para el análisis de hidrocarburos ligeros  $C_5-C_{13}$  exclusivamente [41], lo que tenía como desventaja que las muestras debían destilarse previamente para ser inyectadas en el equipo, por lo que la composición original de la muestra podría haberse estado alterado por este proceso. Además tenía la desventaja de funcionar a través de cassettes, por lo que el manejo de cromatogramas y sus datos era bastante limitado. No obstante, como se mencionó en la sección III.2, se cuenta con un equipo más moderno y del que se esperan mejores resultados.

En el método cromatográfico HP el tolueno se obtiene a los 28 minutos y el análisis total de la tracción  $C_5-C_{13}$  toma 131 minutos. Este método no requiere de sistema criogénico ya que inicia a  $35\text{ }^{\circ}C$  (Tabla III.1).

#### III.3.3 Características que debe cumplir el método Cromatográfico

El método cromatográfico que se pretende desarrollar, debe permitir separar los 16 compuestos  $C_7$  encontrados normalmente en el petróleo (Tabla III.2). Es importante aclarar que el metilciclohexano (14) coeluye con el *cis*-1,2-dimetilciclopentano (15), sin embargo la separación entre estos dos compuestos no es fácil con equipos convencionales de cromatografía, de de horno la manera en que estos dos compuestos

han sido resueltos es mediante el uso de un sistema cromatográfico multidimensional que emplea doble horno, doble columna, doble detector. etc. y un algoritmo para deconvolución de picos [45].

**Tabla 111.2. Relación de compuestos C<sub>7</sub> presentes en el petróleo.**

Número	Compuesto	Abreviatura
1	2,2-dimetilpentano	22DMP
2	2,4-dimetilpentano	24DMP
3	2,2,3-trimetilbutano	223TMB
4	3,3-dimetilpentano	33DMP
5	2-metilhexano	2MH
6	2,3-dimetilpentano	23DMP
7	1,1-dimetilciclopentano	11 DMCP
8	3-metilhexano	3MH
9	cis-1,3-dimetilciclopentano	c13DMCP
10	<i>Trans</i> -1,3-dimetilciclopentano	t13DMCP
11	3-etilpentano	3EP
12	<i>Trans</i> -1,2-dimetilciclopentano	t12DMCP
13	n-heptano	nC7
14	Metilciclohexano*	MCH
15	cis-1,2-dimetilciclopentano	c12DMCP
16	Etilciclopentano	ECP
17	Tolueno	TOL *coeluye con el

\*coeluye con el cis-1,2-dimetilciclopentano (14+15), sin embargo para fines prácticos se considera como un compuesto individual.

El tiempo es importante, ya que se busca productividad analítica para hacer un mayor número de análisis a un menor tiempo. El costo es también un aspecto contemplado en el desarrollo, ya que el análisis debe ser rentable cuando se constituya como un servicio comercializado por el Instituto Mexicano del Petróleo.

Para conservar la composición original de la muestra, es necesario reducir la manipulación al mínimo, por lo que el método será mejor si no requiere de preparación previa de la muestra por destilación o dilución. Cabe señalar que el método cromatográfico debe ser aplicable a petróleos de diferentes gravedades API.

Las características que debe cumplir el método cromatográfico a desarrollar se resumen en la tabla III.3.

**Tabla III.3. Factores a considerar, mejor resultado esperado y referencias.**

Factor	Mejor resultado	NPI	HP
Tiempo elución tolueno	Menor	11	28
Separación 16 compuestos C <sub>7</sub>	Mayor	Solo 8	SI
Manipulación de la muestra	menor	No se manipula	Sí se manipula (destilación)
Costo	menor	++	+

### III.3.4 Parámetros fijos

La elección de los parámetros que se mantendrán fijos se hizo, naturalmente, teniendo en mente el cumplimiento de las características del método cromatográfico. Para ello se hizo uso de la configuración técnica actual del cromatógrafo de gases, la revisión efectuada, las condiciones analíticas sugeridas en la revisión de métodos publicados, los dos métodos de referencia (NPI y HP), el manual de operación del equipo y la propia experiencia.

Debido a la configuración técnica del cromatógrafo de gases no es posible cambiar el detector ni el tipo de inyector. Asimismo, los parámetros que por sugerencia de otros métodos permanecerán fijos son las temperaturas del inyector y de detector, ya que en las condiciones elegidas permitirán analizar muestras de petróleo total sin manipulación previa al análisis por destilación o dilución (Tabla III.1); adicionalmente, se mantendrá fija la temperatura final del horno. Los flujos de los gases para el detector así como el tipo de gas de arrastre se mantendrán fijos, siguiendo la recomendación del manual de operación. En la tabla III.4 se resumen los parámetros que permanecerán fijos durante el desarrollo del método cromatográfico.

**Tabla III.4. Parámetros fijos durante el desarrollo del método cromatográfico, condición y justificación.**

Parámetro fijo	Valor	Justificación
Tipo de inyector	Split	Opción útil cuando los compuestos de interés están en concentraciones elevadas para prevenir la saturación de la columna
Tipo de detector	FID	Eficiente detector universal
Temperatura de inyector	300 °C	Condición utilizada para analizar petróleo total
Temperatura del detector	300 °C	Condición utilizada para analizar petróleo total
Flujo de los gases para el detector	Aire=450 mL/min H <sub>2</sub> =40 mL/min	Ración de manual de operación
Modo de inyección	Automatica	Presenta mayor reproducibilidad
Tipo de inyección	Con divisor (Split)	Evita saturación de la columna
Temperatura final del horno	300 °C	Condición utilizada para analizar petróleo total
Fase móvil	Helio	Recomendación de manual de operación

### III.3.5 Parámetros variables

De manera análoga, los parámetros variables serán modificados con la finalidad de cumplir con las características exigidas al método cromatográfico.

**Tabla 111.5. Parámetros variables en el desarrollo del metodo cromatografico.**

Parámetro variable de cambio	Efecto deseado
Temperatura inicial	Fácil y rápido acceso
Tiempo isoterma inicial	Reducido sin comprometer en menores tiempos
Gradientes(s) de temperatura	Mejorar la separación en menores tiempos
Velocidad del gas acarreador	tiempos Reducir tiempo de análisis
Relación de divisor (split)	Reducir gasto de gas acarreador
Volumen de muestra	Evitar saturación de la columna
Longitud de columna	Mejorar la separación de los compuestos de interés

### III.4 RESULTADOS Y DISCUSION

De manera congruente con lo planteado en la metodología, primeramente revisaremos los resultados de ensayar con las condiciones analíticas proporcionadas por el Norwegian Petroleum Industry y luego con las de Hewlett Packard (análisis 1-10 y 11-109. respectivamente, Tabla III.6).

#### III.4.1 Desarrollo del método cromatográfico con referencia al de Norwegian Petroleum Industry

En el cromatograma de referencia proporcionado por el Norwegian Petroleum Industry, se pueden identificar seis picos correspondientes a los siguientes compuestos C<sub>7</sub>: 2, 8, 9, 10, 13, y 17 (Fig. III.1a). Se observan además 4 picos que presentan coelución: (5+6+7), (11+12), (14+15) y (16+C<sub>8</sub>). No se observa la presencia de los compuestos 1, 3 y 4 (identificación de picos en tabla III.2).

Al comparar el cromatograma de referencia del NPI con el obtenido en el presente trabajo, en similares condiciones analíticas, observamos que los compuestos 5, 6 y 7 están mejor separados, así como 11 y 12. El compuesto 16 continúa eluyendo con un compuesto C<sub>8</sub> al igual que 14 y 15, adicionalmente se observa la presencia del compuesto 1 (Fig. III.1b). El tiempo de retención del último compuesto C<sub>7</sub> (17) es superior al que reporta el NPI debido a que se utilizó una columna con un mayor espesor de película (Fig. III.1 y Tabla III.1).

Con la finalidad de separar mejor los compuestos que coeluyen, se exploraron diferentes condiciones de análisis variando tiempos de residencia, gradientes de temperatura y relación de split (Fig III.2 y Tabla III.6). En todos los casos, no se observan mejoras sustanciales particularmente en la separación de los compuestos 5, 6 y 7, respecto al cromatograma originalmente obtenido (Fig III.1b). Cabe aclarar que las temperaturas bajas ayudan a separar compuestos más ligeros que C<sub>7</sub>.

**Tabla III.6. Condiciones analíticas modificadas durante el desarrollo del método cromatográfico.**

ANALISIS	INY. uL	INY.	DET	R.SPOT	COL	TEMP. °C				FLUJOS mL/min			PROGRAMACION DE LA TEMPERATURA DEL HORNO						
						H <sub>2</sub>	AIRE	He	T1 °C	T1 (min)	Gr. T1	T2 °C	t <sub>2</sub> (min)	Gr. T2	T3 °C	t <sub>3</sub> (min)	Gr. T3	T4 °C	t <sub>4</sub> (min)
<b>REF.NPI</b>									<b>10</b>	<b>4</b>	<b>4.4</b>	<b>300</b>							
1	0.5	300	300	300.1	0.6	40	450	50	10	4	5	300	20						
2	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	2	1.5	25	10	2	70	0	8	300	20
3	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	4	1.5	35	0	2	70	0	8	300	20
4	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	4	1.5	35	0	2	70	0	8	300	20
5	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	4	1.5	35	0	2	70	0	8	300	20
6	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	4	1.5	35	0	2	70	0	8	300	20
7	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	10	4	1.5	35	5	2	70	0	8	300	20
8	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	10	4	8	300	20						
9	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	25	15	8	300	20						
10	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	30	15	8	300	20						
<b>REF.HP</b>		<b>250</b>	<b>300</b>						<b>35</b>	<b>15</b>	<b>1.5</b>	<b>70</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>130</b>	<b>70</b>			
11	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70			
12	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	35	12	5	50	0	8	300	20			
13	0.5	300	300	50.1	0.6	40	450	50	35	20	8	300	20						
14	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	35	12	5	50	0	8	300	20			
15	0.5	300	300	50.1	1	40	450	50	30	15	8	300	20						
16	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	40	15	8	300	20						
17	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	45	10	8	300	20						
18	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	40	10	8	300	20						
19	0.5	300	300	300.1	1	40	450	50	37	15	8	300	20						
20	0.5	300	300	300.1	1	40	450	50	35	15	8	300	20						
21	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
22	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	31	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
23	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	33	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
24	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	36	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
25	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	37	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
26	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	37	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
27	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
28	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	8	300	20			
29	0.1MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	0	8	300	20
30	0.1MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	5	2	60	20	2	200	0	8	300	20
31	0.5	300	300	100.1	1	40	450	50	35	30	2	200	0	8	300	20			
32	0.1MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	30	2	200	0	8	300	20			
33	0.15MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
34	0.1MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
35	0.1MAN	300	300	100.1	1	40	450	50	35	15	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
36	0.5	300	300	100.1	1	40	450	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
37	0.5	300	300	100.1	1	40	450	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
38	0.5	300	300	100.1	1	40	450	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
39	0.5	300	300	100.1	1	40	450	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20

**Tabla III.6 Cont. Condiciones analíticas modificadas durante el desarrollo del método cromatográfico.**

ANALISIS	INY. uL	INY.	DET	R.SPURT	COL	TEMP. °C				FLUJOS mL/min			PROGRAMACION DE LA TEMPERATURA DEL HORNO						
						H <sub>2</sub>	AIRE	He	T1 °C	t1 (min)	Gr. T1	T2 °C	t2 (min)	Gr. T2	T3 °C	t3 (min)	Gr. T3	T4 °C	t4 (min)
40	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130			310	
41	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
42	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
43	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
44	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
45	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
46	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
47	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
48	0.5	300	300	100.1	1	40	480	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
49	0.5	300	300	100.1	0.6	40	450	50	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
50	0.5	250	300	100.1	0.6		280	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
51	0.5	300	300	100.1	0.6	40	280	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
52	0.2MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
53	0.2MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
54	0.2MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
55	0.1MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
56	0.1MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
57	0.1MAN	300	300	100.1	0.6	40	330	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
58	0.1MAN	300	300	100.1	0.6	40	430	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
59	0.1MAN	300	300	100.1	0.6	40	430	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
60	0.2MAN	300	300	100.1	0.6	40	430	40	35	5	1.5	70	0	3	130	0	8	310	20
61	0.5	300	300	100.1	0.6	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
62	0.5	300	300	100.1	1	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
63	0.5	300	300	100.1	1.1	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
64	0.5	300	300	300.1	1.1	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
65	0.5	300	300	500.1	1.1	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
66	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	35	15	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
67	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	35	12.5	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
68	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	35	5	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
69	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	35	30	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
70	0.5	300	300	500.1	1	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
71	0.5	300	300	500.1	0.8	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
72	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
73	0.5	300	300	100.1	0.6	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
74	0.5	300	300	500.1	0.6	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
75	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
76	0.5	300	300	500.1	1.6	40	480	50	33	10	1.5	70	0	3	130	70	8	300	20
77	0.5	300	300	400.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
78	0.5	300	300	400.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
79	0.5	300	300	200.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
80	0.5	300	300	300.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
81	0.5	300	300	100.1	0.6	40	480	50	35	10	5	300	20						

**Tabla III.6. Cont. Condiciones analíticas modificadas durante el desarrollo del método cromatográfico.**

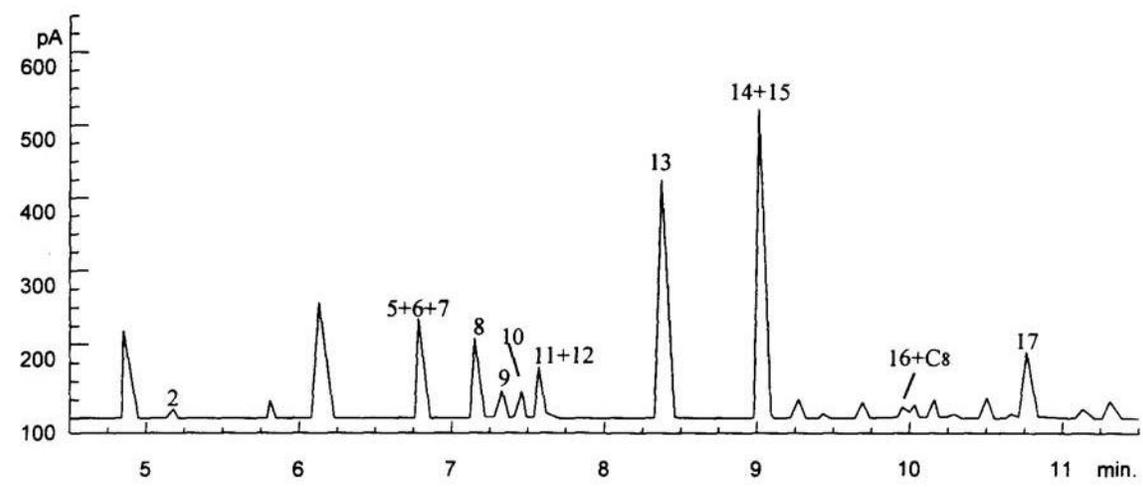
ANALISIS							TEMP. °C				FLUJOS mL/min				PROGRAMACION DE LA TEMPERATURA DEL HORNO				
	INY. µL	INY.	DET	R.SPUT	COL	H <sub>2</sub>	AIRE	He	T1 °C	t1 (min)	Gr. T1	T2 °C	t2 (min)	Gr. T2	T3 °C	t3 (min)	Gr. T3	T4 °C	t4 (min)
82	0.5	300	300	300.1	0.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
83	0.5	300	300	300.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
84	0.5	300	300	300.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
85	0.5	300	300	300.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
86	0.5	300	300	400.1	1.6	40	480	50	35	10	5	300	20						
87	0.5	300	300	400.1	1.3	40	480	50	35	10	5	300	20						
88***	0.5	300	300	50.1	0.8	40	480	50	35	10	8	300	20						
89	0.5	300	300	50.1	0.8	40	480	50	30	20	8	300	20						
90	0.5	300	300	200.1	0.6	40	480	50	30	15	8	300	20						
91	0.5	300	300	500.1	0.4	40	480	50	30	5	3	70	0	8	300	20			
92	0.5	300	300	500.1	0.6	40	450	50	30	20	3	70	0	8	300	20			
93	0.5	250	300	500.1	0.8	40	480	50	30	2	3	70	0	8	300	20			
94	0.5	300	300	500.1	0.8	40	480	50	30	2	2	70	0	8	300	20			
95	0.5	300	300	500.1	0.8	40	480	50	30	2	1.5	70	0	8	300	20			
96	0.5	300	300	500.1	0.1	40	480	50	30	30	1.5	70	0	8	300	20			
97	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	80	0	8	300	20			
98	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	80	0	8	300	20			
99	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	65	0	8	300	20			
100	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	60	0	8	300	20			
101	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	55	0	8	300	20			
102	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	50	0	8	300	20			
103	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	45	0	8	300	20			
104	0.1	300	300	300.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	45	0	8	300	20			
105	0.1	300	300	100.1	0.8	40	480	50	35	15	1.5	50	0	8	300	20			
106	0.1	300	300	100.1	0.8	40	480	50	35	25	1.5	50	0	8	300	20			
107	0.1	300	300	100.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	50	0	8	300	20			
108	0.1	300	300	100.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	50	0	8	300	20			
109	0.1	300	300	100.1	0.8	40	480	50	35	5	1.5	50	0	8	300	20			

\* Columna utilizada BP-1 de 25 m, 0.32 mm diámetro interno y 0.25 m espesor de película.

\*\* Columna utilizada PONA de 50 m, 0.2 mm diámetro interno y 0.5 m espesor de película.

\*\*\* Nueva columna PONA de 50 m , 0.2 mm diámetro interno y 0.5 m espesor de película. Las inyecciones se realizan con muestreador automático provisto de adaptador nanolitrico.

### a) Norwegian Petroleum Industry



### b) Análisis 1 de la Tabla III.6

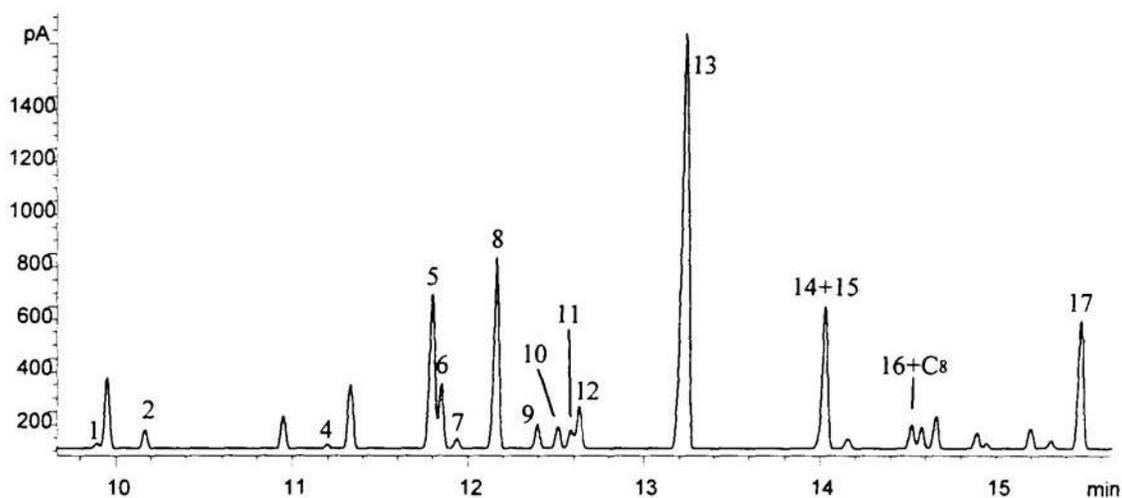


Figura III.1 Cromatograma de gases proporcionado por el Norwegian Petroleum Industry [41] correspondiente a los hidrocarburos ligeros de una muestra de petróleo total (a) y el obtenido en el IMP bajo similares condiciones analíticas (b). La columna que se utilizó en el IMP es de las mismas características, excepto que el espesor de película es 025  $\mu\text{m}$ .

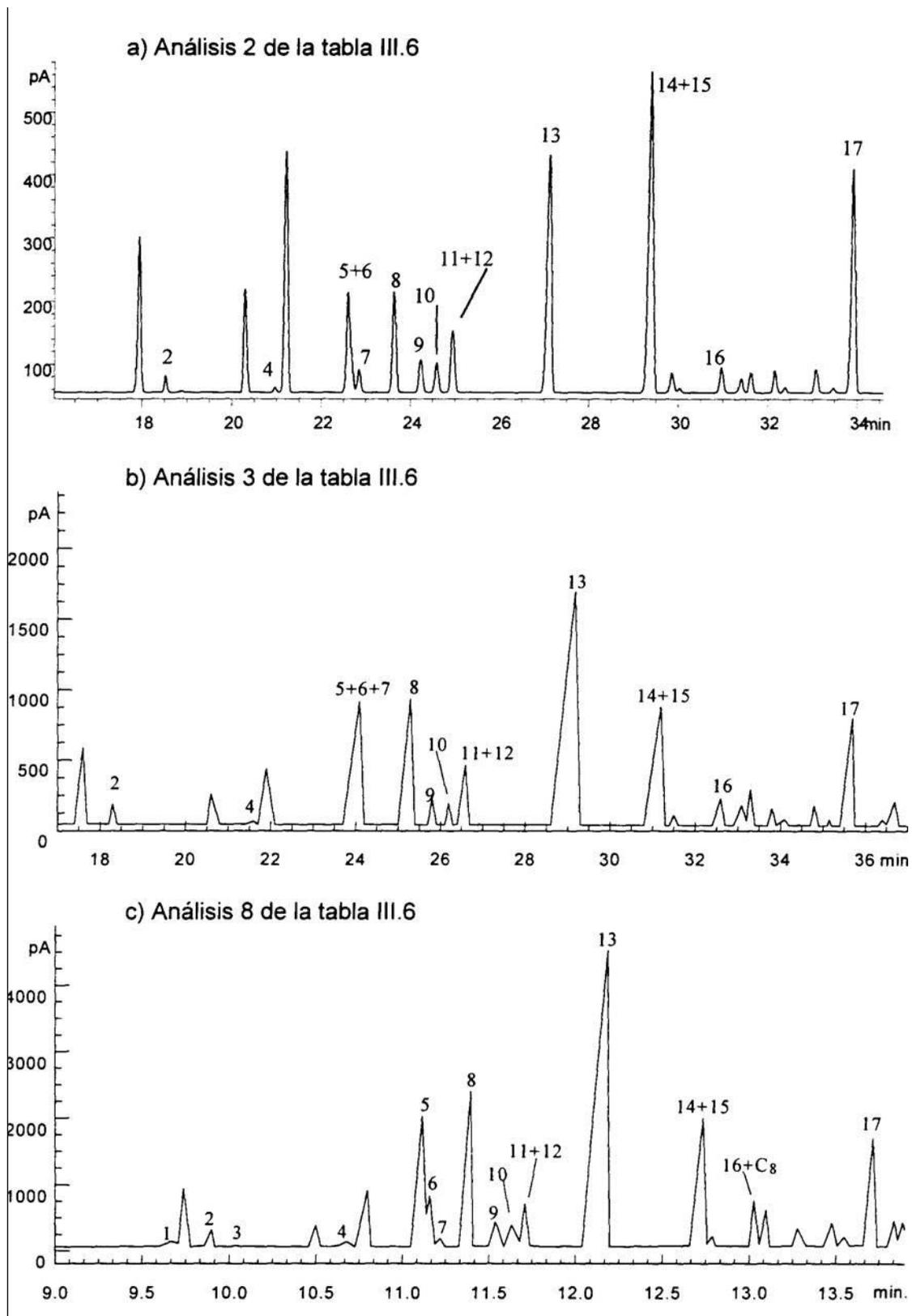


Figura III.2. Cromatogramas de gases obtenidos utilizando el sistema criogénico a diferentes gradientes de temperatura.

El sistema criogénico en el cromatógrafo de gases, se desconecta automáticamente alrededor de los 30 °C, por lo que en el propio método del NPI y los análisis realizados, la mayoría de los compuestos C<sub>7</sub>, eluyen posteriormente a su desactivación, Lo cual cuestiona la efectividad del sistema criogénico para el análisis de estos compuestos.

#### **III.4.2 Desarrollo del método cromatográfico con referencia al de Hewlett Packard**

Este método es aplicable a muestras de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> y no requiere del uso de un sistema criogénico, ya que inicia el análisis a 35 °C, mismos que pueden alcanzarse a temperatura ambiente [42].

El cromatograma de referencia proporcionado por Hewlett Packard tiene una apariencia de picos cortados a medra altura ya que corresponde a la señal amplificada, programada como parte del método para poder visualizar los compuestos menos abundantes (Fig. III.3). Este cromatograma se imprimía en papel térmico y medía 1.2 metros, lo que conformaba una desventaja adicional para el manejo de información.

Como se puede observar, los compuestos C<sub>7</sub> tardan 28 minutos en eluir de la columna, lo que se determina por la presencia del pico 17 (tolueno).

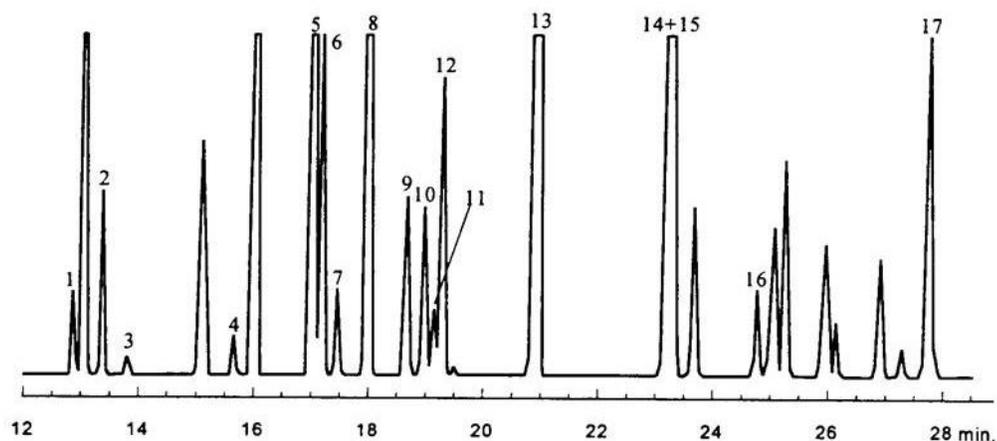
Con este método se obtiene una mejor separación de los isómeros C<sub>7</sub> normalmente encontrados en el petróleo (Fig. III.3a) Cabe destacar la mejor separación de los picos 5, 6 y 7 así como 11 y 12 y entre 16 y C<sub>8</sub>, con respecto al cromatograma de referencia de Norwegian Petroleum Industry (Fig. III.1a).

En virtud de los buenos resultados obtenidos con el método de Hewlett Packard, se realizaron algunas modificaciones a fin de establecer si es posible mejorarlo. Así, para poder analizar muestras de petróleo total (ligero o pesado). Se programaron la temperatura del inyector y del detector a 300 °C y para que los compuestos pesados eluyan completamente dejando la columna acondicionada para el siguiente análisis, se programó un tiempo de residencia final por 20 minutos a 300 °C en el torno (Tabla III.6).

La columna utilizada es la misma que se empleó con el sistema criogénico.

El cromatograma obtenido bajo las condiciones anteriormente descritas, muestra una separación similar al de cromatograma de referencia. sin embargo, los picos son más anchos y tienen forma asimétrica (Fig III.3b). La forma coleada de los picos puede deberse a una sobrecarga de la columna.

a) Cromatograma de referencia Hewlett Packard



b) Análisis 11 de la tabla III.6

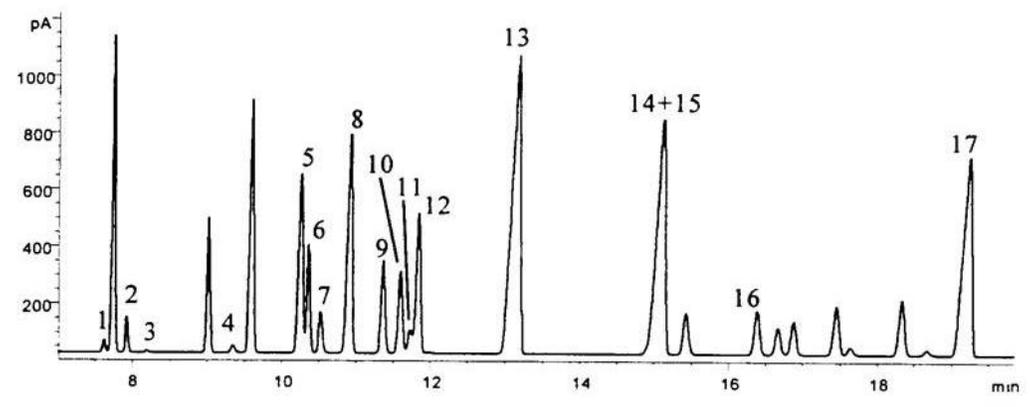
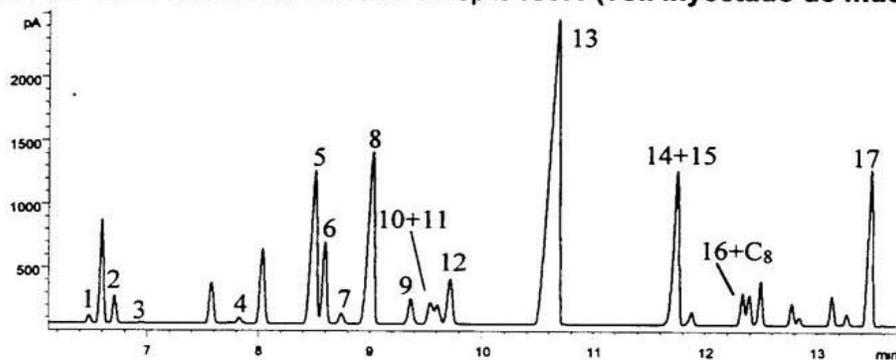


Figura III.3 Cromatogramas de gases, a) proporcionado por Hewlett Packard correspondiente a los hidrocarburos ligeros de una muestra de condensado [42] y b) el obtenido en el IMP bajo similares condiciones con una muestra de petróleo ligero mexicano.

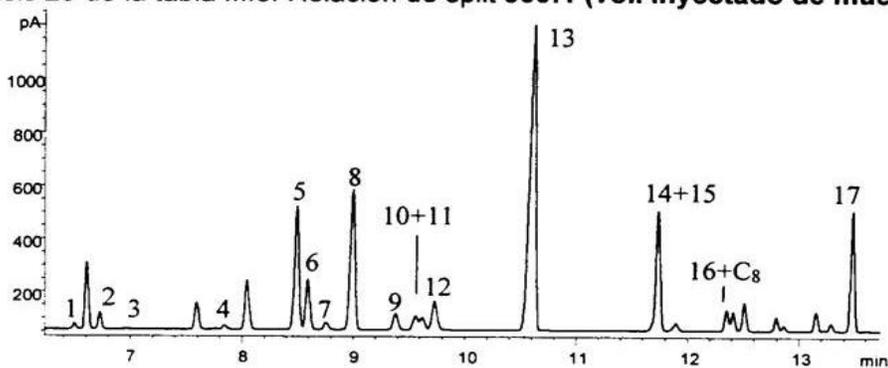
Con la finalidad de evitar la posible sobrecarga de la columna, misma que altera la forma de los picos, se realizaron pruebas modificando la relación de split y el volumen de inyección de la muestra (Fig. III.4 y Tabla III.6)

Como se puede observar en bs dos primeros cromatogramas, la disminución de cantidad de muestra introducida a la columna, obtenida por medio de una mayor relación de split, provoca que los picos obtenidos sean menos anchos; no obstante, no mejora significativamente la forma de los picos, es decir la columna sigue sobrecargada (Figs. III.4a y III.5b). Por otro lado, la inyección de un menor volumen de muestra, tiene definitivamente un mejor impacto en la forma de los picos, confirmando la saturación de la columna.

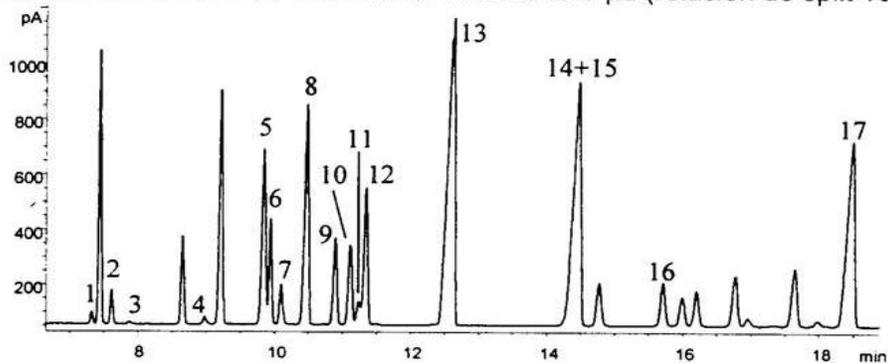
a) Análisis 27 de la tabla III.6. Relación de split **100:1** (vol. Inyectado de muestra **0.5  $\mu$ L**)



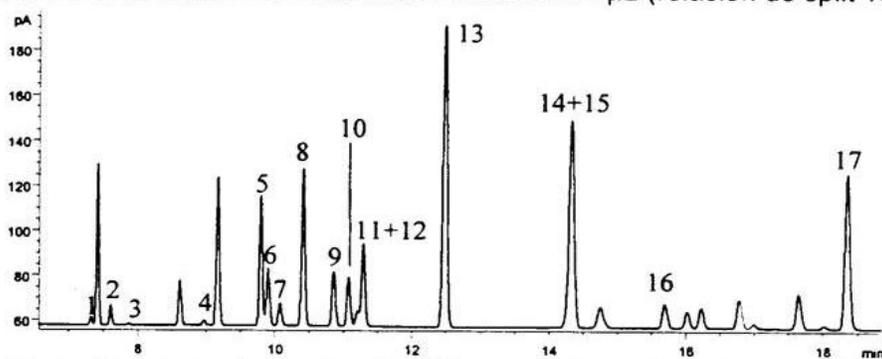
b) Análisis 20 de la tabla III.6. Relación de split **300:1** (vol. Inyectado de muestra **0.5  $\mu$ L**)



c) Análisis 28 de la tabla III.6. Volumen de muestra **0.5  $\mu$ L** (relación de split 100:1)



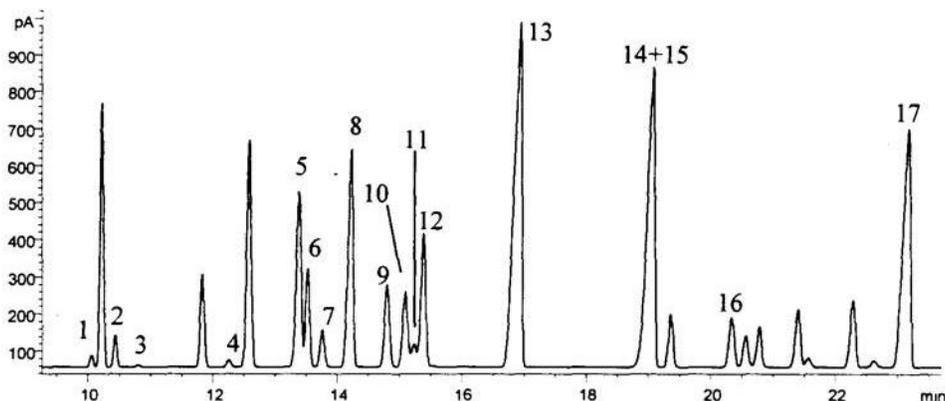
d) Análisis 34 de la tabla III.6. Volumen de muestra **0.1  $\mu$ L** (relación de split 100:1)



III.4. Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar diferentes relaciones de split en el de inyección y diferentes volúmenes de la muestra.

Con el objetivo de afinar la forma de los picos mediante un incremento del flujo del gas de arrastre (sin llegar a comprometer la separación), éste se modificó de 0.6 a 1 mL/min, observándose que si bien en parte se logra este objetivo, la forma cooleada de los picos continúa. Lógicamente los tiempos de retención disminuyen (Fig. III.5).

a) Análisis 25 de la tabla III.6. Flujo gas arrastre 0.6 mL/min



b) Análisis 26 de la tabla III.6. Flujo gas arrastre 1 mL/min

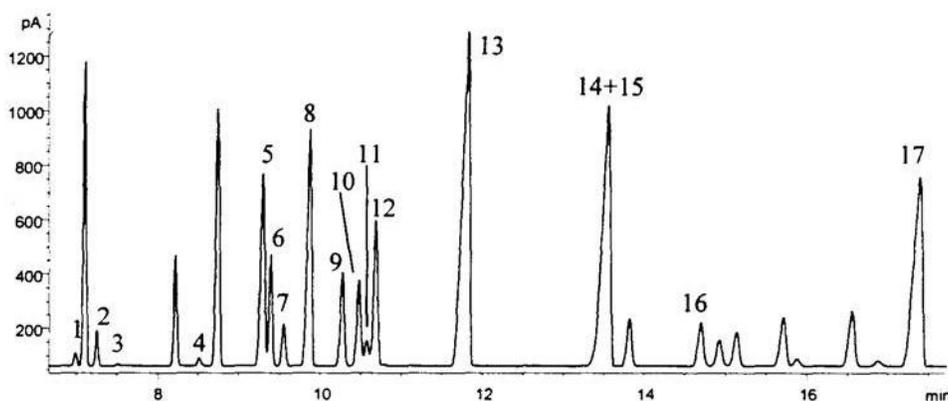


Figura III.5 Cromatogramas de gases utilizando diferentes flujos del gas de arrastre

Al disminuir la temperatura inicial, se observa un efecto negativo sobre la separación de los picos, ya que los compuestos 5 y 6 tienden a coeluir más fuertemente y lo mismo ocurre con los compuestos 11 y 12 (Fig III.6). Estos resultados en conjunto con los obtenidos a partir del método de Norwegian Petroleum Industry, confirman que no es necesario recurrir a bajas temperaturas para este tipo de análisis, por lo que definitivamente se descarta el uso del sistema criogénico, ya que resulta mejor y más económico utilizar el método cromatográfico que inicia a temperatura ambiente.

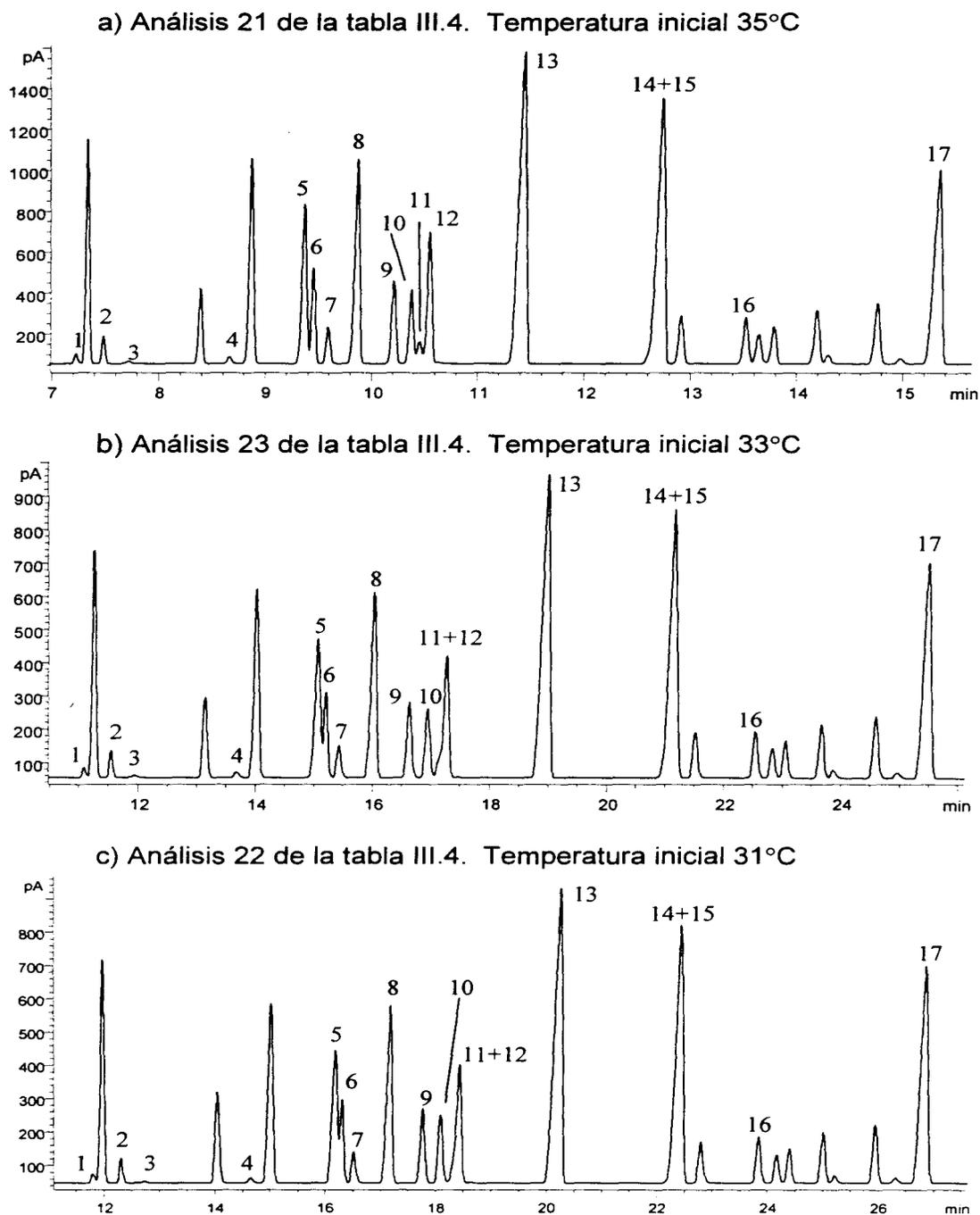


Figura III.6 Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar menores temperaturas iniciales.

Haciendo una exploración a temperaturas iniciales mayores de 35 °C. se observa que la separación entre los picos 5 y 6 mejora, sin embargo se pierde la separación entre el 11 y 12 y entre el 16 y el compuesto C<sub>8</sub> (Fig. III.7). Por tanto, resulta más conveniente trabajar en lo sucesivo con la temperatura inicial de 35 °C ya que con ella se obtiene una mejor separación entre los compuestos problemáticos 5, 6 y 7 y entre 11 y 12.

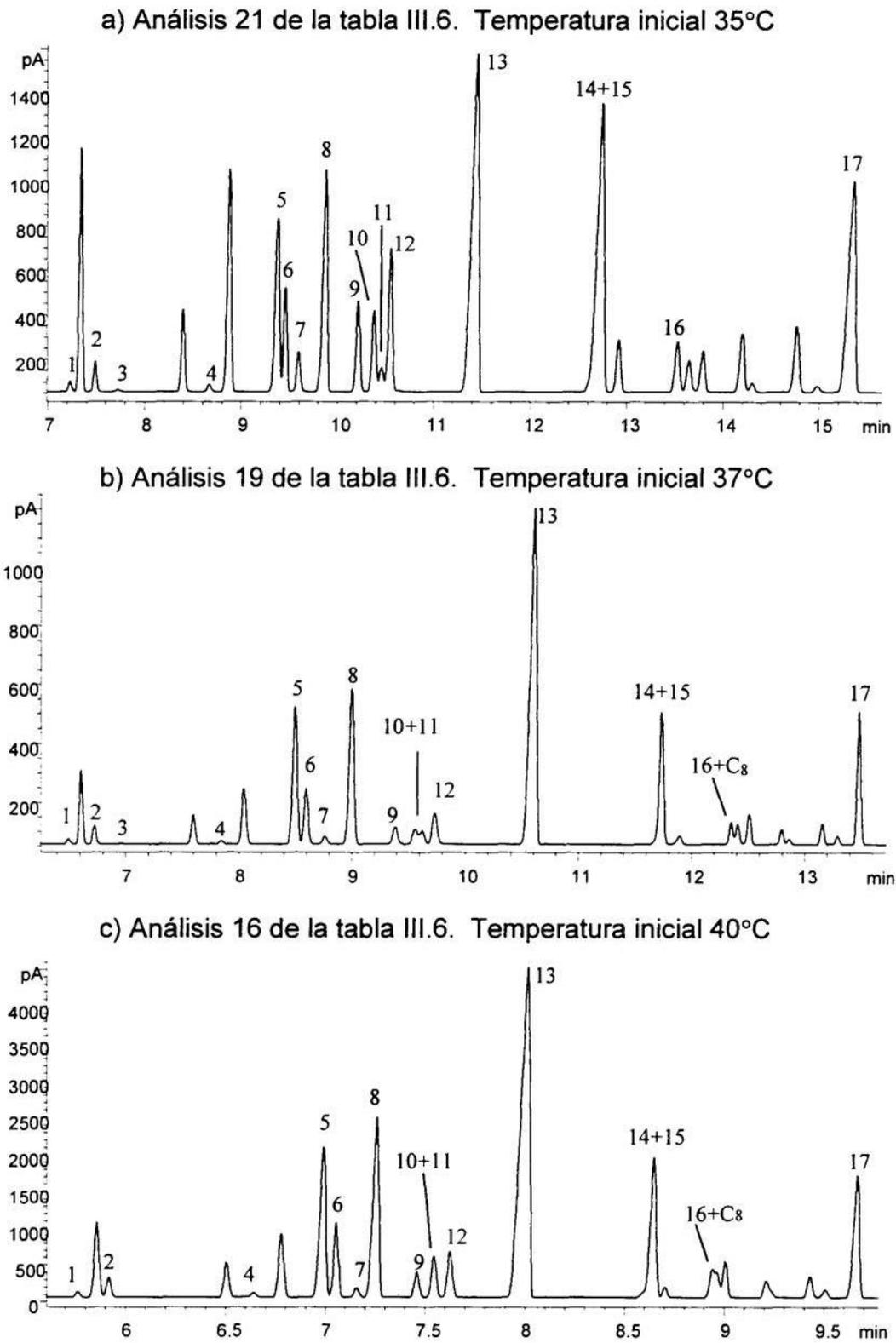


Figura III.7 Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar mayores temperaturas iniciales.

La apariencia coleada de los picos hasta ahora no está solucionada, por lo que una vez fijada la condición inicial de temperatura se probó el método con otra columna más larga y de mayor espesor de película para evitar la saturación de la fase estacionaria (Tabla III.6).

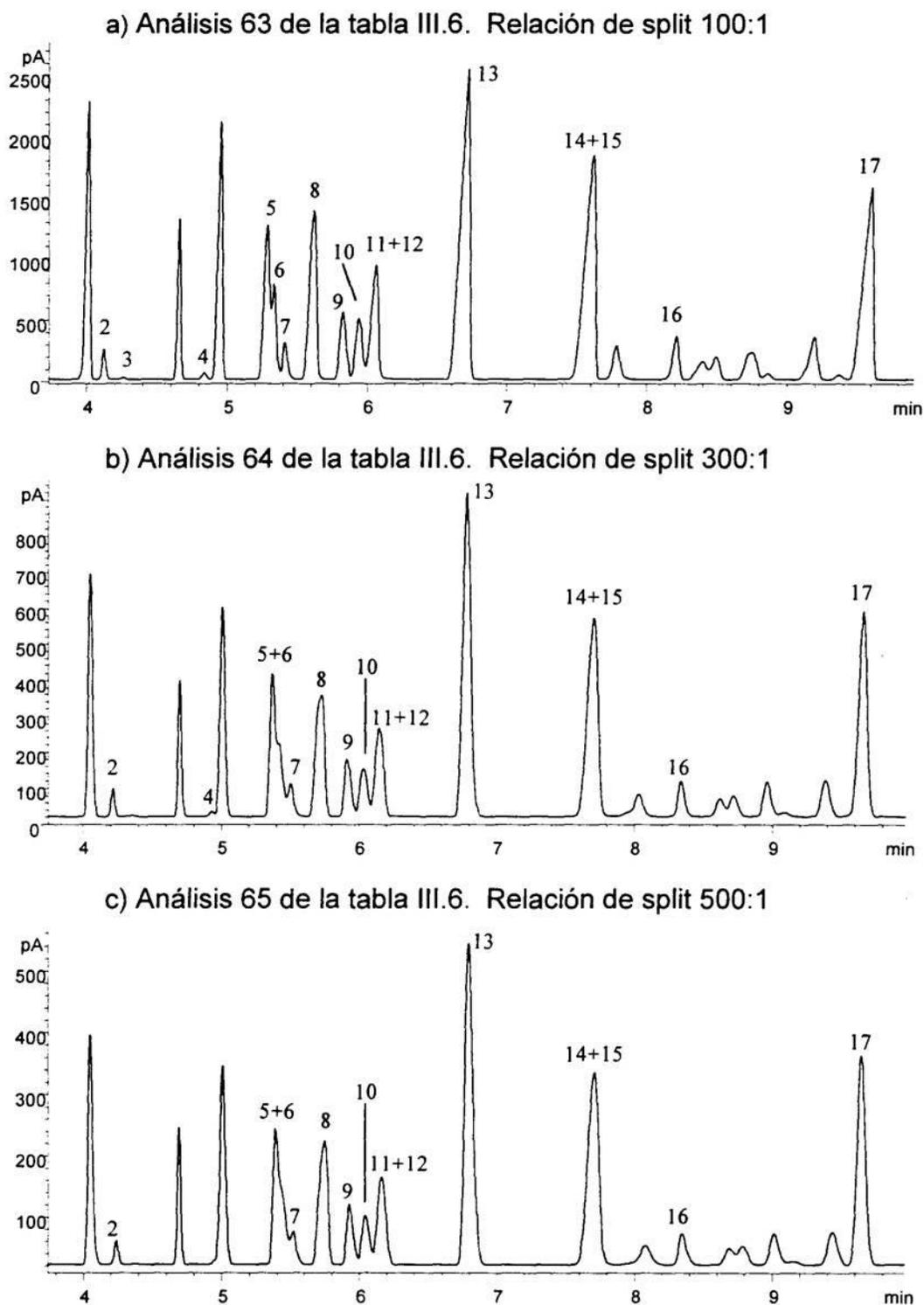


Figura III.8 Cromatogramas de gases obtenidos variando la relación de split. La columna es más larga y con mayor espesor de película.

Con esta nueva columna se realizaron análisis bajo las mismas condiciones que en el análisis 11 (Tabla III.6). El cromatograma obtenido con la nueva columna presenta problemas en la separación de los compuestos en general, pero sobre todo en los compuestos 5 y 6 y entre 11 y 12. El compuesto 1 no se alcanza a observar probablemente porque eluye con un compuesto C<sub>6</sub> (el primero en el cromatograma). La forma de los picos en general es bastante ancha.

Con base en los resultados anteriores, se probaron mayores relaciones de split 100:1, 300:1 y 500:1, para introducir menores volúmenes de muestra a la columna. Como se puede observar en la figura III.8, este proceso no fue del todo efectivo, ya que si bien la simetría mejora con mayores relaciones de split la separación de los compuestos 5, 6 y 7 y entre 11 y 12 no es buena.

Después de hacer otros análisis modificando la programación de temperaturas del horno, volumen de inyección, relación de split, flujo del gas acarreador, etc. (experimentos 36 a 87, Tabla III.6), sin conseguir mejorar la separación entre los compuestos mencionados, se optó por cambiar la columna por otra similar y se analizó el estándar con las condiciones del análisis 88, obteniéndose resultados muy buenos desde un inicio, (Fig. III.9).

Por lo anterior, se presume que la primera columna de 50 metros, aunque nueva, estaba defectuosa.

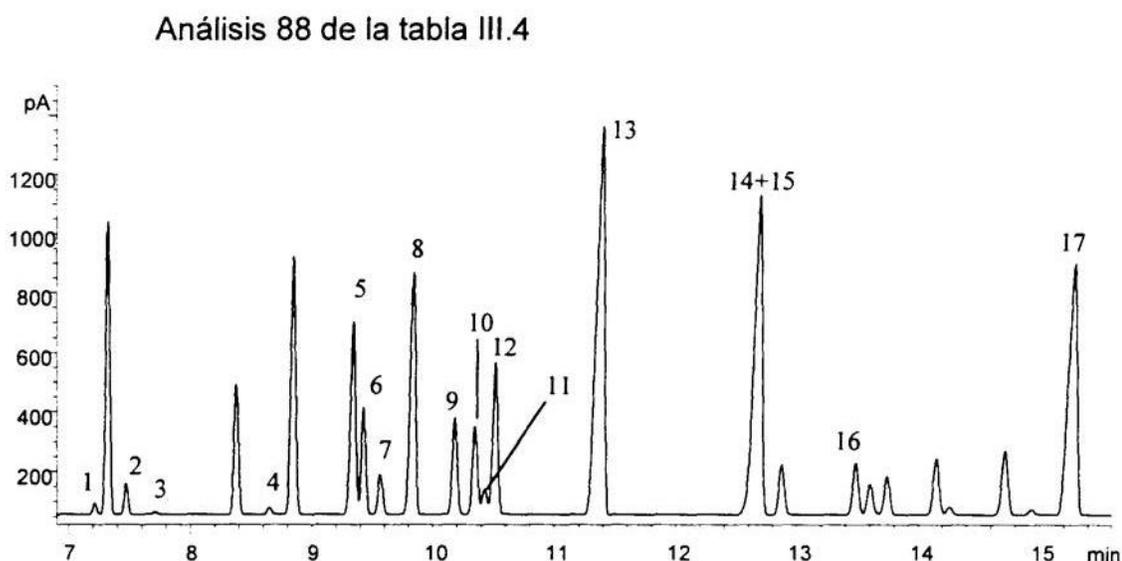
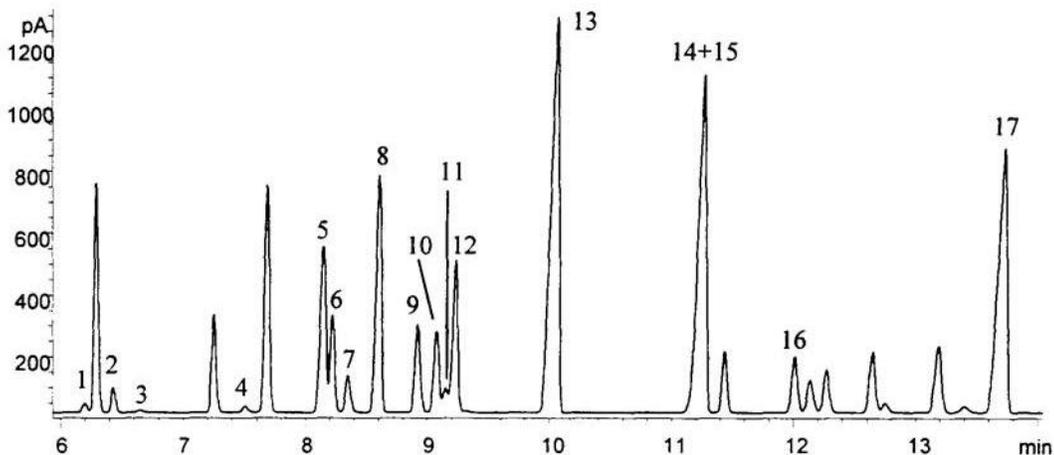


Figura III.9 Cromatograma de gases obtenido con una columna PONA de 50 m largo, 0.2 mm diámetro interno y 0.5  $\mu$ m espesor de película

Con base en los buenos resultados obtenidos con la columna nueva, y la adquisición de un adaptador nanolítico, finalmente se modificaron las condiciones de análisis a fin de mejorar fundamentalmente la forma coalecida de los picos, en este sentido, el factor más relevante fue el volumen de inyección (Fig. III.10). Así se logró obtener un excelente cromatograma en el que se separan de manera más clara los compuestos 2-metilhexano y 2,3-dimetilpentano (5 y 6), 3-etilpentano y 1,2-dimetilciclopentano (11 y 12) y el etilciclopentano (16) no coeluye con el compuesto C<sub>8</sub>.

a) Análisis 108 de la tabla III.6. Sin adaptador nanolítico, vol. de inyección 0.5  $\mu$ L



b) Análisis 109 de la tabla III.4. Con adaptador nanolítico, vol. de inyección 0.1  $\mu$ L

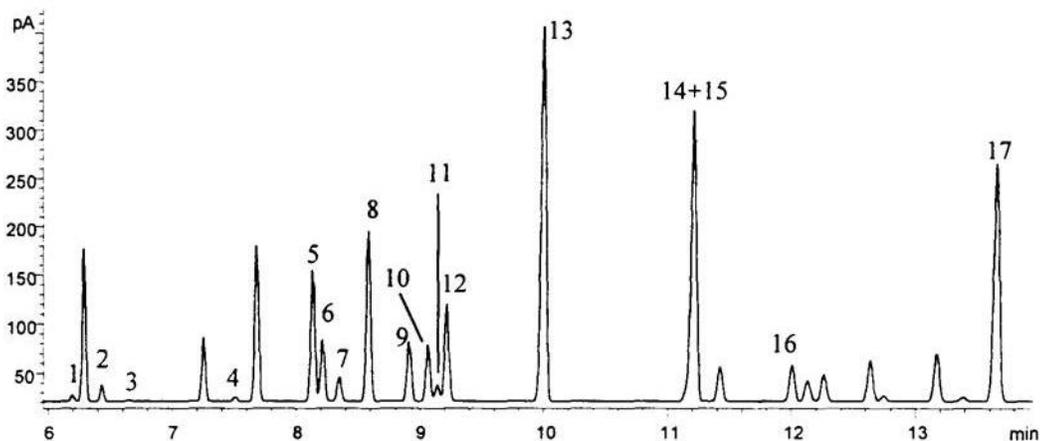


Figura III.10 Cromatogramas de gases obtenidos con las mejores condiciones encontradas que muestran la importancia del uso del adaptador nanolítico.

### III.4.3 Condiciones analíticas del método cromatografico desarrollado

El método cromatografico desarrollado en el presente trabajo tiene las siguientes condiciones analíticas de operación:

<b>Columna</b>	
Fase estacionaria.	Dimetilpolisioxanos (BP-1)
Longitud:	50 m.
Diámetro interno:	0.2 m m.
Espesor de película:	0.5 $\mu$ m.
Gas acarreador.	Helio
Flujo gas acarreador:	0.8 m L/min.
<b>Inyector</b>	
Temperatura del inyector	300 ° C
Relación de Split	100:1
Volumen de muestra	0.1 $\mu$ L
<b>Detector</b>	
Temperatura del detector	300 ° C.
Helio	50 m L/min.
Hidrogeno	40 m L/min.
Aire	480 m L/min.
<b>Programa de temperatura del horno</b>	
Temperatura 1:	35 ° C
Tiempo 1:	5 min.
Gradiente de temperatura 1:	1.5 ° C/min.
Temperatura 2:	50 ° C
Tiempo 2:	0 min.
Gradiente de temperatura 2:	8 ° C/min.
Temperatura 3:	300 ° C min.
Tiempo 3:	20 min.

### III.4.4 Evaluación del método cromatográfico desarrollado

El análisis por sextuplicado del estándar PNA No. Catálogo Hewlett Packard 18900-60600, permitid evaluar la consistencia del método analítico y determinar la precisión mediante el porcentaje de desviación estándar relativa (%DER).

De acuerdo a los valores de %DER obtenidos para cada compuesto  $G_7$  (Tabla III .7), la repetibilidad del método analítico es muy buena ya que la dispersión de los datos es menor del 1.5%, satisfaciendo los criterios de calidad establecidos para métodos cromatográficos análogos [4,5,46].

Así, dispersiones mayores en un juego de datos, serán atribuibles a diferencias entre las muestras de petróleo o alteración de la composición de las mismas.

**Tabla III.7. Repetibilidad del método cromatográfico desarrollado en función de los porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> de una mezcla comercial de hidrocarburos.**

Replica	22DMP	24DMP	223TMP	33DMP	2MH	23DMP	11DMCP	3MH	c13DMCP	t13DMCP	3EP	t12DMCP	nC <sub>7</sub>	MCH	ECP	TOTAL
1	0.0597	0.1580	0.0123	0.0478	1.4421	0.6727	0.2779	1.9231	0.6929	0.6527	0.1937	1.1460	4.8414	4.1810	0.4946	3.5852
2	0.0603	0.1585	0.0124	0.0476	1.4502	0.6759	0.2791	1.9337	0.6973	0.6571	0.1949	1.1525	4.8734	4.2123	0.4990	3.6179
3	0.0596	0.1575	0.0124	0.0473	1.4387	0.6704	0.2771	1.9168	0.6906	0.6506	0.1931	1.1419	4.8211	4.1570	0.4913	3.5545
4	0.0606	0.1587	0.0125	0.0480	1.4557	0.6790	0.2803	1.9419	0.7002	0.6598	0.1960	1.1578	4.9006	4.2388	0.5022	3.6454
5	0.0594	0.1562	0.0120	0.0467	1.4189	0.6609	0.2729	1.8896	0.6797	0.6404	0.1894	1.1235	4.7511	4.0902	0.4844	3.4967
6	0.0599	0.1580	0.0124	0.0473	1.4459	0.6740	0.2781	1.9276	0.6942	0.6539	0.1942	1.1481	4.8584	4.1890	0.4960	3.5874
<b>Media</b>	0.0599	0.1578	0.0123	0.0475	1.4419	0.6721	0.2776	1.9221	0.6925	0.6524	0.1935	1.1450	4.8410	4.1781	0.4946	3.5812
<b>De</b>	0.0004	0.0009	0.0002	0.0004	0.0128	0.0062	0.0025	0.0181	0.0071	0.0067	0.0023	0.0119	0.0517	0.0513	0.0062	0.0517
<b>%DER</b>	0.70	0.59	1.36	0.92	0.88	0.93	0.91	0.94	1.03	1.03	1.16	1.04	1.07	1.23	1.26	1.44

**DE** = desviación estándar; **%DER** = porcentaje de desviación estándar relativa.

**Tabla III.8. Reproducibilidad del método cromatográfico desarrollado en función de los porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> de una mezcla comercial de hidrocarburos. Los análisis 1 a 6 se realizaron el día 1 y los análisis 7 al 12 se realizaron el día 2. La muestra se mantuvo a 4 ° C entre análisis.**

Replica	22DMP	24DMP	223TMP	33DMP	2MH	23DMP	11DMCP	3MH	c13DMCP	t13DMCP	3EP	t12DMCP	nC <sub>7</sub>	MCH	ECP	Total
1	0.1062	0.2738	0.0218	0.0817	2.3799	1.1290	0.4605	3.1635	1.1195	1.0565	0.3176	1.8685	7.7077	6.6343	0.7773	5.3031
2	0.1069	0.2750	0.0221	0.0821	2.3901	1.1348	0.4600	3.1775	1.1242	1.0615	0.3195	1.8766	7.7369	6.6617	0.7803	5.3207
3	0.1077	0.2774	0.0223	0.0828	2.4109	1.1452	0.4578	3.2059	1.1334	1.0707	0.3225	1.8944	7.8100	6.7308	0.7890	5.3661
4	0.1090	0.2797	0.0226	0.0836	2.4326	1.1567	0.4598	3.2368	1.1434	1.0800	0.3263	1.9127	7.8898	6.8042	0.7971	5.4184
5	0.1079	0.2777	0.0226	0.0835	2.4170	1.1503	0.4697	3.2186	1.1355	1.0730	0.3247	1.9010	7.8573	6.7851	0.7958	5.4027
6	0.1095	0.2813	0.025	0.0843	2.4505	1.1671	0.4688	3.2642	1.1510	1.0872	0.3296	1.9293	7.9666	6.8777	0.8085	5.4620
7	0.1082	0.2783	0.0225	0.0840	2.4269	1.1574	0.4732	3.2347	1.1383	1.0778	0.3261	1.9106	7.8937	6.8253	0.8002	5.4053
8	0.1072	0.2753	0.0224	0.0834	2.4052	1.1502	0.4700	3.2096	1.1264	1.0675	0.3242	1.8952	7.8360	6.7934	0.7961	5.3501
9	0.1062	0.2715	0.0220	0.0824	2.3759	1.1390	0.4651	3.1755	1.1119	1.0538	0.3222	1.8749	7.7541	6.7399	0.7897	5.2797
10	0.1062	0.2708	0.0220	0.0826	2.3746	1.1419	0.4649	3.1801	1.1107	1.0531	0.3239	1.8784	7.7685	6.7733	0.7934	5.2746
11	0.1071	0.2728	0.0235	0.0835	2.3886	1.1527	0.4700	3.2051	1.1159	1.0589	0.3277	1.8929	7.8313	6.8539	0.8026	5.2999
12	0.1063	0.2705	0.0224	0.0837	2.3770	1.1524	0.4682	3.1978	1.1094	1.0534	0.3286	1.8889	7.8155	6.8684	0.8041	5.2605
<b>Media</b>	0.1074	0.2753	0.0224	0.0831	2.4024	1.1481	0.4657	3.2058	1.1266	1.0661	0.3244	1.8936	7.8223	6.7790	0.7943	5.3453
<b>De</b>	0.0011	0.0036	0.0036	0.0008	0.0254	0.0106	0.0051	0.0296	0.0137	0.0117	0.0036	0.0178	0.0739	0.0768	0.009	0.0655
<b>%DER</b>	1.05	1.30	1.95	0.98	1.06	0.93	1.09	0.92	1.22	1.09	1.11	0.94	0.95	1.13	1.13	1.23

**DE = desviación estándar; %DER = porcentaje de desviación estándar relativa**

Como una manera de evaluar la reproducibilidad del método, se hicieron análisis por sextuplicado del estándar PNA, en dos diferentes días (Tabla III.8), encontrándose que es muy buena (%DER<2), en comparación con la reportada en otros métodos, ya que éstos se refieren a la reproducibilidad menor de un 5% en términos de parámetros o de relaciones de los compuestos C<sub>7</sub>, lo que evidentemente, en nuestro caso, resultaría un valor mucho menor (Tabla III.8) [14,15,46]].

Los buenos resultados de precisión respecto a la repetibilidad y reproducibilidad del método desarrollado, aunado a las ventajas de separación, menor tiempo de análisis, el ahorro de solventes y consumibles, descritas en el punto III.1.2, refuerzan la calidad y confiabilidad del método desarrollado.

### III.5 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

El método cromatográfico desarrollado cumple con los requisitos planteados, ya que es aplicable a muestras de petróleo total, sean éstas ligeras o pesadas.

Las muestras se introducen al equipo sin manipulación previa como destilación o dilución, lo que trae como beneficio un análisis más representativo de las mismas. Adicionalmente, se evita el uso de material de laboratorio y su limpieza, así como el uso de solventes y agua, contribuyendo así a conservar el ambiente y a reducir el costo por análisis.

Con el método cromatográfico desarrollado se logran separar 16 de los 17 compuestos C<sub>7</sub>, lo que significa un mejor resultado que el obtenido por el método criogénico de Norwegian Petroleum Industry, que sólo separa 8 compuestos. Además, no se requiere del uso de un sistema criogénico que representa un mayor costo por el consumo de CO<sub>2</sub> líquido, ya que la temperatura inicial del programa puede ser alcanzada a temperatura ambiente.

Comparando con el método de Hewlett Packard, que también resuelve 16 compuestos C<sub>7</sub>, con el método desarrollado se logra una mejor separación de los compuestos *trans*-1,3-dimetilciclopentano, 3-etilpentano y *trans*-1,2-dimetilciclopentano (10, 11 y 12) y una buena simetría de los picos por el uso del adaptador nanolítico.

El método desarrollado permite obtener los compuestos C<sub>7</sub> en tan solo 14 minutos mientras que en el método de Hewlett Packard se obtienen en 27 minutos, por lo que es más rápido, lo que consecuentemente trae como beneficio adicional un ahorro en el consumo de gases especiales.

El análisis total en el método desarrollado es de 67 minutos aproximadamente para muestras de petróleo normal y de 35 minutos en muestras ligeras, por lo que resulta atractivo en costo y tiempo ya que se puede estudiar un gran número de muestras en un tiempo relativamente corto.

El método cromatográfico desarrollado en este trabajo, evaluado en función de compuestos C<sub>7</sub> individuales presenta muy buena repetibilidad (%DER<1.5) y reproducibilidad (%DER<2). Estos valores son mejores que los reportados en métodos cromatográficos análogos.

Lo anterior significa que diferencias cromatográficas mayores son atribuibles directamente a diferencias en las muestras.

## **CAPITULO IV**

**EVALUACION DE LA EVAPORACION DE LOS COMPUESTOS C<sub>7</sub>.  
EFECTO SOBRE LA METODOLOGIA C<sub>7</sub> CONVENCIONAL Y EN EL ANALISIS DE  
COMPONENTES PRINCIPALES**

---

---

## **CAPITULO IV EVALUACION DE LA EVAPORACION DE LOS COMPUESTOS C<sub>7</sub> EFECTO SOBRE LA METODOLOGIA C<sub>7</sub> CONVENCIONAL Y EN EL ANALISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES**

---

---

### **IV.1 ANTECEDENTES**

La evaporación de la fracción ligera del petróleo y particularmente de los compuestos C<sub>7</sub> es poco conocida, aunque de manera generalizada se considera como un proceso complejo pero que no influye sobre los parámetros comúnmente utilizados en la metodología C<sub>7</sub>, ya que se asume que estos compuestos se evaporan de manera proporcional es decir a la misma velocidad y por lo tanto la evaporación no afecta en la interpretación de resultados ni en la correlación de petróleos

En este capítulo se evaluará la evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> y el efecto de la evaporación sobre los principales parámetros y gráficos utilizados en la metodología C<sub>7</sub> convencional de Thompson, Mango y Halpern, así como en el análisis de componentes principales.

### **IV.2 METODOLOGÍA**

Para evaluar el efecto de la evaporación en los compuestos C<sub>7</sub>, se utilizaron dos muestras de petróleo ligero de 38° y 54° API, obtenidas bajo similares condiciones de presión en el pozo (12 y 16 Kg/m<sup>2</sup>, respectivamente). Ambas muestras fueron colectadas cuidadosamente a temperatura ambiente (30-35 °C), a cabeza de pozo en contenedores de vidrio color ámbar con tapas roscadas cubiertas internamente de teflón (por cada muestra se utilizó un conector de acero inoxidable en la válvula de muestreo para evitar contaminación); inmediatamente, se colocaron en refrigeración a 4 °C y se analizaron tan pronto como llegaron al laboratorio para evitar pérdidas por evaporación de algunos compuestos ligeros.

Los análisis se efectuaron durante los 3 días posteriores a su arribo, utilizando el método cromatográfico optimizado. Una vez que el cromatograma inicial fue obtenido, se permitió la evaporación de cada muestra a 20 °C por 26 horas, manteniéndola destapada. Para dar seguimiento de este proceso y para determinar la velocidad de evaporación individual de los compuestos C<sub>7</sub>, se analizó cromatográficamente la muestra cada hora. Este procedimiento se eligió para simular la evaporación de los hidrocarburos ligeros debido a un mal manejo de la muestra en un envase mal cerrado o el almacenamiento prolongado y sin refrigeración ni control de temperatura. La velocidad de evaporación fue calculada indirectamente de tal manera que, a un tiempo dado, los compuestos con el mayor porcentaje de evaporación implican una mayor velocidad de evaporación.

El cálculo del porcentaje de evaporación de cada compuesto  $C_7$  se realiza con la siguiente fórmula:

$$\%E_x = 100 \frac{\%W_x - \%W_{x_i}}{\%W_x}$$

donde:

$\%W_x$ =porcentaje en peso de x compuesto  $C_7$  obtenido del cromatograma inicial ( $t=0$ )

$\%W_{x_i}$ =porcentaje en peso de x compuesto  $C_7$  obtenido del cromatograma al tiempo i

Finalmente, para evaluar el efecto de la evaporación de los compuestos  $C_7$  sobre los parámetros y gráficos convencionales de Thompson, Mango y Halpern y en el análisis de componentes principales, se utilizó un juego de nueve aceites colectados en pozos del mismo campo petrolero, con las características de muestreo antes mencionadas, que tienen similar origen y grado de madurez. Una de las muestras (06) se sometió a evaporación de la manera anteriormente descrita y sus datos cromatográficos se integraron a los del juego de aceites para utilizarse en la construcción de los gráficos de Thompson, diagramas de estrella de Halpern, en los gráficos invariantes de Mango y en el análisis de componentes principales.

### IV.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### IV.3.1 Evaluación de la evaporación de los compuestos $C_7$

En la figura IV.1 se presentan los cromatogramas de gases obtenidos durante el seguimiento del proceso de evaporación de dos muestras de petróleo ligero de 38 y de 54 °API a 0, 5, 10, 15 y 20 horas. En el cromatograma de la muestra de 38 °API obtenido a 0 horas del proceso, es decir sin evaporación, se observa una amplia distribución de compuestos en la que predominan los compuestos n-alcános con más de 10 átomos de carbono. El compuesto más abundante es el n- $C_{10}$ , no obstante, la muestra presenta cantidades importantes de compuestos ligeros. Al cabo de 5 horas de evaporación, los compuestos ligeros se ven bastante disminuidos, aunque todavía están presentes en el cromatograma. Según avanza el proceso de evaporación este comportamiento es más severo y al cabo de 20 horas los compuestos ligeros prácticamente se han evaporado por completo. En este cromatograma la evaporación no sólo ha afectado a los compuestos más ligeros, sino también a algunos compuestos de mayor peso molecular y el compuesto más abundante ya no es el n- $C_{10}$ .

En el caso de la muestra de petróleo de 54 °API, el cromatograma original obtenido a 0 horas del proceso, es decir sin evaporación, presenta una distribución de compuestos más restringida que la de la muestra de 38 °API, en la que predominan claramente los compuestos ligeros con menos de 10 átomos de carbono, lo que directamente se relaciona con una menor viscosidad y la apariencia casi transparente de la muestra.

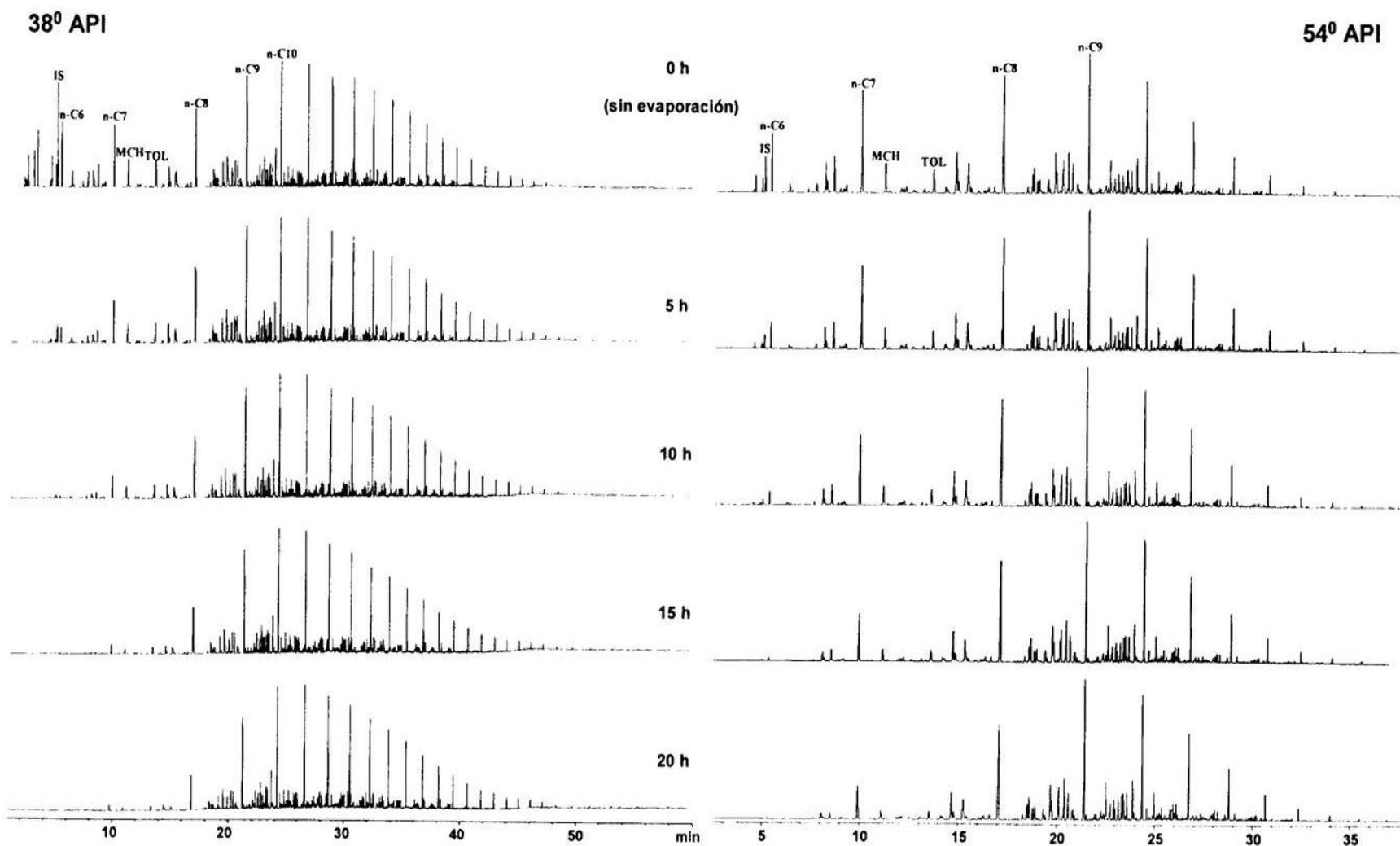


Figura IV.1. Cromatogramas de gases obtenidos a 0, 5, 10, 15 y 20 horas en el seguimiento del proceso de evaporación de dos muestras de petróleo a 20 °C. **MCH** metilciclohexano, **TOL** tolueno.

En términos generales, la evaporación en esta muestra es aparentemente menos rápida, sin embargo esto se debe a que la muestra por su naturaleza presenta una gran concentración de compuestos ligeros. De manera similar al comportamiento de la muestra de petróleo de 38 °API, al cabo de 20 horas de evaporación, la pérdida de los compuestos ligeros es drástica.

Aunque la inspección visual de todos los cromatogramas obtenidos de los aceites estudiados sugiere que la evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> se lleva a cabo a una misma velocidad y por lo tanto los parámetros relacionados se conservan invariantes con respecto a este proceso, el análisis detallado de los datos demuestra que esta percepción a priori es incorrecta. En efecto, el análisis del porcentaje de evaporación de cada compuesto C<sub>7</sub> respecto al tiempo, muestra claras diferencias (Tabla IV.1).

**Tabla IV.1. Puntos de ebullición [34] y porcentajes de evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> obtenidos durante el seguimiento del proceso a 5, 10, 15 y 20 horas en dos muestras de petróleo.**

Compuesto	Peb (°C)	38 ° API				54 ° API			
		%E <sub>5h</sub>	%E <sub>10h</sub>	%E <sub>15h</sub>	%E <sub>20h</sub>	%E <sub>5h</sub>	%E <sub>10h</sub>	%E <sub>15h</sub>	%E <sub>20h</sub>
22DMP	79.2	42.07	67.53	100.00	100.00	23.13	38.13	65.33	77.52
24DMP	80.4	37.96	63.30	79.02	100.00	20.26	35.18	61.24	74.72
223TMB	80.8	33.04	100.00	100.00	100.00	16.31	38.19	100.00	100.00
33DMP	86.0	26.42	45.20	100.00	100.00	12.77	24.36	46.10	57.28
11DMCP	87.5	20.00	35.13	50.38	100.00	10.68	20.10	38.77	50.36
23DMP	89.7	16.15	31.43	44.80	50.90	7.37	14.47	28.73	39.78
2MH	90.0	16.22	32.80	47.54	53.39	6.71	12.49	25.45	35.60
c13DMCP	90.8	13.07	30.11	40.20	44.29	7.34	14.13	27.56	39.42
t13DMCP	91.7	16.08	25.16	39.04	43.92	6.25	12.30	23.73	34.28
T12DMCP	9.19	9.48	21.11	37.33	42.72	5.50	10.84	20.86	31.63
3MH	92.0	11.83	24.94	37.95	44.06	4.68	8.92	18.93	27.18
3EP	93.5	15.60	24.41	34.87	36.92	2.77	5.19	11.02	17.92
cC <sub>7</sub>	98.5	-3.51	-4.06	-2.09	-0.72	-2.92	-5.79	-11.14	-15.06
MCH	100.9	-6.60	-13.69	-19.33	-18.73	-2.95	-5.29	-10.25	-14.36
ECP	103.5	-12.18	-26.68	-33.81	-36.25	-6.02	-11.17	-23.53	-34.57
TOL	110.6	-19.83	-44.00	-74.90	-94.36	-5.75	-10.13	-22.40	-33.18

En ambos aceites estudiados, los compuestos más ligeros, es decir los que tienen menor temperatura de ebullición como el 2,2-dimetilpentano (22DMP), 2,4-dimetilpentano (24DMP), 3,3-dimetilpentano (33DMP), 2,2,3-trimetilbubtano (223TMB) y 1,1-dimetilciclopentano (11DMCP) se evaporan rápidamente, mientras que los compuestos n-heptano (nC<sub>7</sub>), metilciclohexano (MCH), etilciclopentano (ECP) y tolueno (TOL) se evaporan más lentamente. lo que es consistente con sus diferencias estructurales inherentes (Fig. IV.2).

De manera general, se observa una pérdida acelerada de los compuestos más volátiles (porcentajes de evaporación positivos) y un incremento en la concentración de los menos volátiles (porcentajes de evaporación negativos); este incremento sólo es relativo ya que también los compuestos menos volátiles se están perdiendo durante el proceso aunque a una menor velocidad.

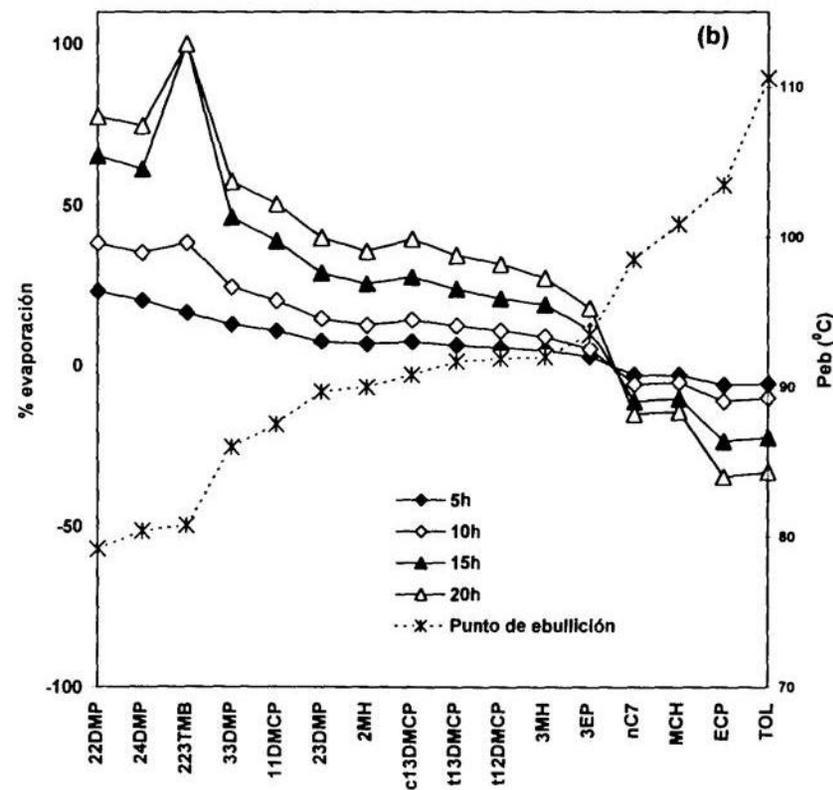
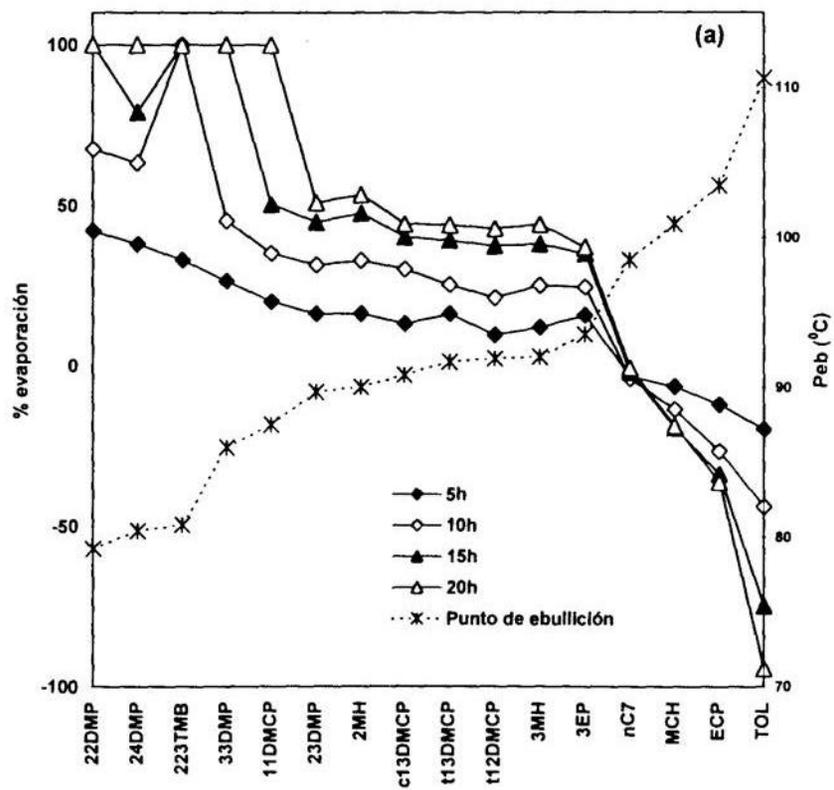


Figura IV.2. Porcentaje de evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> a 5, 10, 15 y 20 horas para dos muestras de petróleo, (a) 38°API, y (b) 54°API.

El proceso de evaporación de los compuestos presentes en muestras de petróleo es un fenómeno complejo. Diversos factores tales como el peso molecular, estructura isomérica, tipo de hidrocarburo (lineal, ramificado, cíclico o aromático), y en general la composición global del petróleo en sí, juegan un papel determinante en las velocidades de la evaporación [10]. No obstante, nuestros resultados sugieren que el proceso de evaporación es gobernado principalmente por la volatilidad individual de cada componente, lo que está en relación inversa con sus respectivos puntos de ebullición (Fig. IV.2).

#### **IV.3.2 Evaluación del efecto de la evaporación sobre los parámetros y gráficos convencionales de Thompson, Mango y Halpern y en el análisis de componentes principales**

Las nueve muestras de petróleo de la zona sureste de México, utilizadas para evaluar los efectos de la evaporación sobre los parámetros y gráficos del método  $C_7$  convencional y en el análisis de componentes principales, fueron escogidas a partir de la interpretación de resultados de laboratorio tales como biomarcadores, cromatografía  $C_{15+}$ , contenido de azufre, isótopos estables, etc. que indica un mismo origen y grado de madurez para todas las muestras (Tabla IV.2).

Los datos del porcentaje en peso de los compuestos  $C_7$  de las 9 muestras de petróleo estudiadas, se presentan en la Tabla IV .3.

##### **IV.3.2.1 Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Thompson**

Las nueve muestras de petróleo presentan un comportamiento similar en el gráfico de Thompson, lo que confirma que se trata de una serie homóloga de aceites (Fig. IV.3). Sin embargo, se observa una ligera dispersión de las muestras alrededor de la zona de madurez B que puede significar que algunas muestras están un poco más evolucionadas que otras. Al mismo tiempo, la menor dispersión vertical en la zona de lavado por agua C, se puede interpretar como un proceso ligero pero similar casi en todas las muestras, por lo que estas muestras de petróleo se encuentran en una zona de invasión de agua, ya sea meteórica o de formación. De acuerdo a este gráfico, no existen evidencias de biodegradación.

La muestra original 06 se encuentra en la parte central del grupo, sin embargo, se observa que ésta se desplaza del grupo original conforme avanza el proceso de evaporación intencional en el laboratorio (Fig. IV 3). La muestra tiende a alejarse de la zona C de lavado por agua y al cabo de 15 horas de evaporación, prácticamente se ubica en la zona de madurez B. Consecuentemente se pueden hacer interpretaciones erróneas cuando este gráfico es utilizado con muestras que no han sido colectadas y almacenadas apropiadamente para minimizar la evaporación.

**Tabla IV.2. Parámetros globales y moleculares de 9 muestras de petróleo colectados en la zona sureste de México.**

Muestra	Prof. (m)	%S	$\delta^{13}C$ (‰)	API	%RoEq	%Rc	Pr/7C <sub>17</sub>	Fit/C <sub>18</sub>	Pr/Fit	Hop/Est	Tric/Hop	Ts/Ts+Tm	Hop29/Ho p30	Dia/Est. Reg.
01	5547-5570	0.98	-26.72	33.41	0.60	0.83	0.29	0.36	0.93	0.9	1.64	0.91	1.05	0.89
02	5675-5705	0.94	-26.54	35.16	0.60	0.82	0.28	0.35	0.88	0.89	1.63	0.9	1.03	0.93
03	5152-5164	0.89	-2.47	36.16	0.68	0.83	0.29	0.40	0.86	0.81	1.73	0.9	1.02	0.92
04	5370-5378	0.87	-26.50	38.77	0.75	0.83	0.31	0.34	1.09	0.86	1.6	0.9	0.94	0.88
05	5400-5453	0.90	-26.68	35.95	0.65	0.83	0.29	0.31	1.13	0.8	1.42	0.92	1.1	0.83
06	5535-5560	0.87	-26.50	37.75	0.70	0.89	0.24	0.31	0.8	0.86	1.63	0.9	1.07	0.89
07	5505-5535	0.88	-26.50	35.16	0.75	0.83	0.28	0.33	1.05	0.9	1.55	0.9	0.92	0.88
08	5472-5492	0.90	-26.45	36.75	0.75	0.83	0.23	0.33	0.86	0.77	1.52	0.9	0.94	0.8
09	5490-5520	0.82	-26.57	36.15	0.70	0.83	0.28	0.40	0.82	0.78	1.47	0.89	0.89	0.87

**Tabla IV.3. Porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> de las 9 muestras de petróleo colectados en la zona sureste de México, incluyendo la muestra O6\* intencionalmente evaporada.**

Muestra	22DMP	24DMP	223TMB	33DMP	2MH	23DMP	11DMC P	3MH	c13DM CP	t13DMC P	3Ep	t12DMC P	nC7	MCH	ECP	TOL.	Ctemp.
01	0.0065	0.0167	0.0017	0.0051	0.1493	0.0779	0.0119	0.1932	0.0299	0.0296	0.0164	0.0569	0.5898	0.3198	0.0490	0.3481	116.9
02	0.0133	0.0348	0.0035	0.0100	0.2891	0.1529	0.0235	0.3703	0.0575	0.0551	0.0309	0.1086	1.0814	0.5669	0.0846	0.5710	117.8
03	0.0251	0.0617	0.0064	0.0167	0.4580	0.2356	0.0363	0.5666	0.0859	0.0814	0.0476	0.1593	1.5123	0.7627	0.1114	0.6875	119.9
04	0.0155	0.0402	0.0041	0.0113	0.3236	0.1688	0.0256	0.4098	0.0631	0.0598	0.0339	0.1184	1.1710	0.5953	0.0889	0.5894	118.5
05	0.0221	0.0556	0.0057	0.0154	0.4275	0.2214	0.0334	0.5338	0.0804	0.0766	0.0447	0.1504	1.4527	0.7269	0.1071	0.6643	119.3
06	0.0203	0.0531	0.0052	0.0142	0.4106	0.2137	0.0323	0.5157	0.0781	0.0738	0.0421	0.11466	1.4502	0.7109	0.1058	0.6916	119.1
07	0.0195	0.0479	0.0051	0.0137	0.3780	0.1932	0.0296	0.4721	0.0719	0.0684	0.0390	0.1310	1.2913	0.6666	0.0985	0.6097	119.1
08	0.0122	0.0334	0.0029	0.0091	0.2663	0.1400	0.0210	0.3387	0.0503	0.0477	0.0282	0.0959	0.9971	0.4857	0.0727	0.5251	118.5
09	0.0211	0.0543	0.0054	0.0143	0.4116	0.2123	0.0324	0.5131	0.0777	0.0737	0.0422	0.1446	1.4187	0.6975	0.1031	0.6681	119.5
O6*(5h)	0.0328	0.0855	0.0100	0.0290	0.9196	0.4629	0.0686	1.2035	0.1802	0.1671	0.0971	0.3454	3.9041	2.0423	0.3183	2.1580	114.7
O6*(10h)	0.0535	0.1470	0.0000	0.0628	2.1441	1.1001	0.1617	2.9782	0.4211	0.4331	0.2526	0.8749	11.4073	6.3306	1.0446	7.5369	109.8
O6*(15h)	0.0000	0.1794	0.0000	0.0000	3.5713	1.8897	0.0000	5.2529	0.7687	0.7527	0.4644	1.4830	23.8781	14.1763	2.3542	19.5317	104.7
O6*(20h)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	4.2425	2.2479	0.0000	6.3321	0.9577	0.9261	0.6016	1.8126	31.5024	18.8619	3.2056	29.0250	nd

n.d. no determinado

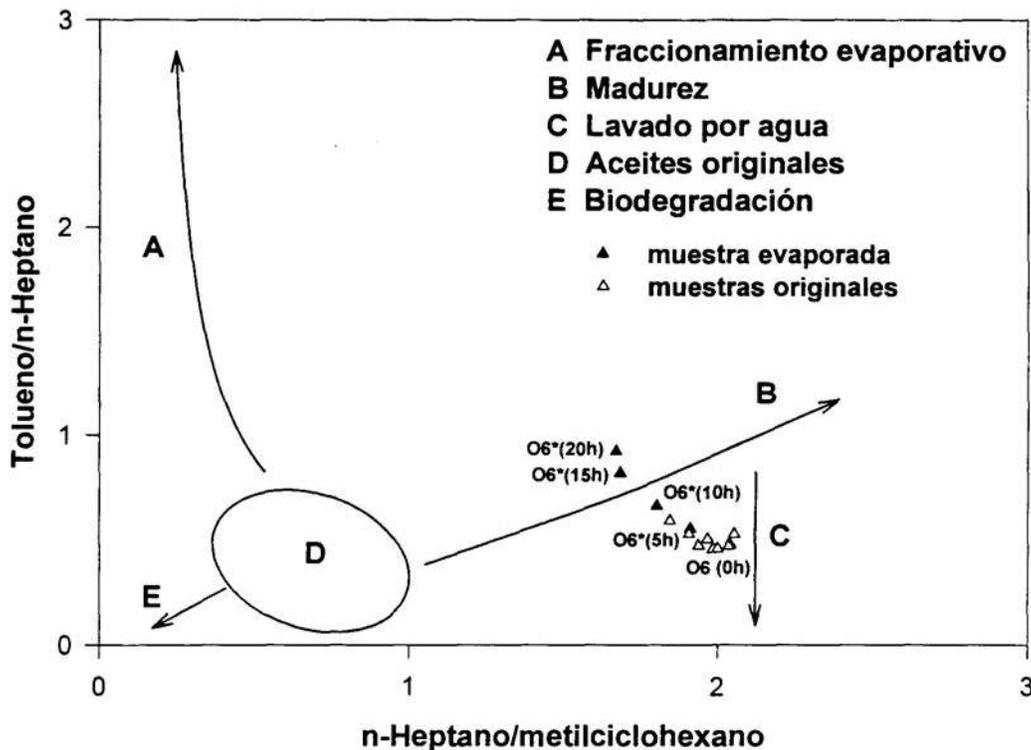


Figura IV.3. Gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson.

#### IV.3.2.2 Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Mango

Utilizando los datos de los 9 aceites crudos en un gráfico específico de origen con base en compuestos  $C_7$  (P3 contra P2+N2), se observa una excelente correlación lineal ( $r^2 = 0.999$ ), lo que se interpreta como una serie homóloga de aceites [13] (Fig. IV.4). Una serie homóloga de aceites se define como un grupo de aceites que se derivan de una misma roca generadora. De acuerdo al criterio de Mango, las series homólogas de aceites deben tener una tendencia lineal en este gráfico con un alto grado de correlación; la dispersión de algunas muestras sobre la línea recta refleja diferencias en madurez [13].

El efecto de la simple evaporación se demuestra con los datos de la muestra 06\* evaporada intencionalmente, donde se observa un cambio significativo en la pendiente, aunque la correlación continúa siendo alta ( $r^2 = 0.996$ ). Este resultado claramente demuestra que la evaporación en algún punto en el muestreo, manejo o almacenamiento del aceite crudo, es crítica para obtener resultados confiables. Aún una ligera evaporación puede provocar interpretación errónea de un crudo como mezcla o que se deriva de una diferente roca generadora.

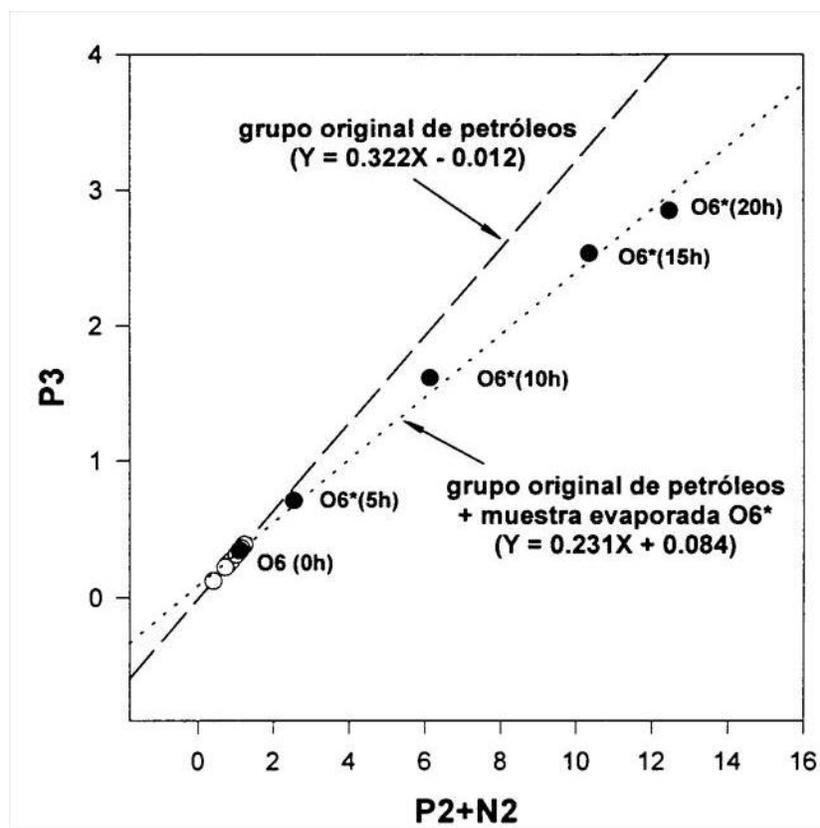


Figura IV .4 Gráfico de P3 contra P2+N2 de Mango para los 9 aceites crudos originales, incluyendo la muestra O6\* evaporada intencionalmente por varias horas. P2=2MH+3MH; N2=11DMCP+13DMCP (cis+ trans), P3=3EP+33DMP+23DMP+24DMP+22DMP

No obstante, otras relaciones y gráficos no son inherentemente afectados por la evaporación, probablemente por un efecto de compensación de diferentes velocidades de evaporación de los compuestos utilizados en las relaciones. Por ejemplo, en el gráfico específico de origen (P2 contra N2/P3) y en el gráfico invariante (2MH+23DMP contra 3MH+24DMP), utilizados por Mango, no se encontraron cambios que podrían afectar significativamente la interpretación de los datos (Fig. IV.5).

En el caso del gráfico específico de origen P2 contra N2/P3, P2 está conformado de los metilhexanos. Por su parte, N2 está conformado de los productos cíclicos derivados de P2 donde 11DMCP es el compuesto mas volátil ya que a las 15 horas del experimento se ha perdido por completo. P3 esta conformado de dimetilpentanos más 3EP y estos compuestos tienen volatilidades variables. Sobre todo, la pérdida por evaporación de los compuestos de P3, es parcialmente compensada por la pérdida de 11DMCP en N2. El efecto de evaporación resulta en dispersión de los datos, pero no implica un error en la clasificación de los aceites (Fig. IV.5a).

El análisis con detenimiento, sugiere que en el gráfico invariante, los principales compuestos discriminantes son los metilhexanos, los que no son afectados de manera general por evaporación, mientras que 24DMP es particularmente susceptible de pérdida por evaporación (Fig. IV.5b).

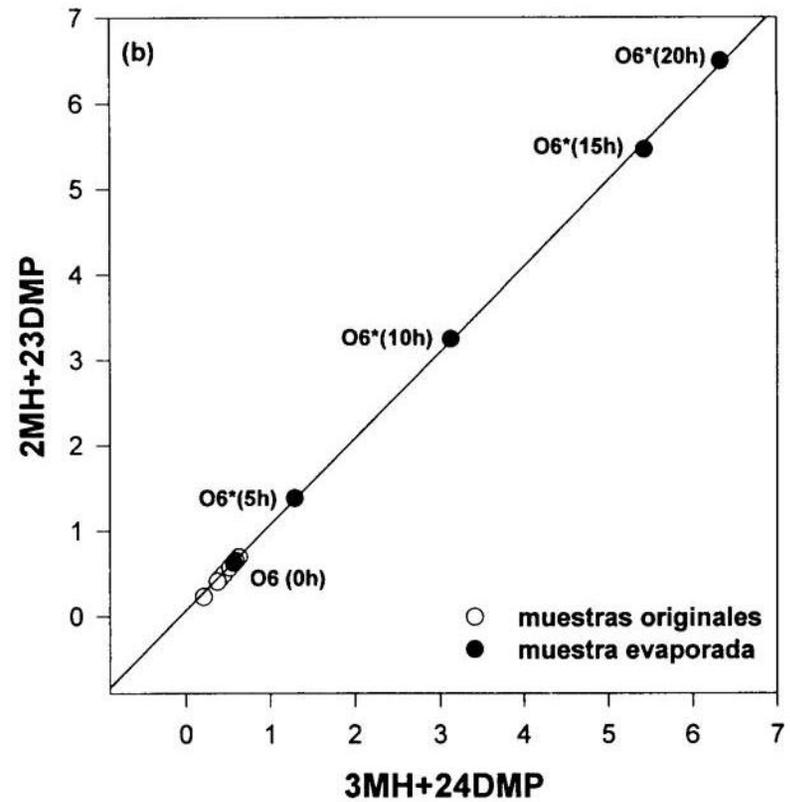
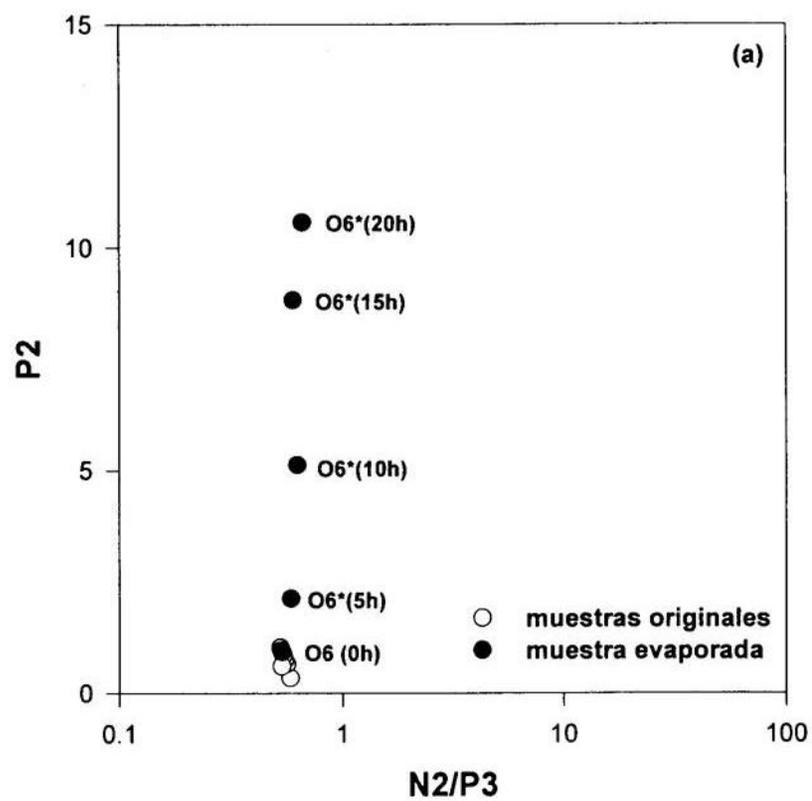


Figura IV.5. Gráficos de Mango para la serie original de 9 aceites crudos y la muestra evaporada intencionalmente. a) específico de origen, P2 contra. N2/P3, y b) invariante, 2MH+2,3DMP contra. 3MH+2,4DMP.

### **IV.3.2.3 Evaluación del efecto de la evaporación sobre los diagramas de Halpern**

Las relaciones utilizadas en la construcción de los diagramas de estrella de Halpern para establecer correlación y para determinar transformación de los petróleos se presentan en la tabla IV.4.

El diagrama de estrella para correlación con base en compuestos  $C_7$  de Halpern, muestra un perfil muy similar de las 9 muestras originales de petróleo, lo que una vez más confirma el origen cogenético de las mismas (Fig. IV.6a). Sin embargo, es interesante observar que la muestra O6\*, intencionalmente evaporada en el laboratorio, exhibe una disminución significativa en los parámetros C1, C3 y C4, mientras que los parámetros C2 y C5 se incrementan (Fig. IV.6.a y Tabla IV.4). El comportamiento en los parámetros C1 y C5 es congruente con los resultados obtenidos ya que indican susceptibilidad a los efectos de evaporación [14]. Sin embargo, el efecto de la evaporación observada en los parámetros C2, C3 y C4, que no está reportada por Halpern, podrían llevar a clasificar incorrectamente las muestras como de otro origen.

En el diagrama de transformación con base en los compuestos  $C_7$ , se observa nuevamente una buena correlación entre las 9 muestras de petróleo (Fig. IV.6b). Se encontraron cambios en el parámetro Tr6 para la muestra O6\* intencionalmente evaporada en el laboratorio que, de acuerdo a lo reportado por Halpern, resulta efectivamente ser un parámetro útil para evaluar el efecto causado por el manejo o almacenamiento impropio de las muestras de petróleo, pero de acuerdo a nuestro experimento y contrariamente a lo que establece Halpern, no sería un buen indicador de migración o fraccionamiento si existe la sospecha de evaporación de compuestos ligeros por manejo inapropiado de la muestra [14].

Los parámetros Tr1 y Tr2 fueron afectados también por evaporación ya que la muestra O6\* evaporada exhibe diferencias en estas relaciones. Dado que la disminución de Tr1 y Tr2 está fundamentalmente relacionada a procesos de lavado por agua y/o biodegradación [14], la interpretación de estos datos pueden verse afectados por la evaporación de la muestra.

### **IV.3.2.4 Evaluación del efecto de la evaporación en el análisis de componentes principales**

El análisis de componentes principales se realizó a partir de la matriz de datos formada por los porcentajes en peso de los compuestos  $C_7$  de las nueve muestras de petróleo (Tabla IV.3). Se encontró que con los dos principales componentes se explica el 96.2% de la varianza total acumulada. Analizando el gráfico de los dos componentes principales más importantes, puede observarse claramente que estas 9 muestras nuevamente forman un solo grupo (Fig. IV.7a).

**Tabla IV.4. Parámetros C1 a C5 y Tr1 a Tr8 de Halpern [14] calculados para las muestras de petróleo incluyendo la muestra O6\* evaporada intencionalmente por 5, 10, 15 y 20 horas.**

Muestra	C1 (0,0.08)	C2 (0,0.80)	C3 (0,0.20)	C4 (0,0.08)	C5 (0.020)	Tr1[0,80]	Tr2[0,80]	Tr3[0,20]	Tr4[0,20]	Tr5[0,40]	Tr6*[0,8]-	Tr7[0,8]	Tr8[0,8]
01	005268	0.6359	0.5446	0.4152	0.5348	29.1995	49.4794	64.8257	50.0917	57.4587	41.1468	24.8394	27.9598
02	0.5496	0.6319	0.5760	0.4142	0.5108	24.2869	45.9956	63.0035	49.1901	56.0968	35.9858	23.4475	27.2568
03	0.6489	0.6092	0.6383	0.4317	0.4927	18.9140	41.6063	62.3512	50.4030	56.3771	30.6562	22.3845	26.4941
04	0.5733	0.6259	0.5963	0.4194	0.5029	23.0665	45.8288	64.1570	50.6565	57.4068	34.7764	23.4133	27.1911
05	0.6157	0.6164	0.6187	0.4300	0.4976	16.9126	43.5450	64.0000	51.2613	57.6306	32.1081	22.9459	26.7567
06	0.5901	0.6223	0.6188	0.4129	0.4910	21.3837	44.8350	6.7776	50.7729	57.2753	32.6969	22.8174	26.9751
07	0.6219	0.6166	0.6116	0.4388	0.4979	20.5717	43.5708	63.7260	51.0210	57.3735	33.2420	23.0776	27.1331
08	0.5483	0.6261	0.6000	0.4071	0.5053	24.9933	47.4548	64.4858	50.7045	57.5951	34.6154	22.6991	27.1489
09	0.6132	0.6168	0.6307	0.4157	0.4906	20.6155	43.7770	63.3292	50.8060	57.0676	31.8174	22.7480	26.8595
O6*(5h)	0.4641	0.6544	0.4836	0.4103	0.5488	31.4454	56.8891	70.1490	53.6014	61.8752	46.3778	24.3501	30.0168
O6*(10h)	0.3309	0.6807	0.3639	0.3888	0.6253	46.5992	70.5289	73.6529	53.0248	63.3388	64.5868	26.7769	31.6956
O6*(15h)	0.0000	0.7459	0.2832	0.0000	0.7332	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
O6*(20h)	0.0000	0.7889	0.0000	0.0000	0.8444	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

**C1 = 22DMP/P3; C2 = 23DMP/P3; C4 = DMP/P3; C5 = 3EP/P3; P3 = 3EP + 33DMP + 23DMP; P2 = 2MH + 3MH**

**Tr1 = TOL/11DMCP; Tr2 = nC<sub>7</sub>/11DMCP; Tr3 = 3MH/11DMCP; TR4 = 2mh/11dmcp; Tr5 = P2/11DMCP; Tr6\* = ECP/11DMCP; Tr7 = t13DMCP/11DMCP; Tr8 = PP2/P3**

**El parámetro Tr6\* utilizado en este trabajo, corresponde a la relación de porcentaje en peso del etilciclopentano / 1.1-dimetilciclopentano, en lugar del cis-1,2-dimetilciclopentano / 1,1-dimelciclopentano, siguiendo el criterio original del parámetro propuesto por Halpern.**

**nd = no determinado**

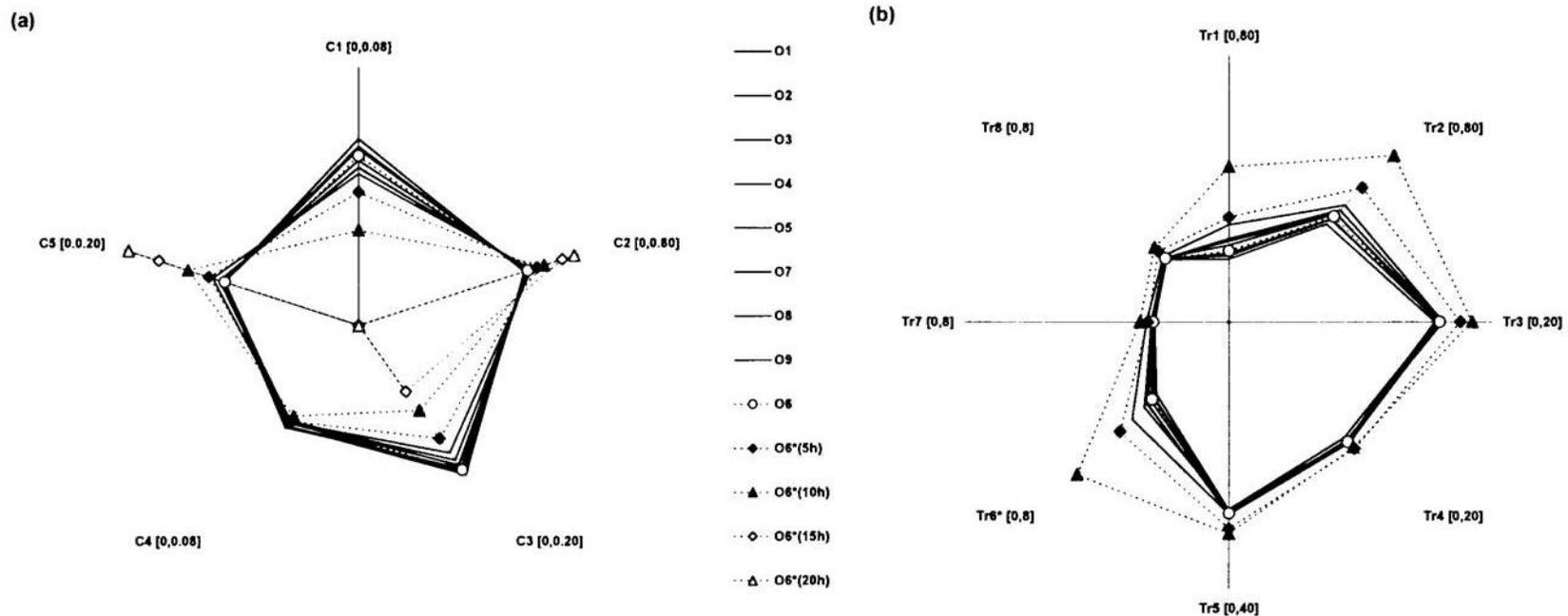


Figura IV.6. Diagramas de estrella para determinar correlación y transformación de petróleos con base en compuestos  $C_7$  de Halpern [14]. a) Diagrama de estrella para correlación de las muestras de aceite O1-O9 incluyendo la muestra O6\* que fue evaporada intencionalmente en el laboratorio a 5, 10, 15 y 20 horas. b) Comportamiento de las mismas muestras en un diagrama de estrella para transformación. Los números entre paréntesis se refieren a la escala de cada eje.

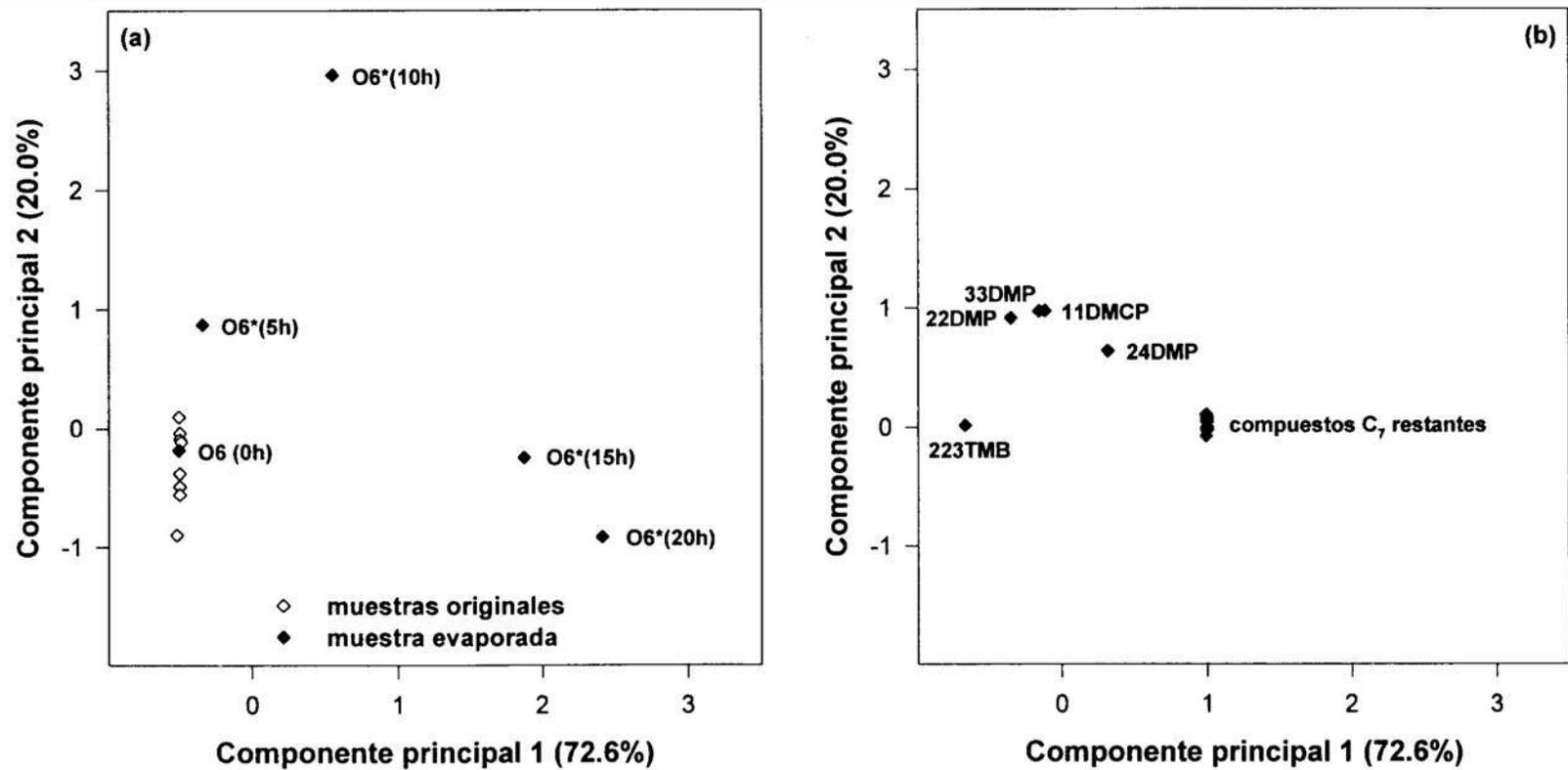


Figura IV.7. Análisis de componentes principales obtenidos a partir de los datos en la Tabla IV.3 para las muestras de petróleo O1-O9: (a) valores (b) cargas. Los dos principales componentes explican 92.6% del total de la varianza acumulada de los datos.

De acuerdo al componente principal 1 que explica el 72.6% de la varianza total, las muestras prácticamente se proyectarían sobre un mismo punto en el eje, lo que indica una gran correlación; la ligera dispersión del grupo original debido al componente principal 2 es relativamente pequeña, Sin embargo, como resultado de la evaporación de la muestra O6\* en el laboratorio, resulta evidente que ésta tiende a separarse del grupo con el incremento del tiempo de evaporación y de ninguna manera en este caso se podría interpretar como un solo grupo.

De acuerdo al gráfico de cargas, el principal factor responsable de esta tendencia de separación es la evaporación de los compuestos 2,2,3-trimetilbutano (223TMB), 2,2-dimetilpentano (22DMP), 3,3-dimetilpentano (33DMP), 1,1-dimetilciclopentano (11DMCP), y 2,4-dimetilpentano (24DMP) (Fig. IV.7b). Estos compuestos con la más alta volatilidad se evaporan más rápido y consecuentemente se provoca un enriquecimiento artificial de compuestos tales como tolueno (TOL), metilciclohexano (MCH), etilciclopentano (ECP), y n-heptano (nC<sub>7</sub>), los que tienen mayores puntos de ebullición entre los compuestos C<sub>7</sub> (Fig. IV 2).

Estos resultados claramente demuestran que es importante seguir procedimientos y técnicas que proporcionen una preservación óptima de los hidrocarburos ligeros para evitar interpretaciones erróneas de resultados y clasificaciones incorrectas de petróleos.

#### **IV.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO**

De acuerdo a la evaluación de la evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> efectuada en el presente capítulo, queda demostrado que la consideración generalizada de que la evaporación no influye sobre los parámetros comúnmente utilizados en la metodología C<sub>7</sub>, es incorrecta.

Como lo determinó Thompson en 1988. el proceso de evaporación de los compuestos presentes en muestras de petróleo es un fenómeno complejo. Diversos factores tales como el peso molecular, estructura isomérica, tipo de hidrocarburo (lineal, ramificado, cíclico o aromático), y en general la composición global del petróleo en si, juegan un papel determinante en las velocidades de la evaporación [10]. No obstante, los resultados obtenidos en el presente capítulo sugieren que el proceso de evaporación es gobernado principalmente por la volatilidad individual de cada componente, lo que está en relación inversa con sus respectivos puntos de ebullición.

El efecto de la evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> sobre el gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson, el gráfico invariante de P3 contra P2+N2 de Mango y los diagramas de estrella para correlación y transformación de Halpern, si se ven afectados por el proceso de evaporación y éste puede llegar a constituir una fuente de error importante en el sentido de interpretación.

De igual manera, el análisis de componentes principales también se ve afectado por la evaporación, lo que conduce a clasificar incorrectamente un grupo de aceites que originalmente forma un solo grupo en más de un grupo, lo que evidentemente tiene negativas consecuencias en un estudio de correlación geoquímica.

En contraste, existen dos gráficos propuestos por Mango que no se ven afectados por la evaporación probablemente por un efecto de compensación de diferentes velocidades de evaporación de los compuestos C<sub>7</sub> utilizados en las relaciones y a pesar de la evaporación prolongada no cambia el sentido de la interpretación. Estos son el gráfico específico de origen (P2 contra N2/P3) y el gráfico invariante (2MH+23DMP contra 3MH+24DMP).

A manera de guía, resulta aconsejable estudiar estos dos gráficos en primer lugar, a fin de determinar la existencia de una o más familias de aceites. Si a partir de estos dos gráficos se encuentra que existen una o más familias de aceites crudos, y esta información se confirma con los demás gráficos, entonces esto se puede interpretar con confianza. Por el contrario, si a partir de estas dos gráficas se determina la existencia de una sola familia de aceites y en los diagramas y gráficos restantes se obtienen sugerencias de más de una familia, puede sospecharse de evaporación parcial de los hidrocarburos ligeros en las muestras que afectaron los otros diagramas y gráficos.

De acuerdo a lo anterior, resulta evidente y necesario minimizar la evaporación de las muestras de petróleo cuidando las etapas de muestreo, almacenamiento y acortar el tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis, a fin de obtener resultados más apegados a la composición original de las muestras y que éstos sean confiables para una interpretación adecuada.

A fin de minimizar la evaporación, se sugiere coleccionar las muestras frescas, llenando completamente los frascos, conservarlas en refrigeración desde el momento mismo del muestreo hasta el momento de análisis y que las muestras se analicen lo más pronto posible en un solo bloque.

**CAPITULO V**

**EVALUACION DE LA METODOLOGIA C<sub>7</sub> CONVENCIONAL  
UTILIZANDO PETROLEOS MEXICANOS**

## **V.1 ANTECEDENTES**

La metodología C<sub>7</sub> convencional, aplicada en el estudio de muestras ligeras de petróleo, representa una alternativa estratégica para la industria petrolera nacional cuando no se pueden aplicar otras técnicas geoquímicas como cromatografía C<sub>15+</sub> y biomarcadores. Debido a lo anterior, resulta sumamente relevante evaluar la utilidad de esta metodología en muestras de petróleos de diferentes áreas de México, que cuenten con estudios previos, a fin de tener elementos de apoyo para su implantación sistemática en estudios de exploración y producción que se efectúan en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Adicionalmente, se ha observado en el desarrollo del presente trabajo que los diagramas de Thompson, Mango y Halpern, descritos en el capítulo II.3, no incluyen todos los compuestos C<sub>7</sub>, ya que el 2,2,3-trimetilbutano, t-1,2-dimetilciclopentano y etilciclopentano no están considerados en ningún parámetro propuesto por estos investigadores, lo que representa desaprovechar la información de 3 de los 17 compuestos C<sub>7</sub> encontrados normalmente en el petróleo y que éstos eventualmente podrían ser importantes en petróleos mexicanos

## **V.2 METODOLOGÍA**

Para evaluar el método C<sub>7</sub> convencional empleado en la caracterización y correlación de petróleos de México, se utilizaron 43 muestras de aceite colectadas con los cuidados descritos en la sección IV.2, se analizaron cromatográficamente con el método optimizado, descrito en la sección III.4 y con los datos obtenidos se calcularon los parámetros, mismos que se representaron en los gráficos y diagramas de Thompson, Mango y Halpern.

Estudios geoquímicos previos empleando cromatografía de gases C<sub>15+</sub>, biomarcadores e isótopos de carbono, han permitido diferenciar los 43 petróleos estudiados en tres grupos [48]:

- Chiapas-Tabasco, se encuentran maduros y presentan bajos contenidos de azufre (35-38°API, %S 0.8-0.95).
- Sonda de Campeche, se encuentran menos maduros que los anteriores y presentan mayores contenidos de azufre (20-24°API, %S>1).
- Veracruz, son los más maduros y contienen bajas cantidades de azufre (>45°API y %S<0,3).

### V.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cromatogramas de gases obtenidos para las 43 muestras mexicanas de petróleo presentan los 17 compuestos  $C_7$  en proporciones variables. En la figura V.1 se muestran los perfiles cromatográficos típicos de cada grupo de petróleos, enfocando la atención sobre los compuestos  $C_7$ . Los compuestos n-heptano (13), metilciclohexano (14) y tolueno (17), son los más abundantes en los tres petróleos típicos y, aparentemente, están en las mismas proporciones relativas en cada cromatograma. Los compuestos en proporción moderada son el 2-metilhexano (5) y el 3-metilhexano (8). Los demás compuestos están en mucho menor proporción y precisamente con ellos se dificulta la interpretación, ya que sus variaciones relativas no son tan obvias como cuando se comparan los compuestos más abundantes.

Las sutiles diferencias encontradas entre los perfiles cromatográficos de cada grupo impiden distinguirlos de una manera clara, lo que se complica aún más si no se tiene mucha experiencia en correlación cromatográfica (Fig. V.1).

Cuando se recurre al análisis de la composición porcentual de cada aceite crudo, la situación no es menos compleja.

De hecho, los datos de porcentaje en peso de los compuestos  $C_7$  de los 43 petróleos mexicanos estudiados, forman una matriz de 43 objetos x 16 variables que por supuesto también es difícil de manejar por simple inspección visual por tratarse de mucha información (Tablas V.1 y V.2). Sin embargo, cuando se revisan uno por uno los compuestos en las 43 muestras de petróleo, se pueden llegar a establecer algunas diferencias, pero conforme se avanza en esta inspección visual, puede haber omisión de información. Para este caso en particular, este proceso podría ser relativamente más sencillo que cuando no sabemos de antemano que nuestro juego de datos corresponde a tres grupos.

Los datos de las tablas V.1 y V.2 se utilizaron para la obtención de los diferentes parámetros y gráficos de la metodología  $C_7$  convencional de Thompson, Mango y Halpern.

#### V.3.1 Evaluación de la metodología $C_7$ de Thompson, en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos

Conforme a la metodología de Thompson, los petróleos de Veracruz claramente se distinguen del resto y forman un grupo de aceites muy maduros, lo que es congruente con la información geoquímica previa [11] (Fig. V.2).

La baja proporción de tolueno en el parámetro de aromaticidad se relaciona también con procesos de lavado por agua; sin embargo, en esta zona productora de México, no se tienen evidencias geológicas de invasión de agua ni se han recuperado petróleos con presencia de agua, por lo que su ubicación en el gráfico debe ser considerado únicamente en términos de muy alta madurez.

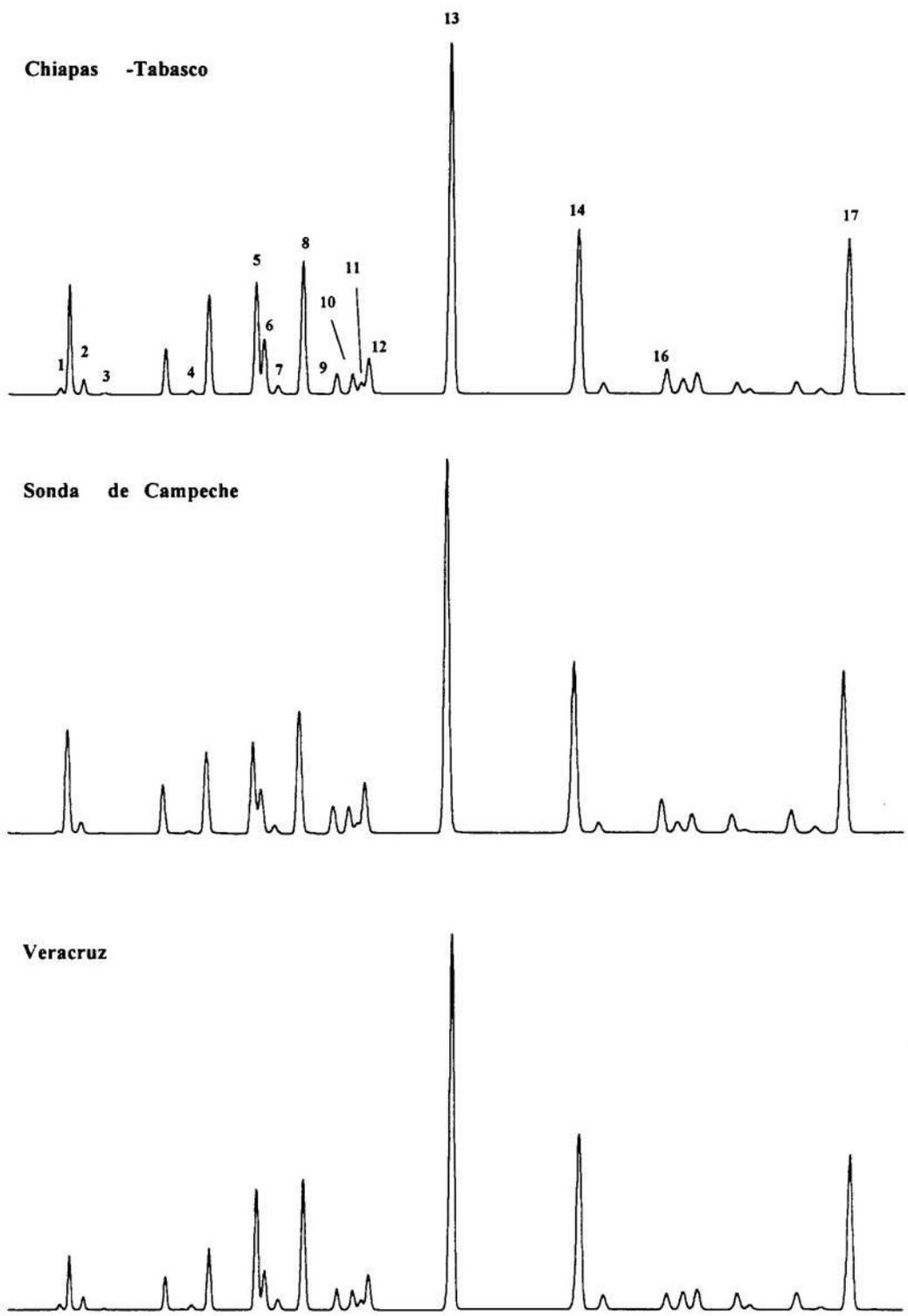


Figura V.1. Cromatogramas de gases de los hidrocarburos C<sub>7</sub> de muestras de petróleo típicas de tres zonas productoras en México. 14 contiene trazas de 1-cis-2-dimetilciclopentano, pero para fines prácticos se considerará como metilciclohexano.

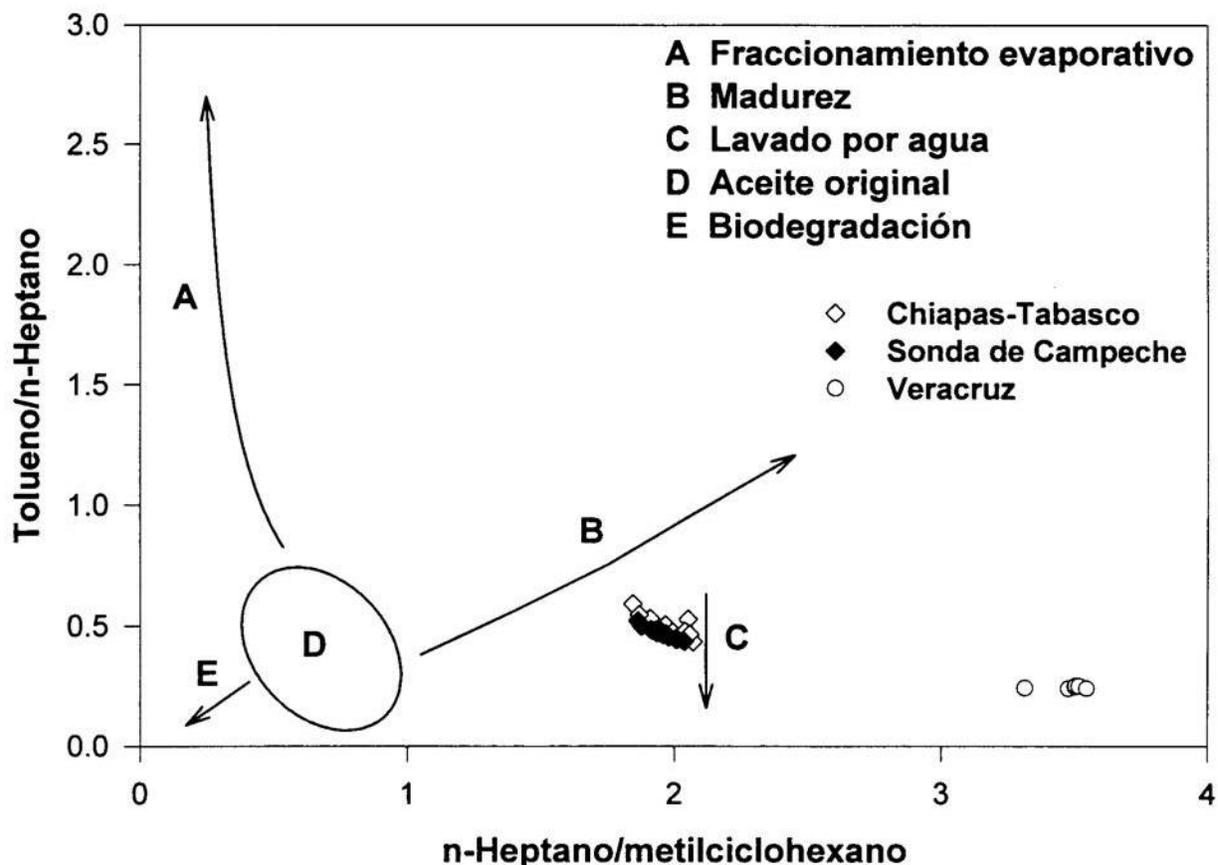


Figura V.2. Gráfica de Thompson (parafinicidad contra aromaticidad) para los 43 aceites mexicanos estudiados.

Los aceites de Chiapas-Tabasco y de la Sonda de Campeche se ubican en una zona del gráfico muy próxima a la zona de lavado por agua en la que los aceites de la Sonda de Campeche sugieren haber experimentado un proceso de lavado por agua discretamente mayor que los de Chiapas-Tabasco. Lo anterior es más soportado en el caso de Chiapas-Tabasco ya que algunas muestras exhibieron presencia de agua al momento de su recolección y además porque reportes de producción del área manifiestan presencia de agua en algunos pozos. Sin embargo, en las muestras estudiadas de la Sonda de Campeche no se han observado indicios de agua.

El gráfico de Thompson no hace una clara diferencia en términos de madurez entre las muestras de Chiapas-Tabasco, que presentan características de mayor grado de madurez, y las muestras de aceite crudo de la Sonda de Campeche, que presenta menor grado de madurez, lo que está corroborado por datos geoquímicos de cromatografía  $C_{15+}$  y biomarcadores.

**Tabla V.1. Porcentajes en peso de los compuestos C<sub>7</sub> en muestra de petróleo de Chiapas –Tabasco (CH-T) y Sonda Campeche (SC), Mexico.**

Muestra	Compuesto C <sub>7</sub>															
	22-DMP	24-DMP	223-TMB	33-DMP	2-MH	23-DMP	11-DMCP	3-MH	c-13-DMCP	t-13-DMCP	3-EP	t-12-DMCP	n-C <sub>7</sub>	MCH	ECP	ToI
Ch – T - 1	0.0065	0.0167	0.0017	0.0051	0.1493	0.0779	0.0119	0.1932	0.0299	0.0296	0.01654	0.0569	0.5898	0.3198	0.0490	0.3481
Ch – T - 2	0.0133	0.0348	0.0035	0.0100	0.2891	0.1529	0.0235	0.3703	0.0575	0.0551	0.0309	0.1086	1.0814	0.5669	0.0846	0.5710
Ch – T - 3	0.0251	0.0617	0.0064	0.0167	0.4580	0.2356	0.0363	0.5666	0.0859	0.0814	0.0476	0.1593	1.5123	0.7627	0.1114	0.6875
Ch – T - 4	0.0155	0.0402	0.0041	0.0113	0.3236	0.1688	0.0256	0.4098	0.0631	0.0598	0.0339	0.1184	1.1710	0.5953	0.889	0.5894
Ch – T - 5	0.0221	0.0556	0.0057	0.0154	0.4275	0.2214	0.0334	0.5338	0.0804	0.0766	0.0447	0.1504	1.4527	0.7269	0.1071	0.6643
Ch – T - 6	0.0169	0.0429	0.0044	0.0127	0.3695	0.1882	0.0280	0.4675	0.0694	0.0667	0.0397	0.1321	1.3570	0.6803	0.1026	0.6432
Ch – T - 7	0.0125	0.0327	0.0033	0.0093	0.2704	0.1429	0.0221	0.3461	0.0535	0.0513	0.0292	0.1010	1.0119	0.5297	0.0791	0.5353
Ch – T - 8	0.0195	0.0479	0.0051	0.0137	0.3780	0.1932	0.0296	0.4721	0.0719	0.0684	0.0390	0.1310	1.2913	0.6666	0.0985	0.6097
Ch – T - 9	0.0122	0.0334	0.0029	0.0091	0.2663	0.1400	0.0210	0.3387	0.0503	0.0477	0.0282	0.0959	0.9971	0.4857	0.0727	0.5251
Ch-T-10	0.0211	0.0543	0.0054	0.0143	0.4116	0.2123	0.0324	0.5131	0.0777	0.0737	0.0422	0.1446	1.4187	0.6975	0.1031	0.6681
Ch-T-11	0.0203	0.0531	0.0052	0.0142	0.4106	0.2137	0.0323	0.5157	0.0781	0.0738	0.0421	0.1466	1.4502	0.7109	0.1058	0.6916
Ch-T-12	0.0367	0.0926	0.0095	0.0255	0.7090	0.3561	0.0562	0.8740	0.1304	0.1244	0.0725	0.2409	2.3684	1.1435	0.1573	1.0292
Ch-T-13	0.0195	0.0513	0.0047	0.0152	0.4275	0.2160	0.0359	0.5351	0.0630	0.0799	0.0440	0.1542	1.5659	0.8382	0.1141	0.8544
Ch-T-14	0.0195	0.0515	0.0050	0.0134	0.3856	0.2043	0.0308	0.4852	0.0729	0.0685	0.0401	0.1368	1.3467	0.6544	0.0968	0.6260
SC-1	0.0071	0.0322	0.0008	0.0067	0.2620	0.1270	0.0261	0.3489	0.0776	0.0791	0.0249	0.1482	1.0821	0.5527	0.1057	0.5019
SC-2	0.0073	0.0328	0.0009	0.0071	0.2644	0.1283	0.0269	0.3512	0.0786	0.0806	0.0243	0.1497	1.0940	0.5659	0.1057	0.5178
SC-3	0.0059	0.0274	0.0006	0.0053	0.2315	0.1133	0.0225	0.3139	0.0705	0.0717	0.0233	0.1352	0.9830	0.5090	0.0993	0.4743
SC-4	0.0092	0.0431	0.0009	0.0085	0.3402	0.1656	0.0330	0.4552	0.1002	0.1021	0.0323	0.1911	1.3836	0.6877	0.1375	0.6152
SC-5	0.0074	0.0351	0.0009	0.0069	0.2760	0.1358	0.0271	0.3704	0.0815	0.0834	0.0262	0.1562	1.1316	0.5645	0.1097	0.5045
SC-6	0.0056	0.0255	0.0007	0.0051	0.2093	0.1025	0.0222	0.2801	0.0628	0.0648	0.0192	0.1210	0.9020	0.4840	0.0900	0.4693
SC-7	0.0097	0.0446	0.0009	0.0088	0.3376	0.1626	0.0342	0.4427	0.0970	0.0985	0.0308	0.1841	1.3512	0.6724	0.1205	0.6067
SC-8	0.0084	0.0396	0.0011	0.0080	0.3047	0.1494	0.0317	0.4053	0.0894	0.0908	0.0288	0.1710	1.2529	0.6372	0.1145	0.5841
SC-9	0.0080	0.0384	0.0009	0.0078	0.3032	0.1516	0.0316	0.4095	0.0917	0.0928	0.0300	0.1766	1.2823	0.6690	0.1246	0.6175
SC-10	0.0076	0.0334	0.0008	0.0071	0.2687	0.1288	0.0279	0.3542	0.0794	0.0818	0.0242	0.1507	1.1073	0.5794	0.1068	0.5384
SC-11	0.0054	0.0243	0.0007	0.0049	0.2094	0.1026	0.0210	0.2836	0.0643	0.0659	0.0209	0.1234	0.9017	0.4805	0.0933	0.4496
SC-12	0.0075	0.0364	0.0008	0.0069	0.2851	0.1421	0.0275	0.3863	0.0843	0.0853	0.0284	0.1626	1.1816	0.5800	0.1125	0.5144
SC-13	0.0075	0.0353	0.0007	0.0071	0.2777	0.1367	0.0283	0.3717	0.0824	0.0841	0.0262	0.1577	1.1495	0.5861	0.1153	0.5331
SC-14	0.0091	0.0416	0.0015	0.0085	0.3229	0.1567	0.0338	0.4266	0.0945	0.0919	0.0343	0.1803	1.3252	0.6797	0.1248	0.6351
SC-15	0.0083	0.0386	0.0010	0.0077	0.2917	0.1428	0.0303	0.3856	0.0852	0.0846	0.0290	0.1625	1.1770	0.5971	0.1102	0.5476
SC-16	0.0060	0.0295	0.0008	0.0059	0.2343	0.1184	0.0236	0.3204	0.0714	0.0734	0.0223	0.1384	0.9990	0.5141	0.1033	0.4734
SC-17	0.0089	0.0426	0.0010	0.0084	0.3224	0.1606	0.0336	0.4332	0.0956	0.9885	0.0295	0.1835	1.3308	0.6724	0.1271	0.6058

**Tabla V.2. porcentaje en peso de los compuestos C<sub>7</sub> en muestras de petróleo de Veracruz (V), México.**

Compuesto C <sub>7</sub>																
Muestra	22-DMP	24-DMP	223-TMB	33-DMP	2-MH	23-DMP	11-DMCP	3-MH	c-13-DMCP	t-13-DMCP	3-EP	t-12-DMCP	n-C7	MCH	ECP	Tol
V-1	0.0871	0.2845	0.0116	0.0775	2.5299	0.9774	0.1552	2.9661	0.3627	0.3207	0.2641	0.6597	8.3162	2.3920	0.3499	1.9873
V-2	0.0745	0.2505	0.0086	0.0660	2.2444	0.8802	0.1484	2.6513	0.3181	0.2854	0.2362	0.5886	7.3569	2.0929	0.3121	1.8332
V-3	0.0597	0.2010	0.0071	0.0628	1.8210	0.7162	0.1079	2.1562	0.2629	0.2317	0.1935	0.4796	6.0214	1.7185	0.2568	1.4983
V-4	0.0796	0.2703	0.0094	0.0723	2.4727	0.9719	0.1467	2.9363	0.3538	0.3140	0.2629	0.6556	8.2985	2.3695	0.3549	2.0523
V-5	0.0767	0.2568	0.0089	0.0674	2.3040	0.9031	0.1365	2.7214	0.3266	0.2927	0.2426	0.6042	7.5511	2.1459	0.3199	1.8767
V-6	0.0738	0.2487	0.0087	0.0653	2.2279	0.8734	0.1321	2.6297	0.3152	0.2828	0.2342	0.5838	7.2931	2.0734	0.3090	1.8144
V-7	0.0733	0.2467	0.0088	0.0645	2.2154	0.8685	0.1489	2.6163	0.3138	0.2814	0.2330	0.5813	7.2624	2.0652	0.3080	1.8063
V-8	0.0749	0.2453	0.0088	0.0646	2.2055	0.8645	0.1305	2.6063	0.3122	0.2819	0.2318	0.5810	7.2420	2.0609	0.3060	1.8055
V-9	0.0763	0.2604	0.0089	0.0690	2.3565	0.9243	0.1398	2.7887	0.3341	0.3014	0.2486	0.6186	7.7809	2.2203	0.3307	1.9489
V-10	0.0745	0.2505	0.0086	0.0660	2.2444	0.8802	0.1484	2.6513	0.3181	0.2854	0.2362	0.5886	7.3569	2.0929	0.3121	1.8332
V-11	0.0672	0.2276	0.0081	0.0613	2.0679	0.8127	0.1210	2.4507	0.2875	0.2603	0.2198	0.5392	6.604	1.9355	0.2896	1.6443
V-12	0.0836	0.2842	0.0112	0.0777	2.5667	1.0465	0.1589	3.0855	0.3877	0.3356	0.2844	0.7029	8.5024	2.5660	0.3810	2.0546

### V.3.2 Evaluación de la metodología C<sub>7</sub> de Mango, en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos

Al analizar la gráfica de invarianza propuesta por Mango, 2MH+23DMP contra 3MH+24DMP, con los datos de los aceites estudiados en el presente trabajo, se observa claramente que todas las muestras presentan un valor cercano a la unidad en el parámetro de invarianza (Fig. V.3a), lo cual impide su diferenciación. No obstante, es importante destacar que las muestras de la Cuenca de Veracruz se ubican en una zona de la gráfica diferente a las muestras restantes.

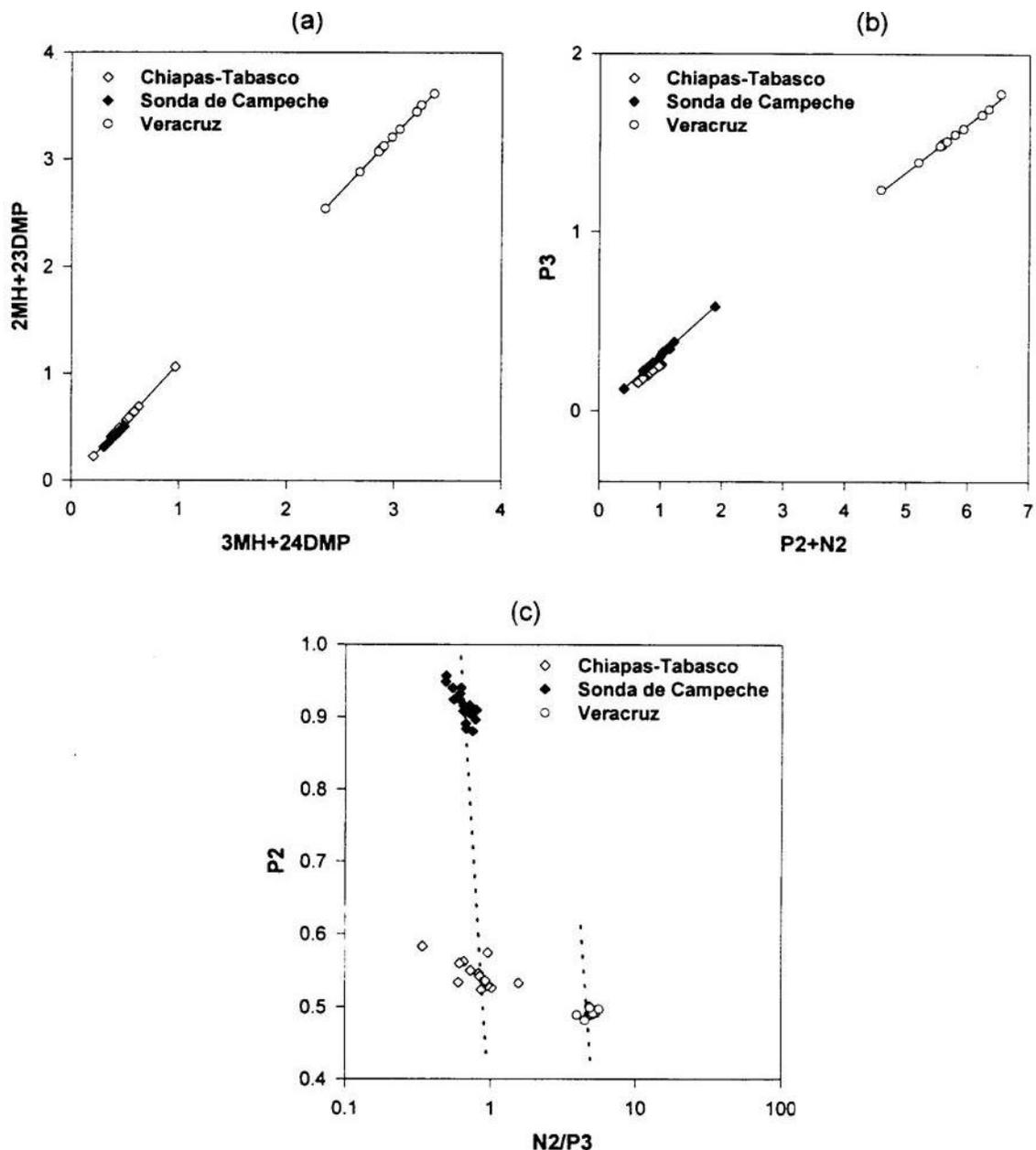


Figura V.3. Gráficas invariantes de Mango para la clasificación y establecimiento de series homólogas de aceites. (a) media=1.0596, desviación estándar=0.0352,  $r^2=0.9998$ . (b)  $r^2=0.9981$ .

En la gráfica específica de fuente generadora P3 contra P2+N2, se observa que los aceites estudiados presentan una tendencia lineal con un coeficiente de correlación de 0.998, suficientemente alto de acuerdo al criterio de Mango, por lo que debe interpretarse como una serie homóloga de aceites (Fig. V.3b). Los aceites de Veracruz aparecen en otra región de la gráfica debido a que contienen mayor concentración de compuestos C<sub>7</sub> en general porque son aceites más ligeros que el resto.

En la gráfica de hidrocarburos ligeros específica para determinar fuente generadora P2 contra N2/P3, de acuerdo al criterio de Mango, los aceites crudos de Veracruz forman una serie homóloga distinta, mientras que los crudos de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche presentan valores de N2/P3 alrededor de la unidad, lo que de acuerdo al criterio de Mango implica correlación entre ambos grupos de aceites, aunque están ubicados en diferentes zonas de la gráfica (Fig. V.3c). Los aceites de Chiapas-Tabasco presentan una mayor dispersión en este eje y por lo tanto la agrupación no es muy clara.

### **V.3.3 Evaluación de la metodología C<sub>7</sub> de Halpern, en la caracterización y correlación de aceites crudos mexicanos**

El diagrama de estrella para la correlación de aceites con base en compuestos C<sub>7</sub> de Halpern, exhibe un perfil muy consistente para cada grupo de aceites, lo que es más evidente sobre todo en las muestras de la Sonda de Campeche y Veracruz. En el caso de los petróleos de Chiapas-Tabasco existe un poco de más dispersión en el eje C1, que se relaciona con procesos de evaporación o fraccionamiento-migración entre aceites de una misma familia.

Al comparar los diagramas de estrella de los tres grupos de aceite, se observan perfiles muy parecidos entre las muestras de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche; los aceites de Veracruz presentan un perfil poco diferente al resto de las muestras aunque proporcionalmente mayor especialmente en los ejes 3 y 5, este último se interpreta en términos de un proceso de evaporación o fraccionamiento-migración experimentado por estas muestras (Fig. V.4a). Este resultado asociado al gráfico de Thompson anteriormente revisado en la sección V.3.1, podría explicar la naturaleza de los petróleos de Veracruz como petróleos ligeros fraccionados y migrados por lo que de acuerdo a este criterio, existe la posibilidad de encontrar una acumulación de petróleo a mayores profundidades con características residuales por pérdida de los compuestos ligeros.

De acuerdo al diagrama de estrella de transformación de Halpern, los perfiles de los aceites de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche nuevamente son muy similares (Fig. V.4b); no obstante, esta representación permite diferenciar un poco el grupo de aceites de Veracruz por la menor proporción de la relación del eje Tr1, asociado a fraccionamiento evaporativo. El parámetro Tr6 con valor menor respecto a los otros aceites crudos, es otra diferencia propia de las muestras de Veracruz; sin embargo, el sentido de interpretación de acuerdo a Halpern no es consistente con los otros parámetros C5 y Tr1 ya que por efecto de evaporación-migración a nivel de yacimiento el valor de Tr6 debiera ser mayor y se observa lo contrario respecto a los otros petróleos estudiados, por lo que este parámetro no da una clara conclusión respecto a la evaporación-migración (Fig. V.4b).

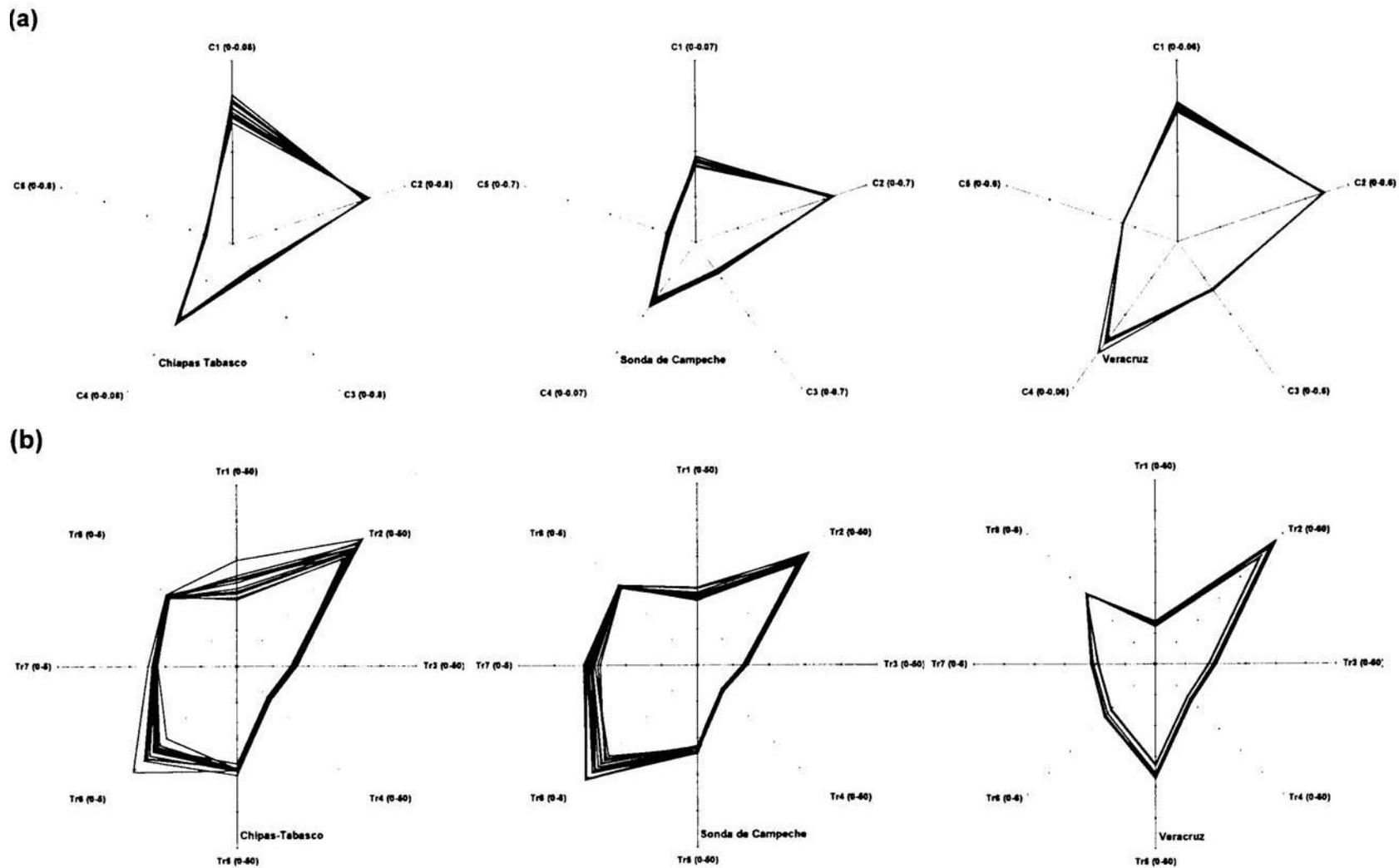


Figura V.4. Diagramas de estrella de compuestos  $C_7$  propuestos por Halpern para el establecimiento de correlación (a) y para la determinación de posible transformación por biodegradación de los crudos (b).

## V.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

De acuerdo a la metodología de Thompson se tiene una interpretación adecuada para los petróleos de Veracruz únicamente en términos de madurez.

En el caso de las muestras de Chiapas-Tabasco la información de lavado por agua es soportada ya que se han colectado en la cabeza del pozo algunas muestras de petróleo con presencia de agua, pero no así para los petróleos de la Sonda de Campeche.

En términos de madurez, el diagrama de Thompson no logra diferenciar los petróleos de Chiapas-Tabasco con los de la Sonda de Campeche.

La metodología de Mango aplicada a los aceites estudiados, no permite hacer una clasificación clara en los tres grupos de petróleos mexicanos considerados; este hecho es particularmente crítico para diferenciar las familias de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche.

Los diagramas de estrella de Halpern permiten diferenciar los petróleos de Veracruz en términos de evaporación o fraccionamiento-migración a nivel de yacimiento, determinado a partir de los parámetros C5 y Tr1, no obstante existe incongruencia entre estos parámetros y Tr6, por lo que este parámetro no resulta ser muy adecuado para determinar este tipo de proceso.

Por la metodología de Halpern tampoco se encuentran diferencias significativas entre los petróleos de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche.

Consecuentemente, se hace necesario generar nuevas y sencilla sencillas metodologías de utilidad específica para los petróleos de nuestro país.

**CAPITULO VI**

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA  
ESPECIFICA PARA LA CLASIFICACION  
DE PARAMETROS MEXICANOS**

---

## **CAPITULO VI DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA ESPECIFICA PARA LA CLASIFICACION DE PETROLEOS MEXICANOS**

---

### **VI.1 ANTECEDENTES**

La metodología  $C_7$  convencional de Thompson, Mango y Halpern aplicada a las 43 muestras de aceite crudo, no permite hacer una clasificación clara en los tres grupos de petróleos mexicanos considerados; este hecho es particularmente crítico para diferenciar las familias de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche.

Considerando lo anteriormente expuesto y haciendo un aprovechamiento integral de toda la información disponible de los compuestos  $C_7$  contenida en las muestras estudiadas, se realizó el análisis de componentes principales a fin de evaluar su utilidad en la clasificación e identificación de los parámetros más característicos para generar un diagrama de estrella que permita clasificar eficientemente aceites crudos de México.

### **VI.2 METODOLOGÍA**

El análisis de componentes principales se realizó mediante el programa SPSS 9.0 a partir de la matriz formada por 43 muestras de petróleo y sus respectivos datos normalizados de porcentaje en peso de cada uno de los 16 compuestos  $C_7$  (43x16). Los datos normalizados no son mostrados ya que pueden fácilmente ser obtenidos a partir de las tablas V.1 y V.2.

Para la normalización de los datos se consideró como 100% la suma de todos los compuestos  $C_7$  y la matriz fue posteriormente autoescalada.

De acuerdo a los resultados obtenidos se evaluará la importancia de cada variable sobre la clasificación encontrada y se determinará el número de compuestos necesarios para utilizar un diagrama de estrella que dé suficiente información y permita clasificar adecuadamente las muestras de petróleo de México.

### **VI.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **VI.3.1 Análisis de componentes principales**

Después de realizar el análisis de componentes principales (ACP) mediante el programa SPSS, se extraen los dos componentes principales (CP) que explican el 93.9% de la varianza total acumulada y se representan en un gráfico bidimensional de CP1 para conocer las pautas o patrones característicos de las muestras de aceite crudo (Fig. VI.1a).

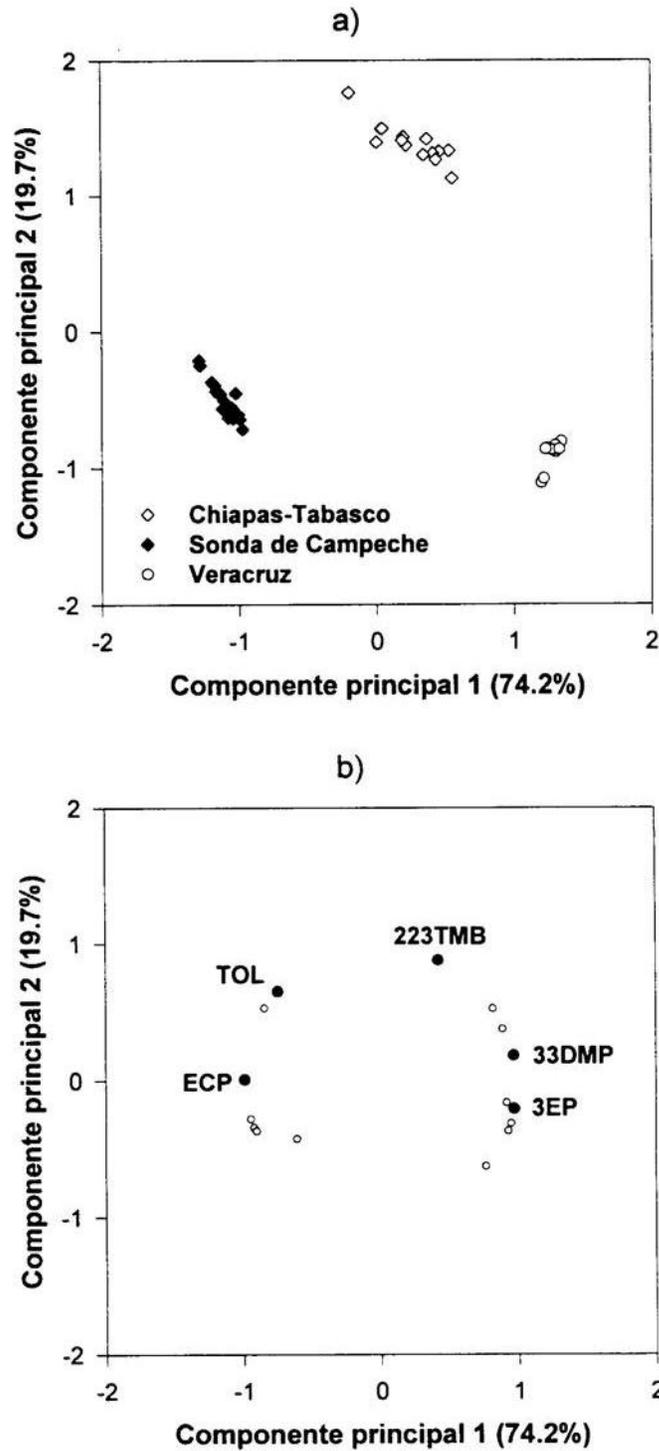


Figura VI.1. Análisis de componentes principales obtenido a partir de los datos normalizados de las tablas V.1 y V.2, para las 43 muestras de petróleo. a) gráfica de factores o componentes; b) gráfica de cargas.

Como se puede observar en el gráfico de componentes, el CP1 explica un 74.2% de la varianza total acumulada, mientras que el CP2 explica el 19.7%. La clasificación obtenida en este gráfico es excelente, ya que es clara y coincide con la propia naturaleza de los crudos reportada anteriormente por otras técnicas geoquímicas como cromatografía de gases  $C_{15+}$ , biomarcadores, contenido de azufre y gravedad API [48]. Cada grupo de aceites se ubica en una esquina de un triángulo imaginario cuasi-equilátero, que es la mejor manera de diferenciar tres grupos.

Si observamos la gráfica de cargas, en función de los mismos componentes principales y en la misma escala, vemos que los compuestos que tienen la mayor influencia sobre la clasificación son, etilciclopentano (ECP), 3-etilpentano (3EP), 3,3-dimetilpentano (33DMP), 2,2,3-trimetilbutano (223TMB) y tolueno (TOL), en orden decreciente de importancia (Fig. VI.1b). Dicho en otras palabras, estos compuestos  $C_7$  son los compuestos más característicos de las muestras de petróleo de México estudiadas en el presente trabajo y por tanto son los principales responsables de la clasificación de estos aceites crudos en los tres grupos considerados.

La manera en que estos compuestos influyen sobre las muestras es interesante, ya que para los petróleos de Veracruz parece que el compuesto más importante es el 3EP, mientras que para los de la Sonda de Campeche el más importante es el ECP y para los de Chiapas-Tabasco son importantes el 33DMP, 223TMB y el TOL.

### **VI.3.2 Nuevo diagrama de estrella específico para petróleos mexicanos**

Como se planteó en la metodología, a continuación se construyó un diagrama de estrella con estos 5 compuestos más importantes a fin de identificar de manera visual y sencilla los perfiles de cada grupo (Fig. VI.2).

El nuevo diagrama propuesto, con las mismas escalas por eje, claramente muestra diferencias importantes entre las tres familias, por lo que debe considerarse una mejor opción para clasificar los petróleos de México.

Observando los diagramas de estrella obtenidos de manera separada para cada grupo de aceites crudos, se encuentra que Chiapas-Tabasco tiene la forma de un pentágono casi equivalente, excepto que contiene poca cantidad de 3-etilpentano (3EP). Asimismo, este grupo es el que presenta una mayor dispersión en cuanto al contenido de tolueno (TOL) y 2,2,3-trimetilbutano (223TMB), conservando una relación inversa, es decir que cuando disminuye el 223TMB, aumenta el TOL.

Por su parte los aceites crudos de la Sonda de Campeche forman en el diagrama una figura con muy buena correlación, cargada hacia la parte superior del mismo ya que contienen la mayor cantidad proporcional de etilciclopentano y al mismo tiempo presentan la menor proporción de 2,2,3-trimetilbutano (223TMB) y de 3,3-dimetilpentano (33DMP) comparado con los otros grupos.

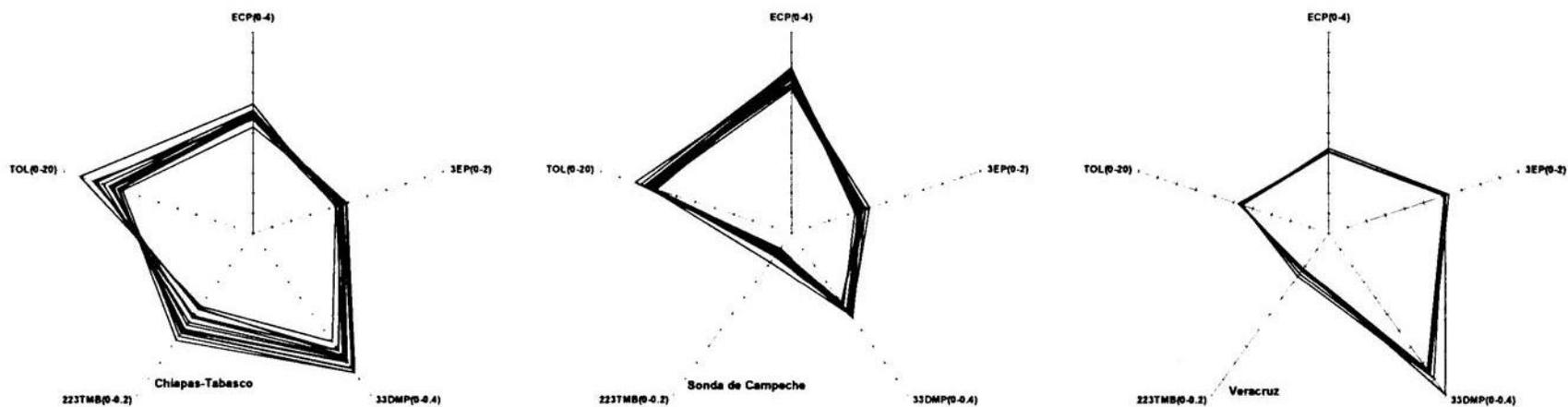


Figura VI.2. Diagrama de estrella propuesto con los parámetros más característicos en muestras de petróleos de México, identificados a partir del método de análisis de componentes principales.

Por último, las muestras de Veracruz, las más maduras del grupo estudiado, dibujan una figura cargada hacia la parte inferior del diagrama y proporcionalmente presenta los más bajos contenidos de tolueno (TOL), etilciclopentano (ECP) y 3-etilpentano (3EP) que los dos grupos anteriores.

Es importante destacar que entre los 5 compuestos más característicos de las muestras de petróleo mexicanas están 2 de los compuestos que por la metodología C<sub>7</sub> tradicional de Thompson, Mango, Halpern, no se utilizan (223TMB y ECP).

#### **VI. 4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO**

De acuerdo con los resultados obtenidos, el análisis de componentes principales (ACP) ha demostrado ser una herramienta muy útil para analizar rápidamente toda la información cromatográfica obtenida para clasificar muestras de petróleos mexicanos y resulta ser un complemento ideal para su estudio en combinación con la metodología tradicional.

Mediante el ACP se encontró una clasificación excelente de las muestras estudiadas en tres grupos, misma que es clara y coincide con la propia naturaleza de los crudos reportada anteriormente por otras técnicas geoquímicas.

A partir del ACP se encontró que los compuestos C<sub>7</sub> más característicos de las muestras de petróleo de México estudiadas en el presente trabajo son: etilciclopentano (ECP), 3-etilpentano (3EP), 3.3-dimetilpentano (33DMP), 2,2,3-trimetilbutano (223TMB) y tolueno (TOL).

El nuevo diagrama de estrella propuesto, claramente muestra diferencias importantes entre las tres familias consideradas. Por la sencillez de su obtención y manejo, puede ser ampliamente utilizado por todo el personal que realice estudios de correlación y clasificación de petróleos.

A partir del ACP se obtiene la matriz de coeficientes mediante la cual es posible ubicar cualquier muestra analizada en la gráfica de componentes principales, generando así lo que se conoce como un reconocimiento supervisado de pautas. Si una nueva muestra no se identifica con ningún grupo antes determinado, la información enriquecida con este nuevo dato puede ser reprocesada para generar nueva información de interés más general hasta contar con criterios válidos a nivel nacional.

**CAPITULO VII**

**CONCLUSIONES GENERALES DEL TRABAJO**

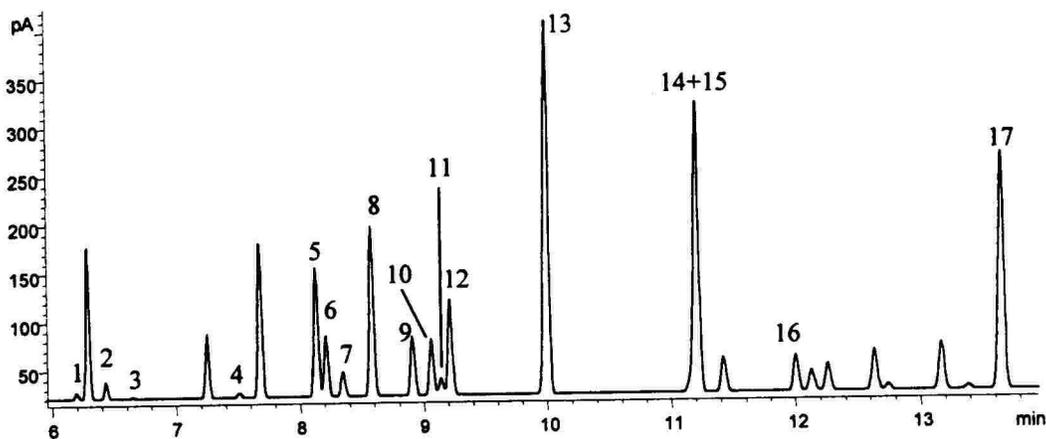
### VII CONCLUSIONES

- La metodología denominada C<sub>7</sub> convencional es muy útil para estudios de caracterización y correlación de petróleos ligeros cuando no es posible aplicar la metodología de biomarcadores y cromatografía de gases de la fracción C<sub>15+</sub>, ya que los petróleos ligeros carecen o contienen concentraciones por abajo del límite de detección de estos últimos compuestos. Sin embargo, algunos aspectos de la misma deben ser considerados para una aplicación confiable.
- El proceso de evaporación de los compuestos presentes en muestras de petróleo es un fenómeno complejo. Como lo precisa Thompson en 1986, diversos factores tales como el peso molecular, estructura isomérica, tipo de hidrocarburo (lineal, ramificado, cíclico o aromático), y en general la composición global del petróleo en sí, juegan un papel determinante en las velocidades de la evaporación. No obstante, los resultados obtenidos en el presente trabajo, sugieren que el proceso de evaporación es gobernado principalmente por la volatilidad individual de cada componente, lo que está en relación inversa con sus respectivos puntos de ebullición.
- Debido a que los compuestos C<sub>7</sub> no se evaporan a la misma velocidad ni de manera proporcional, los parámetros calculados a partir de los mismos no se conservan invariantes con respecto a la evaporación, como equivocadamente se asume de manera generalizada.
- Las etapas críticas para el estudio de los hidrocarburos ligeros son el muestreo, las condiciones de almacenamiento, el tiempo transcurrido y el análisis cromatográfico del petróleo, debido a que en ellas se pueden presentar condiciones que favorezcan la evaporación.
- A fin de minimizar la evaporación, se sugiere coleccionar las muestras frescas llenando completamente los frascos, conservarlas en refrigeración desde el momento mismo del muestreo hasta el momento de análisis y que se analicen lo mas pronto posible en un solo bloque
- El método cromatográfico desarrollado presenta muy buena repetibilidad (%DER<1.5) y reproducibilidad (%DER<2), no requiere de configuraciones especiales del cromatógrafo (sistema criogénico), ni manipulación mayor de la muestra, el análisis toma 67 minutos para un crudo normal y 30 para un condensado, por lo que resulta ser económica y rápida.

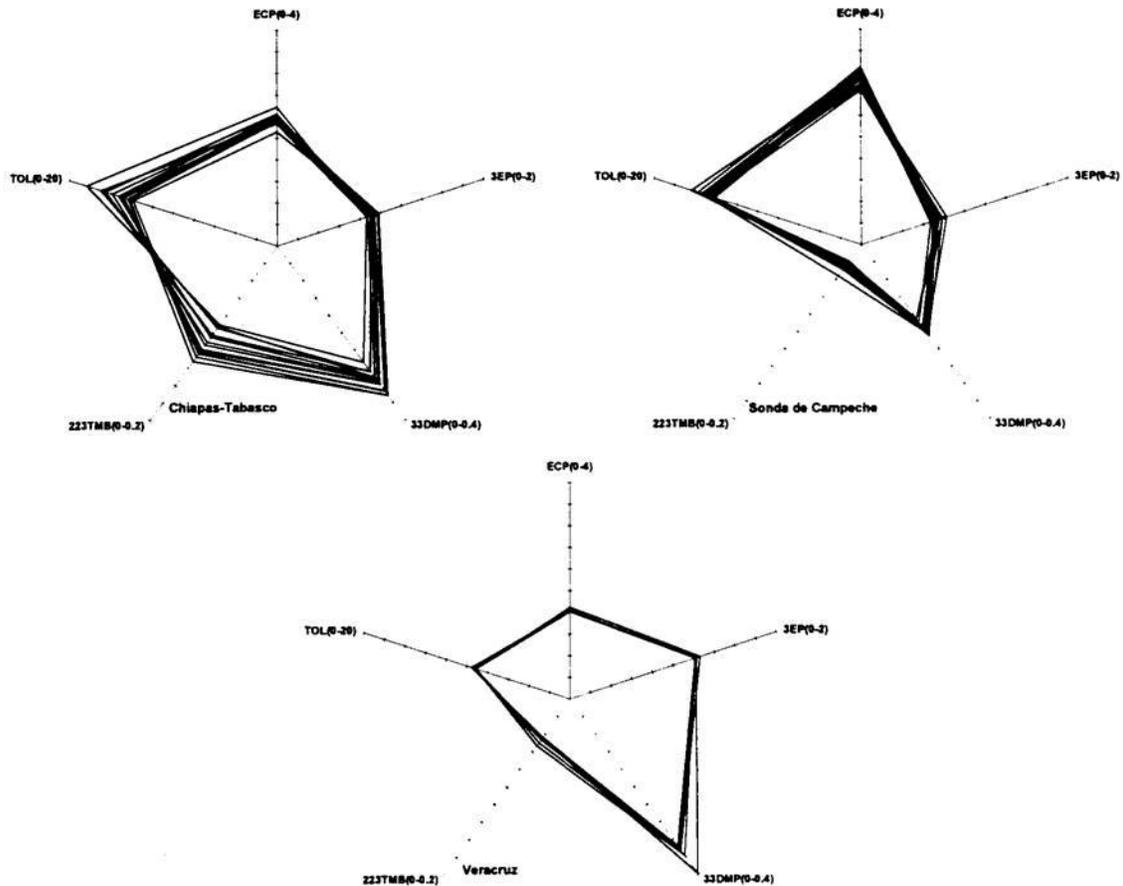
- El método cromatográfico desarrollado tiene las siguientes condiciones analíticas:

<b>Columna</b>	
Fase estacionaria.	Dimetilpolisioxanos (BP-1)
Longitud:	50 m.
Diámetro interno:	0.2 m m.
Espesor de película:	0.5 $\mu$ m.
Gas acarreador.	Helio
Flujo gas acarreador:	0.8 m L/min.
<b>Inyector</b>	
Temperatura del inyector	300 ° C
Relación de Split	100:1
Volumen de muestra	0.1 $\mu$ L
<b>Detector</b>	
Temperatura del detector	300 ° C.
Helio	50 m L/min.
Hidrogeno	40 m L/min.
Aire	480 m L/min.
<b>Programa de temperatura del horno</b>	
Temperatura 1:	35 ° C
Tiempo 1:	5 min.
Gradiente de temperatura 1:	1.5 ° C/min.
Temperatura 2:	50 ° C
Tiempo 2:	0 min.
Gradiente de temperatura 2:	8 ° C/min.
Temperatura 3:	300 ° C min.
Tiempo 3:	20 min.

- El cromatógrama confirmatorio es el siguiente:



- La evaporación de los compuestos  $C_7$  tiene importantes efectos sobre los diagramas y gráficos utilizados convencionalmente para el estudio de petróleos. El diagrama de parafinicidad/aromaticidad de Thompson, los diagramas de estrella de Halpern y el gráfico de origen (P3 contra P2+N2) de Mango, son afectados por la evaporación y pueden cambiar su sentido interpretativo llevando a conclusiones equivocadas.
- Algunas relaciones y gráficos no son inherentemente afectados por la evaporación, probablemente por un efecto de compensación de diferentes velocidades de evaporación de los compuestos utilizados en las relaciones. Así, en el gráfico específico de origen (P2 contra N2/P3) y en el gráfico invariante (2MH+23DMP contra 3MH+24DMP), utilizados por Mango, no se encontraron cambios que podrían afectar significativamente la interpretación. Por consiguiente estos gráficos son buenos para clasificar muestras de petróleo, aún cuando se hayan evaporado un poco.
- Comparando resultados de estos dos últimos gráficos con otros que muestran una clasificación diferente de los mismos aceites crudos, puede sospecharse de evaporación de algunos hidrocarburos ligeros en las muestras. Por otro lado, cuando todos los gráficos con hidrocarburos  $C_7$  presentan clasificación de los aceites crudos en más de una familia, se puede interpretar con confianza que las diferencias se deben probablemente a diferencias en el origen o a otros procesos de alteración de los crudos.
- La metodología convencional de Thompson, Mango y Halpern, no permite hacer una clasificación clara en los tres grupos de petróleos mexicanos considerados; este hecho es particularmente crítico para diferenciar las familias de Chiapas-Tabasco y Sonda de Campeche. Asimismo, esta metodología no incluye a todos los compuestos  $C_7$  presentes normalmente en el petróleo.
- La clasificación obtenida a partir del análisis de componentes principales es excelente, ya que es clara y coincide con la propia naturaleza de los crudos considerados.
- Los parámetros que tienen la mayor influencia sobre la clasificación son: etilciclopentano (ECP), 3-etilpentano (3EP), 3,3-dimetilpentano (33DMP), 2,2,3-trimetilbutano (223TMB) y tolueno (TOL), en orden decreciente de importancia. En otras palabras, estos compuestos  $C_7$  son los más característicos de los petróleos de México.
- Se propone utilizar un diagrama de estrella con estos 5 compuestos a fin de identificar de manera visual y sencilla los perfiles de cada grupo.



- El nuevo diagrama propuesto, claramente muestra diferencias importantes entre las tres familias, por lo que debe considerarse como una herramienta complementaria para el estudio de muestras de petróleo ligero cuando se combina con la metodología  $C_7$  convencional.
- Es importante destacar que entre los 5 compuestos más característicos de las muestras de petróleo mexicanas están 2 que no se utilizan por la metodología  $C_7$  convencional (223TMB y ECP)
- A partir del ACP se obtiene la matriz de coeficientes mediante la cual es posible ubicar cualquier muestra analizada en la gráfica de componentes principales, generando así lo que se conoce como un reconocimiento supervisado de pautas. Si una nueva muestra no se identifica con ningún grupo antes determinado, la información enriquecida puede ser reprocesada para generar nueva información de interés más general hasta contar con criterios válidos a nivel nacional.

**CAPITULO VIII**

**REFERENCIAS**

## CAPITULO VIII REFERENCIAS

1. <http://www.imp.mx> (Julio, 2002).
2. <http://pemex.com> (Julio, 2002).
3. Elsinger R.J. Reservoir geochemistry course. Exxon building, Houston, **1993**.
4. Mango, F. D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review *Org. Geochem.* **1997**, 26, 417-440.
5. Ten Haven H.L., Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 957-976.
6. Keneth, E. P.; Moldowan, M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, **1993**.
7. Talukdar, S.C.; Dow, W.G. Geochemistry of oils provides optimism for deeper exploration in atlantic off Trinidad. *Oil & Gas Journal*, **1990**, Nov. 12, 118-122.
8. Adri, C.T.; Van Duin; Larter, S.R. Unravelling Mango's mysteries: a kinetic scheme describing the diagenetic fate of C<sub>7</sub>-alkanes in petroleum systems. *Org. Geochem.* **1997**, 27, 597-599.
9. Thompson K.F.M. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, **1983**, 47, 303-316.
10. Thompson K.F.M. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. *Marine and Petroleum Geology*, **1988**, 5 August, 237-246.
11. Mango F.D. An invariance in the Isoheptanes of Petroleum. *Science*, **1987**, 237, 514-517.
12. Mango F.D. The origin of light cycloalkanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54, 23-27.
13. Mango F. D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54, 1315-1323.
14. Halpern H. Development and application of light-hydrocarbon-based star diagrams. *AAPG Bulletin*, 1995, 79, No 6, 801-815.
15. Hein, E. W. Petroleum and source rock characterization based on C<sub>7</sub> star plot results: examples from Egypt, *AAPG Bulletin*, **2000**, 84, 1041-1054.
16. Curiale, J.A.; Bromley, B.W. Migration Induced Compositional Changes in Oils and Condensates of a Single Field. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 1097-1113.
17. Henry I. Halpern, "Development and Application of Light-Hydrocarbon-Based Star Diagrams", *AAPG Bull*, **1995**, 79, 801-815.
18. Magnier C.; Trindade L.A.F. Light hydrocarbon analyses in reservoir geochemistry. *Revista Latino Americana de Geochimica Organica*, **1999**, 5, 25-37.
19. Sokolova, I.M.; Berman, S.S.; Abryutina, N.N.; Petrov, Al. A. Chemical types of naphthene condensates, ISSN0016-7029/91/005-0045\$7.50/0, Scripta Technica Inc. 1991\* (\*traducido de *Geokhimiya*, No. 10, 1426-1434, 1990).

20. Kaufman, R.L.; Ahmed, A.S.; Elsingher R.J. Gas Chromatography as a Development and Production Tool for Fingerprinting Oils from Individual Reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico, GCSSEPM Foundation, Ninth Annual Research Conference Proceedings, **1990**, October 1, 263-282.
21. Powell, T.G.; Snowdon, L.R. Geochemistry of Crude Oils and Condensates from the Scotian Basin, Offshore Eastern Canada, *Bull of Can. Petrol. Geol.*, **1979**, 27, 453-466.
22. Snowdon, L.R.; Powell, T.G.), Immature Oil and Condensate-Modification of Hydrocarbon Generation Model for Terrestrial Organic Matter, *AAPG Bull*, **1982**, 66, 775-788.
23. BeMent W. O.; Levey R. A.; Mango F.D. The temperature of oil generation as defined with a C<sub>7</sub> chemistry maturity parameter; (2,4-DMP/2.3-DMP ratio). First Joint AAPG/AMPG Research Conference, "Geological Aspects of Petroleum Systems", Oct. 2-6, **1994**, Mexico City.
24. Tissot, B.P.; Welte D.H. El petróleo, su formación y localización. CONACYT, Mexico, **1982**.
25. Welte, D.H.; Horsfield, B.; Baker, D.R. Eds. Insights from petroleum geochemistry, geology and basin modelling. Springer-Verlat, Germany, **1997**.
26. Durand B. Ed. Kerogen. Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Éditions Technip, Paris, 1980.
27. Blanco M. y Cerda V. Eds. Quimiometria. A.E.S.T. Publicacions de la Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, **1988**, p. 203 (Cap. 5).
28. Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N. and Kaufman L. Chemometrics: A textbook, Amsterdam, **1988**, p. 488 (Cap. 20).
29. Apuntes del Curso de Quimiometria, Universidad de Valladolid, España. **1994-1996** (Caps. 19, 20 y 21).
30. Glenn R. Magelssen and John W. Elling. Chromatography Pattern Recognition of Aroclors Using Iterative Probabilistic Neural Networks. *Journal of Chromatography*, **1997**, 775 A, 231-242.
31. Vitaly Yatsenko. Determining the Characteristics of Water Pollutants by Neural Sensors and Pattern Recognition Methods, *Journal of Chromatography*, **1996**, 772 A, 233-243.
32. Kyoung Rae Kim, Jung Han Kim, Eun-ji Cheong and Chan-min Jeong. Gas Chromatographic Amino Acid Profiling of Wine Samples for Pattern Recognition, *Journal of Chromatography*, **1996**, 772 A, 303-309.
33. Kenneth C. Jost, Jr, Denise F. Dunbar, Suzanne S. Barth, Virginia L. Headley and L. Bruce Elliott. Identification of Mycobacterium tuberculosis and M. avium Complex Directly from Smear-Positive Sputum Specimens and BACTEC 12B Cultures by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection and Computer-Driven Pattern Recognition Models, *Journal of Clinical Microbiology*, **1995**, 33, 5, 1270-1277.
34. Ricker R.D., Sandoval L.A., Justice J.D. and Geiser F.O. Multivariate Visualization in the Size-Exclusion Chromatography and Pattern Recognition of Biological Samples, *Journal of Chromatography*, **1995**, 691 A, 67-79.
35. Suzzane E. Glickman, James O. Kilburn, W. Ray Butler and Scott Ramos. Rapid Identification of Mycolic Acis Patterns of Mycobacteria by High-Performance Liquid Chromatography Using Pattern Recognition Software and a Mycobacterium Library, *Journal of Clinical Microbiology*, **1994**, 32, 3, 740-745.

36. Rachhpal S. Sahota and Stephen L. Morgan. Vector Representation, Feature Selection, and Fingerprinting: An Application of Pattern Recognition to Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Nucleosides, *Anal Chem.*, **1993**, 65, 70-77.
37. Lavine, B.K.; Stine, A.; Mayfield, H.T. Gas Chromatography-Pattern Recognition Techniques in Pollution Monitoring, *Analytica Chimica Acta*, **1993**, 277, 357-367.
38. Schomburg, G. Gas chromatography. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1990**.
39. Annual Book of ASTM Standards ASTM D 5134 - 92, Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphtas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography, **1997**, v. 05.01, 306-315
40. Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 3710-95, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography, **1997**, v. 05.01, p. 1-11
41. The norwegian industry guide to organic geochemical analyses, Third Edition, 1993. 42. Hewlett Packard, Manual de Operaciones del CG HP 5880A con integrador HP85, **1985**.
43. Hewlett Packard, Automated cool on column injection into 320 y 250 m columns: separation of naphta, gasoline, and reformate, Nota de aplicación No 228-168, **1992**.
44. Hewlett Packard, Separating and reporting inert gases and C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>+ hydrocarbons in demethylated liquefied natural gas according to GPA 2186, Nota de aplicación No 228-369, **1996**.
45. Walters, C.C.; Hellyer, C.L. Multi-Dimensional Gas Chromatographic Separation of C<sub>7</sub> Hydrocarbons, *Org. Geochemistry*, **1998**, 29, 1033-1041.
46. Cooles, G.P.; O'Brien, A.P.; Watt, J.J. Quality control procedure for the gas chromatographic determination of light hydrocarbons in petroleum liquid. *Journal of Chromatography*, **1991**, 588, 259-264.
47. Lide, D.R. (Ed.), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 82<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, **2001-2002**.
48. Guzmán, M. A.; Castro, L.; Ramos, J. R.; Valdés, C.; Medrano, L.; Vázquez, E. El origen del petróleo en [as subprovincias mexicanas del Golfo de Mexico. *Bol. AMGP*, **2001**, XLIX, 31-46.

**ANEXOS**

## ANEXO A Símbolos, abreviaturas y glosario de términos comúnmente utilizados en la industria petrolera

ACP	análisis de componentes principales
API	(grados) escala de densidad que maneja como referencia el American Petroleum Institute. Bajos valores de API (<20) se relacionan con crudos pesados, muy densos y viscosos, y viceversa.
ASTM	American standard test method
DB-1	Dimetilpolisiloxano
Cm <sup>2</sup>	centímetros cuadrados
Coc	tipo de inyección en frío en la columna (cool on column)
COL	columna
C <sub>7</sub>	hidrocarburos con 7 átomos de carbono, éstos son: 22DMP 2,2-dimetilpentano 24DMP 2,4-dimetilpentano 223TMB 2,2,3-trimetilbutano 33DMP 3,3-dimetilpentano 2MH 2-metilhexano 23DMP 2,3-dimetilpentano 11DMCP 1,1-dimetilciclopentano 3MH 3-metilhexano c13DMCP <i>cis</i> -1,3-dimetilciclopentano t13DMCP <i>trans</i> - 1,3-dimetilciclopentano 3EP 3-etilpentano t12DMCP <i>trans</i> - 1,2-dimetilciclopentano nC7 n-heptano MCH metilciclohexano c12DMCP <i>cis</i> -1,2-dimetilciclopentano ECP etilciclopentano TOL tolueno
C <sub>15</sub> <sup>+</sup> & <sup>13</sup> C	compuestos del petróleo con más de 15 átomos de carbono valor isotópico de petróleo expresado en por mil
DE	desviación estándar
%DER	porcentaje de la desviación estándar relativa
DET	detector
Dia	diasteranos
Diám. Int.	diámetro interno
Esp. Pel.	espesor de película de fase estacionaria en la columna
Est	esterano
Est. Reg.	esteranos regulares
% Ex	porcentaje de evaporación del compuesto x
Fig.	figura
Fit	fitano
Gr. T	Gradiente de temperatura expresado en °C/min
h	hora
Hop	hopano
Hop 29	hopano con 29 átomos de carbono
Hop 30	hopano con 30 átomos de carbono
HP	Hewlett Packard
HP/AN	nota de aplicación de Hewlett Packard
IFFGE	Institute for Fossil-Fuel Geology and Exploitation, Moscú

IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
Iny.	inyector
ISPGC	Institute of sedimentology, petrography and geology of Canada
Kg	kilogramo
Long	longitud
mg	miligramo
mg HC's/g COT	miligramos de hidrocarburos por gramo de carbono orgánico total
min.	minuto
n.a.	no aplica
n.d.	no determinado
n.r.	no reportado
NPI	Norwegian Petroleum Industry
06*	muestra de petróleo que fue intencionalmente evaporada en el laboratorio. El asterisco se utiliza para diferenciarla de la muestra original 06 sin evaporación.
Parámetros C <sub>7</sub>	relaciones entre los compuestos C <sub>7</sub> . Los más utilizados son: Parafinicidad= $nC_7/MCH$ Aromaticidad= $TOL/nC_7$ N <sub>2</sub> =11 DMCP+13DMCP ( <i>cis+trans</i> ) P <sub>3</sub> =3EP+33DMP+23DMP+24DMP+22DMP P <sub>2</sub> =2MH+3MH P <sub>3</sub> =3EP+33DMP+23DMP+24DMP+22DMP C <sub>1</sub> =22DMP/P <sub>3</sub> C <sub>2</sub> =23DMP/P <sub>3</sub> C <sub>3</sub> =24DMP/P <sub>3</sub> C <sub>4</sub> =33DMP/P <sub>3</sub> C <sub>5</sub> =3EP/P <sub>3</sub> Tr <sub>1</sub> =TOL/11 DMCP Tr <sub>2</sub> =nC <sub>7</sub> /11DMCP Tr <sub>3</sub> =3MH/11DMCP Tr <sub>4</sub> =2MH/11DMCP Tr <sub>5</sub> =P <sub>2</sub> /11DMCP Tr <sub>6</sub> =ECP/11DMCP Tr <sub>7</sub> =t13DMCP/11 DMCP Tr <sub>8</sub> =P <sub>2</sub> /P <sub>3</sub>
Peb	punto de ebullición
Petr. Dest.	destilado de petróleo
PONA	parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos
Pr	pristano
%RoEq	madurez del petróleo equivalente a la escala de reflectancia de vitrinita, calculada por métodos ópticos
%Rc	madurez del petróleo equivalente a la reflectancia de vitrinita calculada a partir de biomarcadores aromáticos
%S	porcentaje de azufre en el petróleo
SAOCO	Saudi Arabia Oil Co.
split	divisor o purga en el inyector del cromatógrafo de gases
t	tiempo
t1	tiempo 1
T	temperatura
T1	temperatura 1
Tric	hopanos triciclicos
µm	micrometro
µL	microlitro
Vol.	Volumen
x	media

**Biodegradación.** Alteración de la materia orgánica o petróleo por la acción de bacterias durante la migración en el reservorio o en localidades más superficiales. La biodegradación es limitada a temperaturas bajas (65-80°C) en profundidades someras y condiciones donde la recirculación de agua fresca con oxígeno disuelto para bacterias aeróbicas. El lavado por agua generalmente acompaña a biodegradación. Los microorganismos generalmente degradan el petróleo atacando primero a los compuestos menos complejos ricos en hidrógeno, por ejemplo n-parafinas e isoparafinas acíclicas preferentemente sobre esteranos y triterpanos.

**Biomarcadores.** Son sinónimos marcadores biológicos y fósiles moleculares para referirse a los compuestos orgánicos complejos constituidos principalmente por carbono e hidrógeno y otros elementos, que están presentes en el petróleo, bitumen, rocas y sedimentos y presentan pocos o ningún cambio en la estructura de las moléculas orgánicas originales en organismos vivos. Estos compuestos son analizados típicamente mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas. Los biomarcadores incluyen compuestos como pristano, fitano, esteranos, triterpanos, porfirinas y otros compuestos.

**Bitumen.** Materia orgánica extraída de las rocas de grano fino utilizando solventes orgánicos comunes como diclorometano. A diferencia del aceite, el bitumen es indígeno de la roca en la cual es encontrado, es decir no es migrado. Algunas veces, si se confunde impregnaciones de petróleo migrado en una roca por bitumen, se ocasionarían errores en la correlación aceite-roca.

**Carbono orgánico total (COT).** Es la cantidad total de carbono orgánico presente en la roca, expresada como peso porcentual con respecto a la roca, excluyendo el carbono de carbonatos, que permite clasificar las rocas en pobres (COT<0.5%), regulares (0.5-1%), buenas (1-2%), muy buenas (>2%).

**Condensado.** Es un aceite muy ligero con una gravedad API mayor de 45°. El término es utilizado para indicar petróleo que es gaseoso en condiciones de yacimiento pero que es un líquido a condiciones superficiales de presión y temperatura.

**Contenido de azufre.** Es un parámetro global de caracterización y correlación de crudos; crudos con alto contenido de azufre orgánico se derivan de kerógenos ricos en azufre y viceversa. El contenido de azufre va en relación a la gravedad API, así crudos con valores bajos de API tienen altos contenidos de azufre y viceversa. La biodegradación de los crudos puede ocasionar incremento en el contenido de azufre debido a la remoción de los hidrocarburos saturados.

**Correlación.** La correlación genética de petróleos se basa en el principio de que la composición de los componentes orgánicos de la roca generadora se transmiten al aceite generado por ella; esta similitud a través de la herencia puede darse a nivel de parámetros globales como valores isotópicos de carbono, contenido de azufre, gravedad API, etc. o bien a nivel de compuestos individuales como pristano, fitano, etc. Sin embargo, una correlación positiva no es necesariamente prueba de que las muestras están relacionadas, la correlación se vuelve más fuerte cuando se utiliza un mayor número de parámetros.

**Cromatografía de Gases.** Es una técnica analítica diseñada para separar compuestos donde una fase móvil pasa a través de una columna conteniendo una fase estacionaria (un líquido de alto peso molecular) revistiendo la pared de la columna. Cuando el petróleo en solución se introduce en el cromatógrafo de gases junto con la fase móvil, los componentes individuales del petróleo se mueven a través de la columna a diferentes velocidades distribuyéndose entre la fase estacionaria y la móvil de tal manera que los compuestos que tengan menor afinidad por la fase estacionaria serán los primeros en atravesar la columna y viceversa. Los compuestos así separados son medidos por un detector cuando eluyen de la columna. La gráfica obtenida se denomina cromatograma de gases.

**Fraccionamiento evaporativo.** Es un término que describe varios tipos de fenómenos que involucran alteración secundaria del petróleo en el reservorio. Primeramente, el aceite crudo es parcialmente vaporizado en el reservorio, a continuación este gas transporta cantidades substanciales de crudo en solución a través de fallas hasta formar una acumulación independiente de gas-condensado y finalmente el aceite residual formado de esta manera tiene evidencias internas de fraccionamiento consistente en la pérdida de la porción ligera de hidrocarburos y un incremento relativo del contenido de compuestos aromáticos y nafténicos ligeros con respecto a las parafinas.

**índice de hidrógeno (IH).** Es un parámetro definido como  $(S_2/COT) \cdot 100$  expresado como mg de hidrocarburo/gramo de COT.  $S_2$  representa un parámetro de pirólisis que se relaciona con los compuestos orgánicos generados en el cracking del kerógeno.

**Isótopos estables de carbono.** Isótopos no radiactivos de carbono, cantidad relativa de  $^{13}\text{C}$  versus  $^{12}\text{C}$  en la materia orgánica, generalmente es utilizado para establecer correlación entre aceites y aceite-roca generadora.

**Kerógeno.** Materia orgánica compuesta de macerales, insoluble en solventes orgánicos comunes como el diclorometano. El kerógeno se origina a partir de plantas, animales y bacterias que se encuentran preservadas en la roca sedimentaria. El kerógeno puede ser aislado de la roca generadora, como producto residual, si primeramente se extrae el bitumen con solventes orgánicos comunes como diclorometano y a continuación se destruye la matriz mineral con ácidos clorhídrico y fluorhídrico. Se clasifica en 4 tipos:

**Kerógeno tipo I,** materia orgánica altamente precursora de aceite crudo, los valores de índice de hidrógeno (HI) obtenidos por pirólisis rock eval son alrededor de 600 mg HC's/g COT cuando es térmicamente inmaduro. Contiene principalmente materia orgánica derivada de algas y bacterias dominada por macerales liptiníticos típicamente encontrados en ambientes lacustres.

**Kerógeno tipo II,** materia orgánica precursora de aceite crudo, los valores de índice de hidrógeno (HI) obtenidos por pirólisis rock eval varían entre 300-600 mg HC's/g COT cuando es térmicamente inmaduro. Contiene materia orgánica derivada de algas y bacterias dominada por macerales liptiníticos así como exinita y esporinita; típicamente encontrados en ambientes marinos.

**Kerógeno tipo III,** materia orgánica predominantemente precursora de gas, los valores de índice de hidrógeno (HI) obtenidos por pirólisis rock eval de 50-200 mg HC's/g COT cuando es térmicamente inmaduro. Contiene principalmente materia orgánica derivada de plantas superiores dominada por macerales de la vitrinita típicamente encontrados en ambientes marinos parálidos.

**Kerógeno tipo IV,** materia orgánica inerte, los valores de índice de hidrógeno (HI) obtenidos por pirólisis rock eval son menores de 50 mg HC's/g COT en rocas térmicamente inmaduras. Contiene principalmente materia orgánica que ha sido reciclada u oxidada fuertemente durante su depositación.

**Lavado por agua.** Es un proceso donde el agua de formación o el agua meteórica remueve los hidrocarburos ligeros, aromáticos y otros compuestos solubles del petróleo en el reservorio o durante la migración. La biodegradación generalmente acompaña el lavado por agua del petróleo porque las bacterias pueden introducirse desde el agua.

**Maceral.** Materia orgánica particulada que conforma el kerógeno. Es observable y reconocible microscópicamente y presenta diferentes propiedades que cambian con la madurez térmica. Los tres grupos principales de macerales incluyen la liptinita (algas, resinas y esporas precursoras de petróleo), vitrinita (material leñoso precursor de gas) e inertinita (materia orgánica extremadamente oxidada, es inerte)

**Madurez.** El grado de calor convierte materia orgánica sedimentada a petróleo y finalmente en gas y grafito. Las escalas geoquímicas diferentes incluyen reflectancia de la vitrinita, pirólisis  $T_{\text{máx}}$ , y varios parámetros de biomarcadores y son utilizadas para determinar el grado de madurez térmica alcanzada por la materia orgánica.

**Mezcla de hidrocarburos.** Es un proceso en el que un mismo reservorio es alimentado por dos (o más) fuentes de generación de petróleo o bien un reservorio con aceite crudo pesado o biodegradado de cargas antiguas y que posteriormente acumula hidrocarburos más ligeros de cargas más recientes. Cuando este proceso se presenta se pueden observar cromatogramas de gases con perfiles algo extraños con la presencia de hidrocarburos ligeros (C1-C10) combinados con picos correspondientes a hidrocarburos de altos pesos moleculares que muestran hidrocarburos de bajo peso molecular disminuidos.

**Migración.** Movimiento de los hidrocarburos a través de las fallas, disconformidades o rocas permeables (rocas conducto) después de la expulsión de la roca activa. A diferencia de la migración primaria (expulsión de los hidrocarburos de la roca madre), este movimiento involucra grandes distancias desde decenas de metros hasta cientos de kilómetros.

**Petróleo.** El petróleo es una mezcla compleja en la que coexisten en fases sólida, líquida y gaseosa, diversos hidrocarburos y otros compuestos orgánicos constituidos además con pequeñas proporciones de heterocompuestos como nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. En el lenguaje geoquímico se utilizan como sinónimos del término petróleo: aceite crudo, hidrocarburos, aceite o simplemente crudo.

**Pirólisis.** Es un método analítico utilizado para evaluación del potencial generador de petróleo en las rocas en el que se genera un rompimiento masivo de la materia orgánica aplicando calentamiento programado (desde 50 a 650°C) en ausencia de oxígeno.

**Reflectancia de vitrinita.** Parámetro para determinar madurez del kerógeno y esto se relaciona con la generación de petróleo. El valor representa el porcentaje de luz incidente (546 nm) reflejada por la roca (fitoclasto) determinado por medio de microscopio. De manera general valores de  $R_o \approx 0.6\%$  marcan el inicio de la generación de petróleo y valores de  $R_o \approx 1.3$  marcan el final de generación de petróleo, aunque estos valores de inicio y término pueden ser diferentes dependiendo del tipo de materia orgánica.

**T<sub>máx</sub>.** Parámetro de madurez térmica. Es un valor de temperatura obtenido durante la máxima generación de producto pirolizado a partir del kerógeno y se determina en un evaluador de roca (Rock Eval). El inicio y final de generación de petróleo corresponde a valores de T<sub>máx</sub> de 435 y 470 °C, respectivamente, aunque estos valores pueden variar en función del tipo de materia orgánica y de la matriz mineral.

## ANEXO B Listado de figuras

Figura 1.1	Posibilidad de hallazgo de petróleo ligero a profundidades más someras a partir de la evidencia de fraccionamiento evaporativo del crudo a 4000 metros (izq.). Posibilidad de hallazgo de petróleo a mayores profundidades a partir de la evidencia de fraccionamiento del petróleo ligero encontrado a 2000 metros (der.)	3
Figura 11.1	Esquema de formación del petróleo	8
Figura 11.2	Modelo del kerógeno propuesto por Durand y Vanderbroucke	8
Figura 11.3	Cromatograma de gases de una muestra de petróleo de 35°API con cantidades importantes de hidrocarburos ligeros.	10
Figura 11.4	Comparación de cromatogramas de gases C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> : arriba) obtenido artificialmente a partir del calentamiento a 390 °C por 3 h de una mezcla de n-pentadecano+pristano+colestano, y abajo) el que se obtiene directamente del análisis de una muestra de petróleo.	11
Figura 11.5	Mecanismo general de formación de hidrocarburos ligeros a partir del kerógeno. M* es un metal de transición que se encuentra en los sedimentos orgánicos. Ej. Ti, V, Ni, Cr, Mn, Fe, Co, etc., que puede estar en forma de óxidos o en compuestos de coordinación.	12
Figura 11.6	Esquema de reacción para la formación de 2-metilhexano, 3-metilhexano y heptano a partir de isómeros de hepteno.	13
Figura 11.7	Representación esquemática del modelo cinético de los compuestos C <sub>7</sub> propuesto por Mango Gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson.	13
Figura 11.8	Gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson	15
Figura 11.9	Gráfico de invarianza de Mango para aceites de la Cuenca Sabine	16
Figura 11.10	Gráfico de origen P3 contra (P2+N2) de Mango	17
Figura 11.11	Gráfico de origen P2 contra N2/P3, de Mango	17
Figura 11.12	de estrella de Halpern para determinar transformación de petróleos.	18
Figura 11.13	Diagrama de estrella de Halpern para determinar correlación entre petróleos	19
Figura 11.14	Representación esquemática del fundamento del ACP y ecuación que relaciona los parámetros	22
Figura 11.15	Interpretación geométrica del ACID, a) variables iniciales, y b) nuevas variables.	23
Figura 11.16	Primer componente principal	23
Figura 111.1	Cromatograma de gases proporcionado por el Norwegian Petroleum Industry, correspondiente a los hidrocarburos ligeros de una muestra de petróleo total (a) y el obtenido en el IMP bajo similares condiciones analíticas (b). La columna que se utilizó en el IMP es de las mismas características, excepto que el espesor de película es 0.25 µm.	36
Figura 111.2	Cromatogramas de gases obtenidos utilizando el sistema criogénico a diferentes gradientes de temperatura.	37
Figura 111.3	Cromatogramas de gases, a) proporcionado por Hewlett Packard correspondiente a los hidrocarburos ligeros de una muestra de condensado y b) el obtenido en el IMP bajo similares condiciones con una muestra de petróleo ligero mexicano.	39
Figura 111.4	Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar diferentes relaciones de split en el puerto de inyección y diferentes volúmenes de la muestra	40
Figura 111.5	Cromatogramas de gases utilizando diferentes flujos del gas de arrastre	41

Figura 111.6	Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar menores temperaturas iniciales.	42
Figura 111.7	Cromatogramas de gases obtenidos al utilizar mayores temperaturas iniciales.	43
Figura 111.8	Cromatogramas de gases obtenidos variando la relación de split. La columna es más larga y con mayor espesor de película.	44
Figura 111.9	Cromatograma de gases obtenido con una columna PONA de 50 m largo, 0.2 mm diámetro interno y 0.5 $\mu\text{m}$ espesor de película.	45
Figura 111.10	Cromatogramas de gases obtenidos con las menores condiciones encontradas que muestran la importancia del use del adaptador nanolítico.	46
Figura IV. 1	Cromatogramas de gases obtenidos a 0, 5, 10, 15 y 20 horas en el seguimiento del proceso de evaporación de dos muestras de petróleo a 20 °C.	55
Figura IV.2	Porcentaje de evaporación de los compuestos $\text{C}_7$ a 5, 10, 15 y 20 horas para dos muestras de petróleo, (a) 38°API, y (b) 54°API.	57
Figura IV.3	Gráfico de parafinicidad contra aromaticidad de Thompson.	60
Figura IV.4	Gráfico de P3 contra P2+N2 de Mango para los 9 aceites crudos originales, incluyendo la muestra 06* evaporada intencionalmente por varias horas.	61
Figura IV.5	Gráficos de Mango para la serie original de 9 aceites crudos y la muestra evaporada intencionalmente. a) específico de origen, P2 contra. N2/P3, y b) invariante, 2MH+2,3DMP contra. 3MH+2,4DMP.	62
Figura IV.6	Diagramas de estrella para determinar correlación y transformación de petróleos con base en compuestos $\text{C}_7$ de Halpern. a) Diagrama de estrella para correlación de las muestras de aceite 01-09 incluyendo la muestra 06* que fue evaporada intencionalmente en el laboratorio a 5, 10, 15 y 20 horas. b) Comportamiento de las mismas muestras en un diagrama de estrella para transformación.	65
Figura IV.7	Análisis de componentes principales obtenidos a partir de los datos en la Tabla IV.3 para las muestras de petróleo 01-09: (a) valores (b) cargas. Los dos principales componentes explican 92.6% del total de la varianza acumulada de los datos.	66
Figura V.1	Cromatogramas de gases de los hidrocarburos $\text{C}_7$ de muestras de petróleo típicas de tres zonas productoras en México.	72
Figura V.2	Gráfica de Thompson (parafinicidad contra aromaticidad) para los 73 aceites mexicanos estudiados	73
Figura V.3	Gráficas invariantes de Mango para la clasificación y establecimiento de series homólogas as de aceites. (a) media=1.0596, desviación estándar=0.0352, $r^2=0.9998$ . (b) $r^2=0.9981$ .	76
Figura V.4	Diagramas de estrella de compuestos $\text{C}_7$ propuestos por Halpern para el establecimiento de correlación (a) y para la determinación de posible transformación por biodegradación de los crudos (b).	78
Figura VII.1	Análisis de componentes principales obtenido a partir de los datos normalizados de las tablas V.1 y V.2, para las 43 muestras de petróleo. a)gráfica de factores o componentes; b) gráfica de cargas.	82
Figura VI.2	Diagrama de estrella propuesto con los parámetros más característicos en muestras de petróleos de México, identificados a partir del método de análisis de componentes principales.	84

## ANEXO C Listado de tablas

Tabla 11.1	Matriz Y de p variables cromatográficas originales para n objetos.
Tabla 11.2	Matriz autoescalada Y* de p datos cromatográficos para n objetos.
Tabla 11.3	Matriz hipotética de 2 variables para 4 objetos.
Tabla 111.1	Métodos cromatográficos reportados para el análisis de los compuestos C <sub>7</sub> en el petróleo.
Tabla 111.2	Relación de compuestos C <sub>7</sub> presentes en el petróleo.
Tabla 111.3	Factores a considerar, mejor resultado esperado y referencias.
Tabla 111.4	Parámetros fijos durante el desarrollo del método cromatográfico, condición y justificación.
Tabla 111.5	Parámetros variables en el desarrollo del método cromatográfico.
Tabla 111.6	Condiciones analíticas modificadas durante el desarrollo del método cromatográfico.
Tabla 111.7	Repetibilidad del método cromatográfico desarrollado en función de los porcentajes en peso de los compuestos C <sub>7</sub> de una mezcla comercial de hidrocarburos.
Tabla 111.8	Reproducibilidad del método cromatográfico desarrollado en función de los porcentajes en peso de los compuestos C <sub>7</sub> de una mezcla comercial de hidrocarburos. Los análisis 1 a 6 se realizaron el día 1 y los análisis 7 al 12 se realizaron el día 2. La muestra se mantuvo a 4 °C entre análisis.
Tabla IV. 1	Puntos de ebullición [34] y porcentajes de evaporación de los compuestos C <sub>7</sub> obtenidos durante el seguimiento del proceso a 5, 10, 15 y 20 horas en dos muestras de petróleo.
Tabla IV.2	Parámetros globales y moleculares de 9 muestras de petróleo colectados en la zona sureste de México.
Tabla IV.3	Porcentajes en peso de los compuestos C <sub>7</sub> de las 9 muestras de petróleo colectados en la zona sureste de México, incluyendo la muestra 06* intencionalmente evaporada.
Tabla IV.4	Parámetros C1 a C5 y TO a Tr8 de Halpern [14] calculados para las 9 muestras de petróleo incluyendo la muestra 06* evaporada intencionalmente por 5, 10, 15 y 20 horas.
Tabla V.1	Porcentajes en peso de los compuestos C <sub>7</sub> en muestras de petróleo de Chiapas-Tabasco (CH-T) y Sonda de Campeche (SC), México.
Tabla V.2	Porcentajes en peso de los compuestos C <sub>7</sub> en muestras de petróleo de Veracruz (V), México.