

## **Determinación de la longitud de cadenas promedio en crudos venezolanos usando un sistema calibrado a través de IRTF-ATR**

K. Quintero<sup>1</sup>, L. De Lima<sup>2</sup>, L. López<sup>1</sup>, M.A. Ranaudo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencias de la Tierra. <sup>2</sup>Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Copyright 2012, ALAGO.

This paper was selected for presentation by an ALAGO Technical Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s).

### **Resumen**

La estructura y composición química del crudo es muy difícil de caracterizar debido a la gran cantidad de hidrocarburos y compuestos orgánicos poliaromáticos y heteroatómicos que lo constituyen, además de las variaciones en la composición que le confieren variables como el origen y la madurez de la materia orgánica, o la alteración del crudo en el yacimiento. La espectroscopia infrarroja ha sido recientemente utilizada para predecir la composición química de mezclas complejas como el crudo y se ha demostrado que la técnica permite obtener información correlacionable con otras técnicas de análisis rutinarias. El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología para la determinación de la longitud de cadena promedio en crudos.

Se obtuvieron espectros para *n*-alcanos de C<sub>5</sub> a C<sub>44</sub> y basados en ellos se encontraron relaciones lineales entre el índice de cadenas largas y el número de átomos de carbono de las cadenas, y entre la relación de intensidades teórica y experimental de las bandas de vibración asimétrica de metilos y metilenos. Dichas relaciones fueron utilizadas como método de calibración para predecir la longitud de cadenas promedio y la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> en diez muestras de crudos venezolanos con gravedades API entre 8 y 42.

Los resultados sugieren que a medida que aumenta la gravedad API en los crudos, la longitud de cadenas promedio también aumenta (de 2 átomos de carbono en crudos extra pesados hasta 23 átomos de carbono en crudos condensados), indicando que composicionalmente los crudos condensados poseen cadenas lineales y ramificadas mucho más largas que el resto de los crudos. Por su parte, se encontró que la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> no cambia significativamente con la gravedad API. Este comportamiento sugiere un aumento en el número de grupos metilos (ramificaciones) con el aumento de la gravedad API.

A partir de la metodología implementada se obtuvo una relación lineal entre las señales del espectro asociadas a las vibraciones (flexión y tensión) de los enlaces C-H con el número de carbonos y con la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>, y además se encontró una relación de proporcionalidad entre la longitud de cadena promedio y la gravedad API.

### **Abstract**

The structure and chemical composition of oil are very difficult to characterize because of the large number of hydrocarbons and polyaromatic – heteroatomic organic compounds which constitute it, in addition to compositional variations given to it by variables such as organic matter source and thermal maturity, or alteration degree reached in the reservoir. Infrared spectroscopy has recently been used to predict chemical composition of complex mixtures such as oil and it has been demonstrated that the technique provides information which can be correlated with other techniques for routine analysis. The aim of this work is to develop a methodology for determining the average chain lengths in oils.

Spectra for C<sub>5</sub> to C<sub>44</sub>*n*-alkanes were generated and different linear relationships were obtained between long chain index and the number of carbon atoms per chain and also for the intensity ratio between theoretical and experimental asymmetric vibration bands for methyl and methylene. These relationships were used as calibration method for predicting the average chain length and the relationship CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> in ten samples of Venezuelan oils with API gravities between 8 and 42.

The results suggest that as the API gravity increases, the average chain length increases as well (from 2 carbon atoms in extra heavy oils to 23 carbon atoms in condensate oils), indicating that compositionally, condensate oils have straight and branched chains much longer than the other oils. Meanwhile, it was found that the relationship CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> does not change significantly with the API gravity. This behavior suggests an increase in the number of methyl groups (branches) with an increase in API gravity.

With the methodology used a linear relationship between the signals of the spectrum associated with the vibration (bending and stretching) of the CH bonds and the carbon number and the CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> relationship was obtained, and also a relationship of proportionality between the average chain length and the API gravity was found.

## Introducción

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos en distintos estados de agregación (gas, líquido, semisólido y sólido), presentes dentro de una roca sedimentaria (Riazi, 2005). Específicamente la fracción líquida del petróleo corresponde al crudo, y se define como una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos junto con compuestos orgánicos poliaromáticos y heteroatómicos de estructura compleja y alta masa molecular, denominados resinas y asfaltenos (Tissot y Welte, 1984)

La caracterización composicional y estructural del crudo es compleja, debido principalmente a la gran variedad de hidrocarburos y compuestos orgánicos poliaromáticos y heteroatómicos que lo constituyen, además de las variaciones que le confieren variables como el origen y la madurez de la materia orgánica, o el grado de alteración que pueda alcanzar un crudo en el yacimiento.

La técnica de espectroscopia infrarrojo con transformadas de Fourier (IRTF) ha permitido distinguir la composición química de mezclas complejas como el crudo, en ese aspecto Lamontagne et al. (2001) utilizan diversos índices basados en la integración de bandas IRTF que permiten cuantificar compuestos alifáticos, aromáticos, grupos funcionales y grado de condensación de estructuras poliaromáticas. Posteriormente Permanyer et al. (2002), Permanyer et al. (2005a, b y c) y Permanyer et al. (2007) han utilizado los índices de IRTF para determinar compartimentalización y conectividad vertical en yacimientos, demostrando que estos índices permiten obtener información que puede ser correlacionada con técnicas de análisis rutinarias como la cromatografía de gases o la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, y que inclusive en algunos casos permite refinar las interpretaciones obtenidas por esas técnicas.

Algunos de los índices utilizados son el índice de cadenas largas (Lamontagne et al., 2001) y la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  (Liang et al., 2000), siendo “ $n$ ” referido a cadenas lineales y “ $m$ ” a terminaciones metilo. Ambos parámetros permiten estimar cuan largas son las cadenas que conforman el total de los grupos alifáticos del crudo; específicamente el índice de longitud de cadenas relaciona la señal de  $724\text{ cm}^{-1}$  correspondiente con la flexión asimétrica en el plano de los grupos metileno cuando todos se encuentran oscilando en fase, con las señales de vibraciones de flexión asimétrica en el plano del enlace C-H de los grupos metilo ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ) y las vibraciones correspondientes a flexión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H metilo y metileno ( $1460$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ ). Mientras que la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  depende de las vibraciones de alargamiento asimétrico del enlace C-H metileno y metilo ( $2930$  y  $2962\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo al tratarse de una mezcla compleja resulta difícil imaginar que el resultado obtenido a partir de ambos parámetros pueda reflejar

una longitud de cadena determinada si esta no es calibrada a partir de sistemas más sencillos como  $n$ -alcanos puros.

Es por ello que el objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología para la determinación de la longitud de cadena promedio en crudos usando un sistema calibrado a través de los espectros IRTF-ATR de  $n$ -alcanos entre  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{44}$ .

## Metodología experimental

Para realizar la calibración se analizaron los espectros obtenidos a partir de  $n$ -alcanos de 5, 8, 9, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono, a través de IRFT, usando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR).

Los espectros IRTF-ATR de los  $n$ -alcanos fueron adquiridos por duplicado en un equipo infrarrojo marca Varian Modelo 640 operado en modo de transformadas de Fourier, agregando una gota de  $n$ -alcanos en el accesorio de un solo punto marca Pike Technologies MIRacle TM, y realizando barridos dentro del intervalo espectral de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y escala de absorbancia en el eje de las ordenadas. Cada espectro fue corregido haciendo uso del algoritmo de corrección ATR para el software Resolution Pro TM, mientras que el procesamiento y la obtención de los espectros promedio para cada  $n$ -alcano, junto con las áreas de banda fueron calculados usando el software Omnic.

Se determinaron las áreas de las bandas centradas a  $724$ ,  $1375$ ,  $1460$ ,  $1600$ ,  $2930$  y  $2962\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la absorción de energía infrarroja de enlaces C-H en grupos metileno y metilo (Silverstein et al, 2005), posteriormente se calcularon el índice de cadenas largas y la relación de intensidades teórica y experimental de las bandas de vibración asimétrica de metilos y metilenos.

La figura 1 muestra los intervalos de integración utilizados para calcular los índices IRTF-ATR, en el mismo se observa que cada área fue medida de valle a valle.

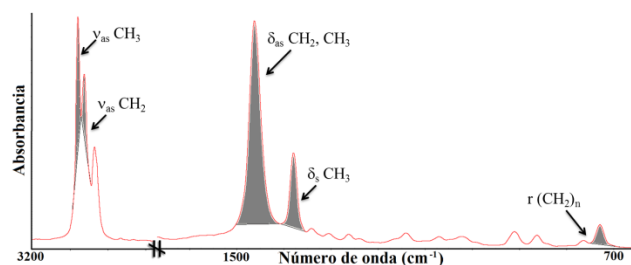


Figura 1. Áreas bajo las bandas de IRTF-ATR medidas para el espectro promedio del  $n$ -alcano  $\text{C}_5$ .

Las relaciones calculadas fueron utilizadas como método de calibración para predecir la longitud de cadenas promedio y la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  en diez muestras de crudos venezolanos con entre 8 y 42 grados API.

## Resultados y Discusiones

**Generación del sistema calibrado a través de IRTF-ATR.** La tabla 1 muestra los resultados para el índice de cadenas largas y la relación metileno/metilo medida ( $nCH_2/mCH_3m$ ) obtenidos a partir del cálculo de áreas bajo las bandas de espectros IRTF-ATR de  $n$ -alcanos puros, asimismo también se presenta la relación metileno/metilo real ( $nCH_2/mCH_3r$ ) obtenida de acuerdo al número de átomos de carbono de cada  $n$ -alcano tratado. De la misma se desprende la existencia de una relación de proporcionalidad entre el número de átomos de carbono y las señales del espectro asociadas a las vibraciones (flexión y tensión) de los enlaces C-H, representadas a través de las relaciones calculadas, demostrando que las señales del espectro IRTF-ATR son sensibles al incremento paulatino de grupos metilenos en la secuencia analizada.

Tabla 1  
Índices de cadenas largas y relaciones metilo/metileno medida y real a partir de espectros IRTF-ATR de  $n$ -alcanos.

n°C	Cadenas largas	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> m	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> r
5	5,177	0,501	1,5
8	6,013	2,411	3,0
9	6,063	3,026	3,5
10	7,105	3,900	4,0
12	7,483	5,652	5,0
14	7,958	8,231	6,0
16	9,035	10,751	7,0

A partir de los datos obtenidos, se realizaron curvas de calibración entre el índice de cadenas largas y el número de átomos de carbono de las cadenas (figura 2), y entre la relación de intensidades teórica y experimental de las bandas de vibración asimétrica de metilenos y metilos (figura 3), encontrándose para ambos casos relaciones lineales con coeficientes de correlación superiores a 0,97 y expresadas matemáticamente a través de ecuaciones de la recta obtenida (ecuaciones 1 y 2 respectivamente).

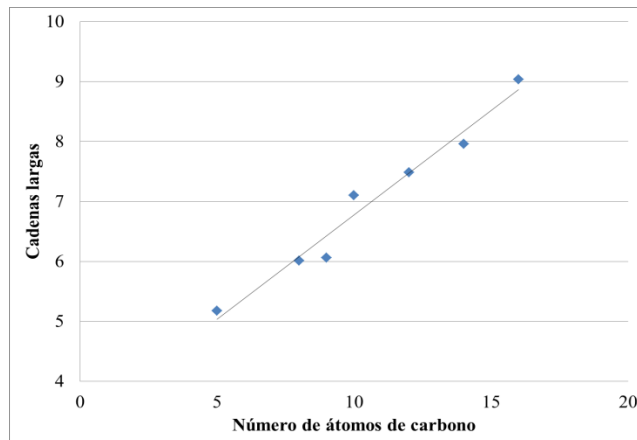


Figura 2.- Curva de calibración entre el número de átomos de carbono vs. el índice de cadenas largas.

$$\text{Cadenas largas} = 0,3479 (\text{N}^\circ \text{ de átomos de carbono}) + 3,2981 \quad (\text{Eq. A-1})$$

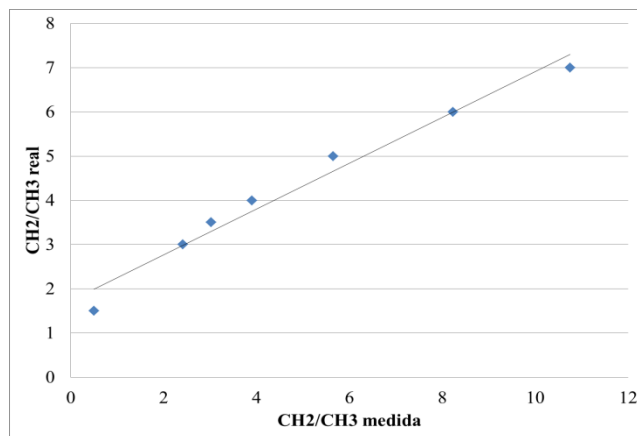


Figura 3.- Curva de calibración entre las relaciones CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> medida y real.

$$(\text{CH}_2/\text{CH}_3r) = 0,518(\text{CH}_2/\text{CH}_3m) + 1,7347 \dots \dots \dots (\text{Eq. A-2})$$

**Determinación de la longitud de cadenas promedio en crudos venezolanos.** Las ecuaciones obtenidas a partir de las correlaciones, fueron utilizadas como método de calibración para predecir el largo o longitud de cadenas promedio y la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> en diez muestras de crudos venezolanos con grados API entre 8 y 42.

La tabla 2 presenta la ubicación y gravedad API de las muestras de crudo analizadas, y los resultados obtenidos para el índice de cadenas largas y la relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> a partir del sistema calibrado se muestran en la tabla 3.

Tabla 2  
Origen y gravedad API de los crudos venezolanos

Crudo	Nombre	Ubicación	Campo	°API
1	PAT-9	Cuenca Oriental –	Furrial	42
2	SAL-8	sub cuenca de	Pato	41
3	FED-1	Maturín, estado Monagas	Santa Bárbara	21
4	GAB-1	Cuenca Barinas – Apure, estado Apure	Guafita	32
5	GAB-2			
6	GAB-3			
7	GAB-4			
8	GAB-5			
9	VIC-1	Faja Petrolífera del Orinoco, bloque	Junín	9,0
10	VOB-2	Junín, estados Guárico y Anzoátegui.		8,4

Tabla 3  
Características composicionales para crudos venezolanos a partir del sistema calibrado con n-alcános

Clasificación API	Muestra	Longitud de cadenas promedio	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> estimada
Condensado	PAT-9	23	6
	SAL-8	17	3
Liviano	GAB-1	11	9
	GAB-2	21	8
	GAB-3	11	10
	GAB-4	9	9
	GAB-5	9	7
Pesado	FED-1	8	5
Extra pesado	VIC-1	2	6
	VOB-2	2	7

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación 1, para calcular la longitud de cadenas promedio en los crudos, sugieren que desde el punto de vista composicional, a medida que aumenta la gravedad API, la longitud de cadenas promedio también lo hace (de 2 átomos de carbono en crudos extra pesados hasta 23 átomos de carbono en crudos condensados), indicando que los crudos condensados poseen cadenas lineales y ramificadas mucho más largas que el resto de los crudos.

Por su parte, a partir de la ecuación 2, para calcular la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$  de las cadenas alifáticas en crudos, se encontró que dicha relación no cambia significativamente con la gravedad API. Este comportamiento sugiere que a medida que la gravedad API aumenta, las cadenas alifáticas no solo se hacen más largas sino que también se vuelven más ramificadas, generando un incremento dispar de ambos componentes de la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ .

## Conclusiones

A partir de la generación de un sistema calibrado utilizando espectros de IRTF-ATR de *n*-alcános con 5, 8, 9, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono, se obtuvo una relación lineal entre las señales del espectro asociadas a las vibraciones (flexión y tensión) de los enlaces C-H con el número de carbonos y con la relación  $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ . Además se encontró una relación de proporcionalidad entre la longitud de cadena promedio y la gravedad API para diez muestras de crudos venezolanos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado a través de los proyectos CDCH-UCV PG-03-6518-2006 y PI-03-7500-2009/1 y el proyecto PEI-2011001346

## Referencias

- Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J., 2001. "Comparison by Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens". *Fuel***80**, 483 – 488.
- Permanyer, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., Kister, J., 2002. "FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results". *Fuel***81**, 861-866.
- Permanyer, A., Douifi, L., Dupuy, N., Lahcini, A., Kister, J., 2005a. "FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to Western Mediterranean oils". *Fuel***84**, 159-168.
- Permanyer, A., Navarro, J., Abbas, O., Rébufa, C., Kister, J., 2005b. "Berkine Basin oils, Algeria – Geochemical correlation by GC and spectroscopy FTIR and SUVF". *2nd North African/Mediterranean Petroleum & Geoscience Conference & Exhibition*.
- Permanyer, A., Azevedo, D., Rébufa, C., Kister, J., Goncalves, F., 2005c. "Characterization of Brazilian oils by FTIR and SUVF spectroscopy. A comparison with GC/MS". *Geogaceta***38**, 139 – 141.
- Permanyer, A., Rébufa, C., Kister, J., 2007. "Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy". *Journal of Petroleum Science and Engineering***58**, 464-471.
- Riazi, M., 2005. "Characterization and Properties of Petroleum Fractions". First Edition, American Society for Testing and Materials manual series: **MNL50**, 407 pp.
- Tissot, B.P., Welte, D. H., 1984. "Petroleum Formation and Occurrence". Second Edition. Springer- Verlag, Berlin, 699 pp.
- Liang, W.A., Que, G., Chen, Y., Liu, C., 2000. "Asphaltene and asphalt". Capítulo 10 en: Yen, T.T., Chilingarian, G.V (editores), "Chemical Composition and Characteristics of Residues of Chinese Crude Oils", *Development in Petroleum Science*, **40B** (2), 287 pp.

Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., 2005. "*Spectrometric identification of organic compounds*". Seventh Edition, Jons Wiley & Sons, Inc, 499 pp.