

# **Universidad Rey Juan Carlos**

***Escuela Superior de Ciencias Experimentales y  
Tecnología***



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2010/2011**

**Trabajo de Fin de Carrera**

**DETERMINACIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE  
PARAFINAS DE CRUDOS DE PETRÓLEO MEDIANTE  
PRECIPITACIÓN FRACCIONADA POR TRANSFORMADA  
DE FOURIER (FTIR)**

**Autor: Iria Bouzas González**

**Directores: Juan José Espada Sanjurjo**

**Carmen Martos Sánchez**



# Índice

<b>1 RESUMEN</b> .....	6
<b>2 INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>2.1 EL CRUDO DE PETRÓLEO</b> .....	8
<b>2.1.1 Origen y Formación</b> .....	8
<b>2.1.2 Composición</b> .....	9
<b>2.2 ASEGURAMIENTO DE FLUJO</b> .....	11
<b>2.3 ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS</b> .....	12
<b>2.3.1 Variables fundamentales en el proceso de deposición de parafinas</b> .....	13
<b>2.3.2 Métodos de predicción</b> .....	15
<b>2.3.3 Métodos indirectos</b> .....	18
<b>2.3.4 Métodos de prevención</b> .....	20
<b>2.3.5 Métodos de eliminación</b> .....	21
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	23
<b>4 METODOLOGÍA</b> .....	26
<b>4.1 Instalación experimental</b> .....	26
<b>4.2 Determinación de resultados</b> .....	28
<b>5 RESULTADOS</b> .....	31
<b>5.1 DETERMINACIÓN DE LA WAT</b> .....	31
<b>5.1.1 Determinación de la WAT mediante FTIR</b> .....	31
<b>5.1.2 Determinación de la WAT mediante DSC</b> .....	38

<b>5.2 DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE PRECIPITACIÓN .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.1 Determinación de la curva de precipitación mediante FTIR.....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.2 Determinación de la curva de precipitación mediante DSC.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2.3 Análisis comparativo de resultados.....</b>	<b>48</b>
<b>6 CONCLUSIONES .....</b>	<b>53</b>
<b>6.1 Recomendaciones futuras .....</b>	<b>53</b>
<b>7 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>55</b>

## 1. RESUMEN

---

## 1. RESUMEN

Uno de los principales temas de preocupación en la Industria del Petróleo es el Aseguramiento de Flujo. Los cambios en las condiciones de presión y temperatura a las que el crudo es sometido durante su extracción en los yacimientos provocan serios problemas en etapas posteriores, como el transporte, producción y refino. Estas complicaciones surgen por la deposición de compuestos orgánicos (parafinas y asfaltenos en su mayoría), que provocan taponamientos en tuberías y oleoductos, pérdidas de capacidad en tanques, caídas de presión adicional, mayores costes de bombeo y dificultades operacionales en general, pudiendo incluso parar la producción.

El objetivo que persiguen los estudios de aseguramiento de flujo consiste en predecir problemas potenciales de bloqueo de tuberías por la precipitación de agentes obstruores, tales como parafinas o ceras, para así garantizar el flujo en los entornos más exigentes.

El presente proyecto está centrado en la determinación de los datos esenciales para predecir el comportamiento de un crudo ante unas condiciones determinadas: la temperatura de aparición de la primera cera (WAT), que indica la temperatura a la que empiezan a precipitar las parafinas, a una presión determinada y la curva de precipitación de parafinas (WPC) que proporciona información sobre la cantidad de sólido precipitado a las condiciones de operación.

En este trabajo, se realiza un estudio de la precipitación de parafinas en función de la temperatura en crudos de distinta naturaleza (parafínica y nafténica) mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), para la determinación de la WAT y la curva de precipitación. Los resultados obtenidos se comparan con datos disponibles de trabajos previos obtenidos mediante otras técnicas tales como Precipitación Fraccionada y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

A la vista de los resultados obtenidos, se pudo comprobar que FTIR proporciona resultados reproducibles y resulta una técnica aplicable, independiente de la naturaleza del crudo, para la determinación de la WAT. Del mismo modo, se determinó que para la determinación de la curva de precipitación el análisis por DSC proporciona mejores resultados.

## **2. INTRODUCCIÓN**

---

## **2 INTRODUCCIÓN**

### **2.1 EL CRUDO DE PETRÓLEO**

Uno de los factores que han hecho posible el desarrollo económico desde mediados del siglo XIX es la disponibilidad de grandes cantidades de petróleo y gas natural. Estas materias primas han sido la fuente de energía primaria más utilizada en países industrializados. Actualmente, el petróleo que es un recurso natural no renovable, cubre prácticamente el 40% de la demanda mundial de energía.

La importancia del petróleo no solo reside en sus aplicaciones energéticas sino también en su utilización como materia prima para la síntesis de la mayoría de los productos químicos orgánicos y muchos inorgánicos siendo la base de la industria Petroquímica. [1]

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos y otros compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y en menor cuantía, níquel y vanadio entre otros metales pesados. [2]

#### **2.1.1 Origen y Formación**

Generalmente se admite que el petróleo es de naturaleza fósil que resulta de la transformación de residuos orgánicos que han sufrido un proceso bioquímico en principio, y térmico al final, en contraposición con la teoría que defiende un origen inorgánico o ígneo a altas temperaturas.

La materia orgánica depositada en el fondo de lagos y mares junto con sedimentos inorgánicos, por acción bacteriana anaerobia y por diversas reacciones bioquímicas (diagénesis) da lugar a un material polimérico de elevado peso molecular denominado kerógeno. El kerógeno queda embebido en sedimentos inorgánicos formando las "rocas madre". En su evolución geológica el kerógeno es sometido a elevadas presiones y temperaturas moderadas que favorecen el proceso de catagénesis (transformaciones químicas no biológicas) que conducen a la formación del petróleo, gases y bitúmenes.



Parte del material formado migra de la "roca madre" a rocas adyacentes de características permeables impulsados por las altas presiones hasta el yacimiento. En el yacimiento puede sufrir cambios de composición por cambios de temperatura (cracking), lavado con aguas subterráneas y degradación bacteriana. [2]

### **2.1.2 Composición**

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y en menor cuantía, níquel y vanadio junto a otros elementos.

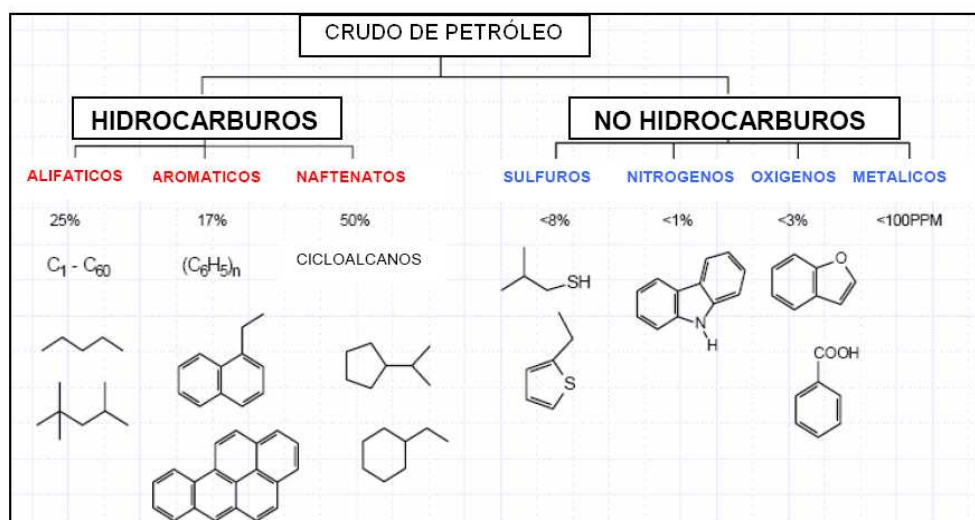
Los principales componentes son hidrocarburos saturados de cadena abierta (parafinas), cíclicos (naftenos) y aromáticos. Los elementos principales que lo constituyen son el carbono (84-87% en peso) y el hidrógeno (11-14% en peso), apareciendo además azufre (hasta 8 %), nitrógeno (hasta 1,6%), oxígeno (hasta 1,8%) y diversos metales pesados, en particular níquel y vanadio (<1000 ppm conjuntamente). [3]

Debido a la compleja composición del petróleo habitualmente se expresa en términos de familias de hidrocarburos. Generalmente se distinguen las siguientes:

- Hidrocarburos saturados: parafinas, isoparafinas y naftenos. Las olefinas (alquenos) y los alquinos no están presentes en los crudos, pero pueden aparecer en algunas fracciones como consecuencia de tratamientos térmicos y catalíticos a los que son sometidas en refinerías. Las n-parafinas de alto peso moléculas tienen un efecto importante sobre la viscosidad ya que cristalizan con facilidad incluso a temperaturas superiores a la ambiente formando suspensiones. Las isoparafinas de mismo número de átomos de carbono presentan puntos de solidificación inferiores.
  
- Hidrocarburos aromáticos, varían desde el benceno hasta compuestos con múltiples anillos como el naftaleno y el fenantreno. Comienzan a aparecer en las fracciones ligeras, primeramente los BTX y posteriormente compuestos más complejos. La cantidad de aromáticos en los crudos suele ser inferior a la de parafinas y naftenos por lo que los crudos se clasifican como base nafténica, parafínica o intermedia. [4]

- Heterocompuestos.
  - Compuestos de azufre. El azufre se encuentra unido a hidrocarburos de todo tipo, alifáticos y aromáticos, además puede presentarse como azufre elemental, como SH<sub>2</sub> y como sulfuro de carbonilo (SCO). En el grupo de los alcanos se puede presentar como mercaptanos/tioles (R-SH) o como sulfuros/tío-éteres (R-S-R'). En aromáticos, generalmente aparecen estructuras derivadas del tiofeno.
  - Compuestos de nitrógeno. El nitrógeno forma parte de grandes moléculas de tipo aromático con una estructura derivada de la piridina y el pirrol.
  - Compuestos de oxígeno. El oxígeno se encuentra en muy baja concentración. Se presenta en forma de ácidos carboxílicos y en grandes moléculas derivadas del furano
  - Metales. Los crudos de petróleo pueden presentar trazas de casi todos los metales además de las sales de agua que les acompaña. Los metales más frecuentes son el níquel y vanadio que aparecen en casi todos los crudos formando compuestos organometálicos de alto peso molecular y baja volatilidad. [3]
  
- Compuestos indefinidos químicamente. Son moléculas presentes en las fracciones más pesadas del crudo. El análisis no permite aislar y caracterizar estas moléculas por lo que se han definido con carácter únicamente operativo y no en términos de estructuras bien determinadas. Son los asfaltenos y las resinas.
  - Asfaltenos. Son moléculas poliméricas con hojas aromáticas agrupadas ordenadamente por efecto de la presencia de metales con cadenas parafínicas y nafténica. Además, contienen azufre y nitrógeno.
  - Resinas. La molécula está constituida por anillos aromáticos condensados. [5]

En la *figura 1* se recoge la información sobre las familias de componentes de crudo y su proporción aproximada.



**Figura 1. Familia de componentes de un crudo**

## 2.2 ASEGURAMIENTO DE FLUJO

Garantizar el flujo óptimo de fluidos por conducciones ha sido una permanente preocupación en la industria del petróleo. La explotación de yacimientos en condiciones cada vez más exigentes ha llevado a la necesidad de desarrollar e implantar nuevas tecnologías para superar los problemas operacionales derivados.

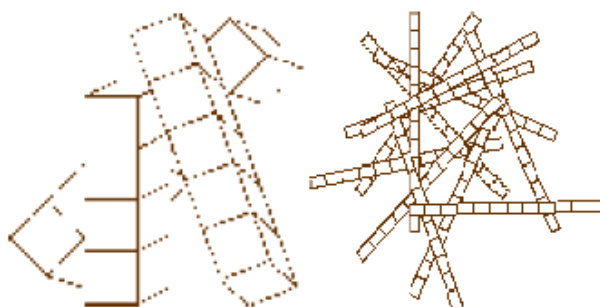
La formación de depósitos orgánicos es uno de los principales problemas de aseguramiento de flujo. La formación de depósitos es un problema que se puede presentar en operaciones de producción, transporte o almacenamiento de hidrocarburos, causando grandes problemas técnicos y económicos.

El estudio de aseguramiento de flujo abarca multitud de áreas. El presente estudio está enfocado a la predicción de bloqueo de tuberías por la precipitación de parafinas. Resulta sorprendente que a casi 80 años de haberse descrito los depósitos de parafina, aún hoy sigan ocasionando pérdidas económicas tan significativas. Por ello, es importante contar con herramientas mediante las cuales se pueda predecir las condiciones a las cuales ocurre el fenómeno de precipitación, ara implementar métodos preventivos y/o correctivos que ayuden a mitigar el problema. [6]

### 2.3 ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS

La familia de las parafinas procedentes del petróleo comprende a hidrocarburos alifáticos, ya sean lineales o ramificados, con longitudes comprendidas entre 20 y 60 átomos de carbono.

Las ceras presentan baja reactividad y a temperatura ambiente son sólidas. Atendiendo a su estructura cristalina y propiedades físicas, se clasifican en ceras macro y microcristalinas. Las ceras macrocristalinas están formadas mayoritariamente por parafinas lineales, con una longitud de cadena de C20-C60. Dan lugar a cristales grandes y bien formados, que se caracterizan por su alta cristalinidad y sus propiedades aislantes. Las ceras microcristalinas están formadas por isoparafinas y naftenos, con una longitud de cadena entre C30-C50. Estas moléculas dan lugar a cristales pequeños e irregulares, lo que presentan puntos de fusión mas bajos. [7] En la figura 2 se muestran ambas estructuras.



**Figura 2. Estructura macro y microcristalina.**

La precipitación de parafinas puede explicarse mediante modelos termodinámicos ya que se trata de un equilibrio líquido-sólido. Componentes sólidos de alto peso molecular (parafinas) se encuentran disueltos en componentes de bajo peso molecular. Si el disolvente es alterado por algún efecto termodinámico, la disolución se sobresatura y en consecuencia se produce la deposición en sitios preferenciales a una velocidad definida por la cinética. [6]

En este punto es necesario destacar la diferencia entre los efectos de precipitación y deposición. La precipitación es el fenómeno mediante el cual se produce la separación de fases líquido-sólido tal y como se ha explicado

anteriormente, y por tanto está condicionada por aspectos termodinámicos tales como la temperatura, la presión y la composición, siendo la temperatura el factor dominante en el caso de la precipitación de parafinas. La deposición se define como la formación y crecimiento de una capa de precipitado. La formación de depósitos de parafina depende de factores termodinámicos pero además de términos cinéticos y de la fluidodinámica del crudo que determinan la transferencia de materia y energía entre las fases sólido-sólido y superficie-sólido. [8]

Según Mandelkern, la cristalización es un proceso que consta de dos etapas: nucleación y crecimiento del cristal. Durante la nucleación se forman las primeras agrupaciones moleculares. Cuando las entidades cristalinas se hacen estables, los cristales comienzan a crecer originando un sólido estable rodeado de un número infinito de moléculas de disolvente. Para que se produzca el crecimiento del cristal es requisito indispensable que los núcleos de cristalización adquieran cierto tamaño, ya que por debajo del tamaño crítico la estructura cristalina será inestable y se descompondrá. [6]

### **2.3.1 Variables fundamentales en el proceso de deposición de parafinas**

#### **A. Punto de niebla y punto de vertido.**

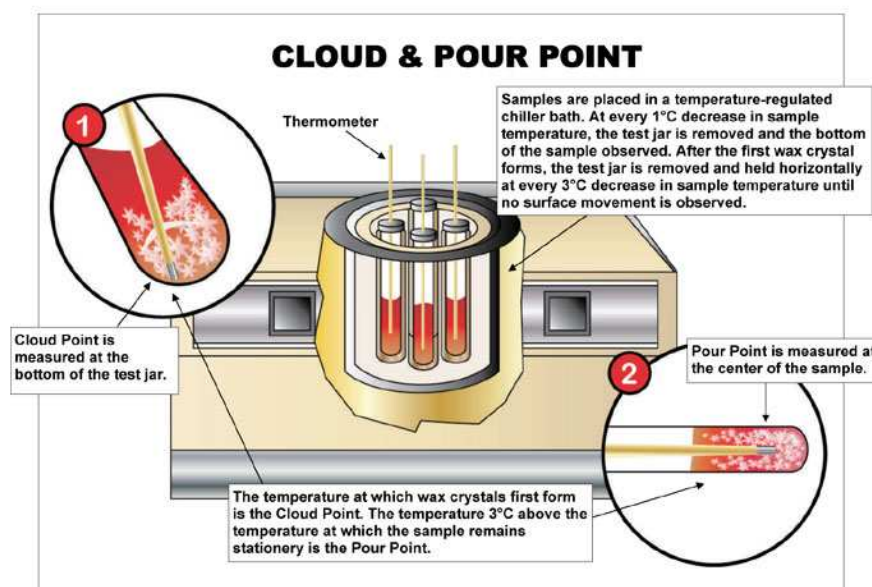
Cuando un crudo está expuesto al frío, no se observa un paso neto del estado líquido al sólido como ocurre en compuestos puros sino que se produce un aumento de la viscosidad hasta que se aproxima al estado sólido. Además el paso a estado sólido no se produce a una temperatura constante, sino que se produce en un intervalo de temperaturas. Esto es debido a que los crudos son mezclas complejas de hidrocarburos con una mayoría de componentes no cristalizables.

El punto de niebla es la temperatura a la cual aparece turbidez al enfriar la mezcla petrolífera y coincide con la temperatura de aparición de los primeros cristales de parafina. A temperaturas más bajas, los cristales aumentan de tamaño, formando una red en la que el líquido queda atrapado impidiendo su vertido. Se alcanza entonces el punto de vertido o de congelación.

El conocimiento de la historia térmica del crudo de petróleo es muy importante. Un precalentamiento a 45-65°C disminuye la temperatura del punto de congelación ya que el crudo contiene gérmenes de cristales de parafina que quedan destruidos durante el precalentamiento. Si el crudo se precalienta a una temperatura más elevada (a unos 100°C) debido a la pérdida de ligeros se observará un aumento del punto de congelación por la mayor densidad de la mezcla.

Actualmente existen diferentes técnicas normalizadas para determinación del punto de congelación como la norma ASTM D97. Este parámetro es un indicador de la fluidez en frío y se utiliza para determinar los posibles problemas en el transporte.

Existen también técnicas para determinar el punto de niebla como el ensayo normalizado ASTM D2500 pero puede determinarse de forma mucho más precisa mediante técnicas de calorimetría diferencial ya que la formación de cristales es un proceso endotérmico. El conocimiento del punto de niebla es muy importante para saber a que temperatura es posible que cristalicen parafinas obturando los diferentes sistemas de conducción y procesado. [5]



**Figura 3. Determinación del punto de niebla y punto de congelación (ASTM D2500 y ASTM D97)**

## **B. Temperatura de aparición de parafinas (WAT), temperatura de desaparición de parafinas (WDT).**

La temperatura a la que aparece en el primer cristal estable de parafina se denomina Wax Apparition Temperatura (WAT). Termodinámicamente, la formación de ceras puede ocurrir en cualquier temperatura entre el punto de niebla y el de vertido. En el punto de niebla, que es la temperatura a la que comienza la precipitación, las moléculas de parafina pueden agregarse, pero los agregados se rompen debido al elevado movimiento térmico. Al reducir la temperatura, disminuye la energía cinética de las moléculas favoreciéndose la agregación molecular formando un núcleo estable de crecimiento.

La WDT (Wax Disappearance Temperature) es la temperatura a la que el último cristal de parafina se disuelve durante el calentamiento del crudo. Toda obstrucción de parafina separada puede no recuperarse aún cuando se restaure la temperatura local, sino que es necesario alcanzar la temperatura de fusión de la parafina depositada, superior en muchos casos a la temperatura de precipitación de la cera. [6]

### **2.3.2. Métodos de predicción**

Existen numerosos procedimientos disponibles en bibliografía que permiten predecir las condiciones de presión y temperatura en las que se va a producir la precipitación de parafinas.

La modelización de la precipitación requiere en primer lugar del conocimiento del equilibrio líquido-sólido y por tanto del diagrama de fases para predecir el comportamiento del crudo ante cambios de presión y temperatura. En este sentido, existen numerosos modelos termodinámicos disponibles cuya diferencia radica en la definición de la naturaleza del sólido formado.

Sin embargo, para un estudio detallado es necesario determinar experimentalmente la temperatura de precipitación de parafinas (WAT) así como la curva de precipitación (WPC) que proporciona información sobre la cantidad de sólido precipitado en función de la temperatura.

## **A. Modelos teóricos**

Los modelos termodinámicos están basados en el equilibrio sólido-líquido. La principal diferencia entre modelos parte de la definición de la naturaleza del sólido formado. Básicamente, se aceptan dos modelos para la descripción del proceso de precipitación de parafinas. Algunos autores aceptan el modelo multisólido desarrollado por Lira-Galeana y col., [9]. Este modelo considera que lo que precipita son componentes puros o pseudocomponentes que no se mezclan con otras fases existentes concluida la precipitación. En la otra corriente se encuentran los autores que defienden el modelo desarrollado por Coutinho [10] que supone que el proceso de formación de la cera consiste en un equilibrio sólido-líquido en el que los n-alcanos se comportan como solutos disueltos en el crudo. [11]

Como ya se ha mencionado anteriormente, la precipitación puede explicarse a partir de modelos termodinámicos, mientras que en la formación de depósitos de parafina intervienen fenómenos cinéticos más complejos. Los modelos cinéticos permiten estimar velocidad de crecimiento de los depósitos, dónde se encuentran y determinar su espesor.

Burger [13] fue en describir los términos cinéticos que intervienen en la formación de depósitos de parafina y posteriormente, Weintgarner [6] ajustó los parámetros de Burger y desarrolló un modelo de deposición en el que intervienen complejos mecanismos de transporte. Actualmente la deposición de parafinas se estudia mediante simulación del flujo en tuberías con programas informáticos como OLGA.

## **B. Modelos experimentales**

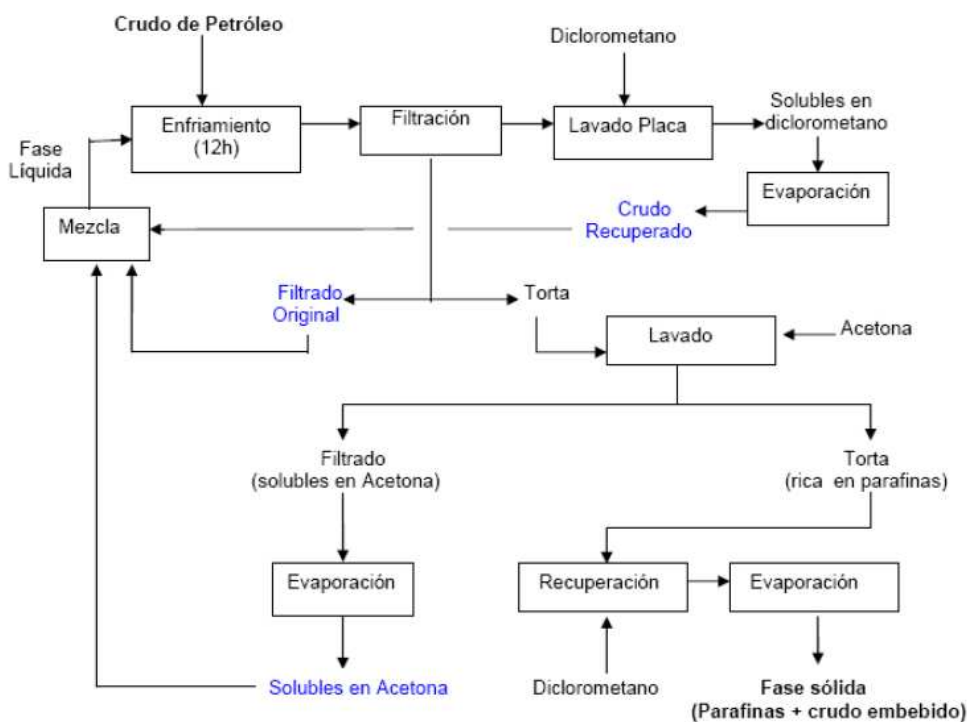
La cantidad total de parafinas se puede determinar mediante el método UOP 46-85 [12]. Se trata de un método de filtración en presencia de disolventes. Esta técnica no resulta adecuada ya que puede producirse la disolución de parafinas precipitables y por tanto el desplazamiento de la WAT.

El procedimiento fue modificado por Burger y col. [13]. Se toma una muestra representativa y homogénea y se disuelve en éter de petróleo. Para contrarrestar el efecto de disolución de parafinas se añade acetona. Se enfría la



muestra ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) y posteriormente se filtra a vacío. La torta generada se lava para eliminar compuestos no parafínicos. Finalmente, se lavan los cristales de parafina con tolueno y se evapora el sobrante de disolvente hasta obtener un peso de sólido constante.

Los valores proporcionados de la WAT y WDT por este método no siempre son ciertos ya que el empleo de disolventes afecta al equilibrio líquido-sólido. Por ello, Coto y col desarrollaron un procedimiento experimental de precipitación fraccionada en ausencia de disolventes que permite obtener la curva de precipitación experimental [14]. Se homogeniza la muestra con un precalentamiento y se lleva a la temperatura de estudio (la temperatura inicial de estudio es aproximadamente de unos  $5^{\circ}\text{C}$  por encima de la WAT). Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se filtra la mezcla. La torta parafínica generada se lava con acetona para eliminar el crudo ocluido y con diclorometano. Posteriormente, se evapora el exceso de disolvente. El procedimiento se repite unas 4 o 5 veces disminuyendo la temperatura del sistema unos 3-5K en cada paso. El procedimiento descritos se muestra esquemáticamente en a figura 4.



**Figura 4. Esquema del procedimiento experimental de precipitación fraccionada**

### 2.3.3 Métodos indirectos

La curva de precipitación de un crudo también puede obtenerse mediante métodos indirectos como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) o la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). La curva de precipitación obtenida por estos métodos difiere de la experimental ya que las parafinas precipitadas presentan crudo embebido. Para poder llevar a cabo un análisis comparativo es necesario caracterizar de forma detallada cada una de las fracciones y estimar la cantidad de crudo ocluido.

#### A. Espectroscopía Infrarroja de Transformación de Fourier (FTIR)

Las estructuras moleculares poseen, asociadas a los niveles electrónicos, unos niveles de vibración cuantizados. Estas vibraciones dependen de la naturaleza de los átomos que conforman la molécula así como de las fuerzas de los enlaces que las unen. Si se irradia alguno de estos vibradores con una radiación electromagnética de energía igual a su frecuencia de vibración se producirá una absorción de energía, pasando a un nivel de vibración excitado.

Por tanto, el fundamento de esta técnica consiste en medir la absorbancia de la muestra cuando una radiación infrarroja incide sobre ella. De esta manera, cada vibración es registrada y monitorizada obteniéndose el correspondiente espectro. [5]

Esta técnica de espectroscopía permite obtener la temperatura de precipitación de parafinas en crudos de petróleo. Snyder y col. verificaron que al trabajar en la región situada entre  $735\text{-}715\text{ cm}^{-1}$  se producía un aumento de la intensidad al disminuir la temperatura. Esto es debido a la formación de una fase cristalina a partir de la fase líquida.

En este proyecto se siguió la metodología desarrollada por Roehner y col., para determinar la WAT y la curva de precipitación de diferentes crudos. Al producirse la precipitación de las parafinas se produce un cambio visible en la intensidad de vibración debido a la aparición de la fase sólida. [19]

Los ensayos realizados consistieron en obtener los espectros a diferentes temperaturas en la región comprendida entre 715-735  $\text{cm}^{-1}$  a medida que se producía el calentamiento de la muestra de crudo.

## **B. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

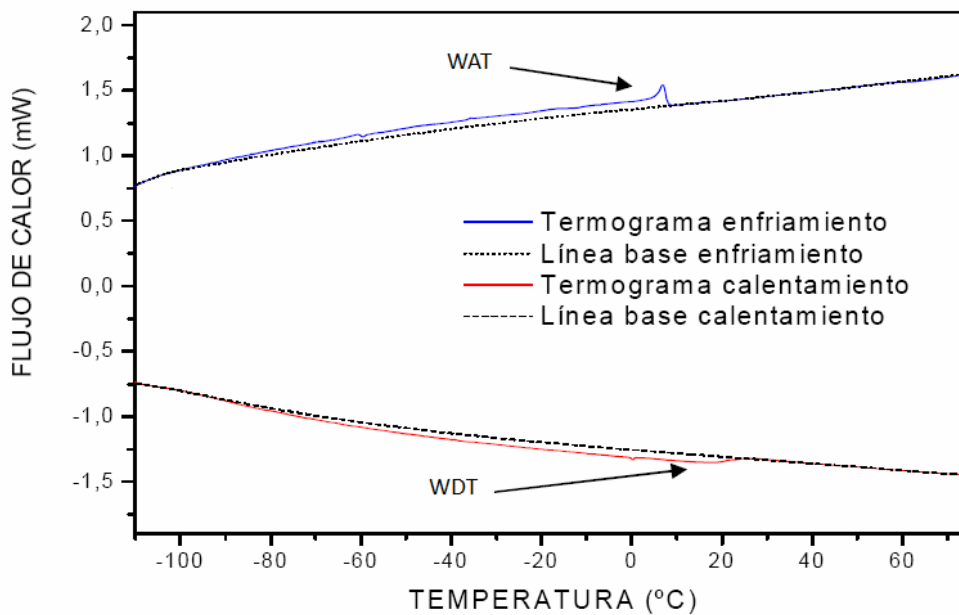
La calorimetría diferencial de barrido permite caracterizar ceras de diferentes crudos y proporciona información sobre el sólido que cristaliza, como la temperatura de transición vítrea, la WAT, la WDT, la entalpía de disolución y precipitación y la cantidad de parafina precipitada en función de la temperatura.

El fundamento de la técnica se basa en el registro continuo de la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia cuando se aplica un flujo de calor, o bien, la potencia de calefacción o enfriamiento requerida para igualar ambas temperaturas.

Como resultado del análisis se obtiene un termograma, que es la representación del flujo de calor frente a la temperatura. En la figura 5. se puede observar las diferentes curvas de acuerdo a procesos endotérmicos o exotérmicos.

Durante el enfriamiento, se observa que la temperatura de la muestra es menor que la de referencia debido al calor latente de cristalización. Para igualar ambas temperaturas es necesario aplicar un menor flujo de calor a la muestra. En el termograma puede observarse como se produce una desviación entre la línea base (referencia) y la curva de enfriamiento formando un pico. La temperatura a la que aparece el pico corresponde con la temperatura de aparición de la cera (WAT). Cuando las dos curvas coinciden el proceso de cristalización ha finalizado. [11]

Del mismo modo, durante el calentamiento, se observa un pico endotérmico que corresponde con la temperatura de fusión del cristal (WDT).



**Figura 5. Termograma de enfriamiento y calentamiento**

La calorimetría diferencial de barrido tiene numerosas aplicaciones en problemas relacionados con el aseguramiento de flujo. Numerosos trabajos han utilizado esta técnica para caracterizar ceras. Hansen y col. fueron los precursores, que estudiaron crudos del Mar del Norte [20]. Martos y col. obtuvieron la curva de precipitación de varios crudos de distinta naturaleza mediante DSC [7].

### 2.3.4 Métodos de prevención

El control de la deposición de parafinas se consigue por métodos químicos, mecánicos, termodinámicos o bien, por una combinación de estos.

Una de las soluciones más eficaces es el empleo de agentes químicos. En este sentido, se pueden clasificar en tres grupos:

- Modificadores de la estructura de la cera
- Detergentes
- Dispersantes

Los detergentes y los dispersantes, como por ejemplo los poliésteres, actúan dispersando los cristales de parafina reduciendo la tendencia a que interactúen y se adhieran a los núcleos cristalinos evitando de este modo el crecimiento del cristal. [15].

Los inhibidores que previenen la deposición de ceras son de naturaleza polimérica. Son específicamente sintetizados para ser ramificaciones de la red parafínica y pueden presentar grupos funcionales que interfieren en el proceso de nucleación ya que promueven las imperfecciones en el cristal. De manera, que el cristal formado es menos estable y por tanto, más fácil de disolver. [8]

Otra alternativa es el empleo de depresores del punto de fluidez o PDD. Los PDD actúan incorporándose a red de parafinas de manera que debilitan la estructura y facilitan la rotura de la red por acción de las fuerzas de flujo. [15]

Se cree, que los asfaltenos también actúan como depresores del punto de fluidez. Aunque la solubilidad de las parafinas en el petróleo disminuye con la presencia de asfaltenos, se ha observado que la deposición se reduce. El rol de los asfaltenos durante la cristalización de las parafinas es muy complejo e intervienen factores aun desconocidos que requieren mayor investigación. [8]

En cualquier caso, es necesario seleccionar correctamente el inhibidor a utilizar considerando las características del crudo ya que no todos los inhibidores de ceras son eficaces para cualquier crudo. Además, hay que tener en cuenta que los depósitos parafínicos formados en condiciones de inhibición son más complicados de eliminar que en ausencia de inhibidores.

### **2.3.5 Métodos de eliminación**

Una vez formados los depósitos de parafina, la única opción posible es llevar a cabo un tratamiento correctivo para su eliminación hasta recuperar la capacidad del sistema.

Pueden emplearse cuchillos y rascadores. Éstos, eliminan las parafinas de manera continua sin alterar los equipos de bombeo independientemente de la temperatura y la profundidad. [16]. Otras técnicas son la calorifugado de las tuberías y el lavado con agua caliente.

### **3. OBJETIVOS**

---

### 3. OBJETIVOS

La precipitación de parafinas presentes en crudos de petróleo por efecto de la temperatura constituye uno de los problemas principales del aseguramiento de flujo. Varios modelos han sido propuestos para determinar la temperatura de aparición de parafinas (WAT) y la curva de precipitación (WPC) para predecir problemas de deposición potenciales y su magnitud. Sin embargo, su aplicación es limitada, dada la escasez de información experimental fiable. La obtención de datos experimentales fiables cobra vital importancia, con el fin de conocer adecuadamente el comportamiento de un crudo a bajas temperaturas y así poder predecir sus efectos.

Este proyecto se centra en el estudio del aseguramiento de flujo de crudos de petróleo siendo los objetivos principales:

#### **A. Determinación de la temperatura de precipitación (WAT) de crudos de distinta naturaleza**

- Estudio de reproducibilidad de la técnica FTIR para la determinación de la WAT en crudos de distinta naturaleza parafínica y nafténica.
- Determinación de la WAT para crudos parafínicos y nafténicos en las mismas condiciones de operación.
- Comparación de los resultados obtenidos mediante FTIR con resultados disponibles de trabajos previos determinados mediante DSC con el objetivo de evaluar las diferencias observadas entre ambas técnicas.

#### **B. Determinación de la curva de precipitación (WPC) de crudos de distinta naturaleza.**

- Determinación de la curva de precipitación mediante FTIR en crudos de distinta naturaleza parafínica y nafténica.
- Comparación de los resultados obtenidos mediante FTIR con resultados disponibles obtenidos mediante DSC.



- Determinación de la conveniencia de emplear FTIR o DSC para la determinación de la curva de precipitación en crudos parafínicos y nafténicos por comparación de los resultados con datos disponibles obtenidos mediante precipitación fraccionada.



## 4. METODOLOGÍA

---

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Instalación experimental

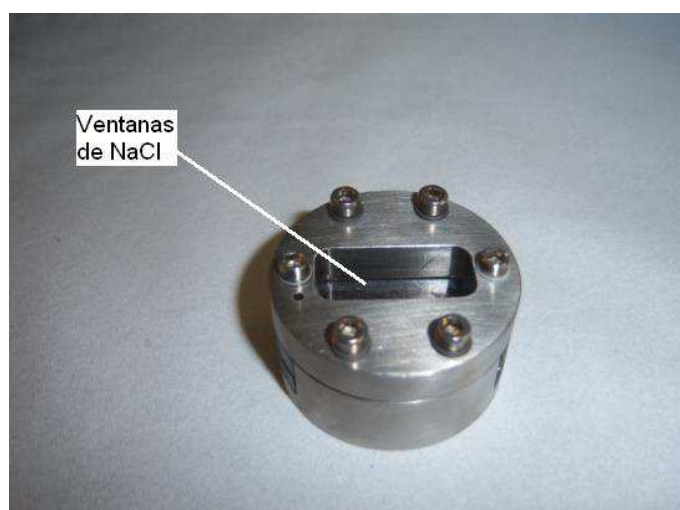
Mediante espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier se determinó la temperatura de precipitación de parafinas (WAT) y la curva de precipitación (WPC) en crudos de petróleo de distinta naturaleza.

El equipo está constituido por un espectrómetro FT-IR *Varian Excalibur 3100*. Éste consta de una fuente de radiación y dos detectores para trabajar en la región del infrarrojo medio (MIR). En la figura 6 se muestra el espectrómetro FT-IR utilizado.



**Figura 6. Espectrómetro FT-IR Varian Excalibur 3100**

En la figura 8 se muestra el sistema de temperatura regulable para líquidos que se utilizó durante el análisis. La muestra de crudo, previamente homogeneizada en la estufa a 70°C, se introduce en la celda que se muestra en la figura 7.

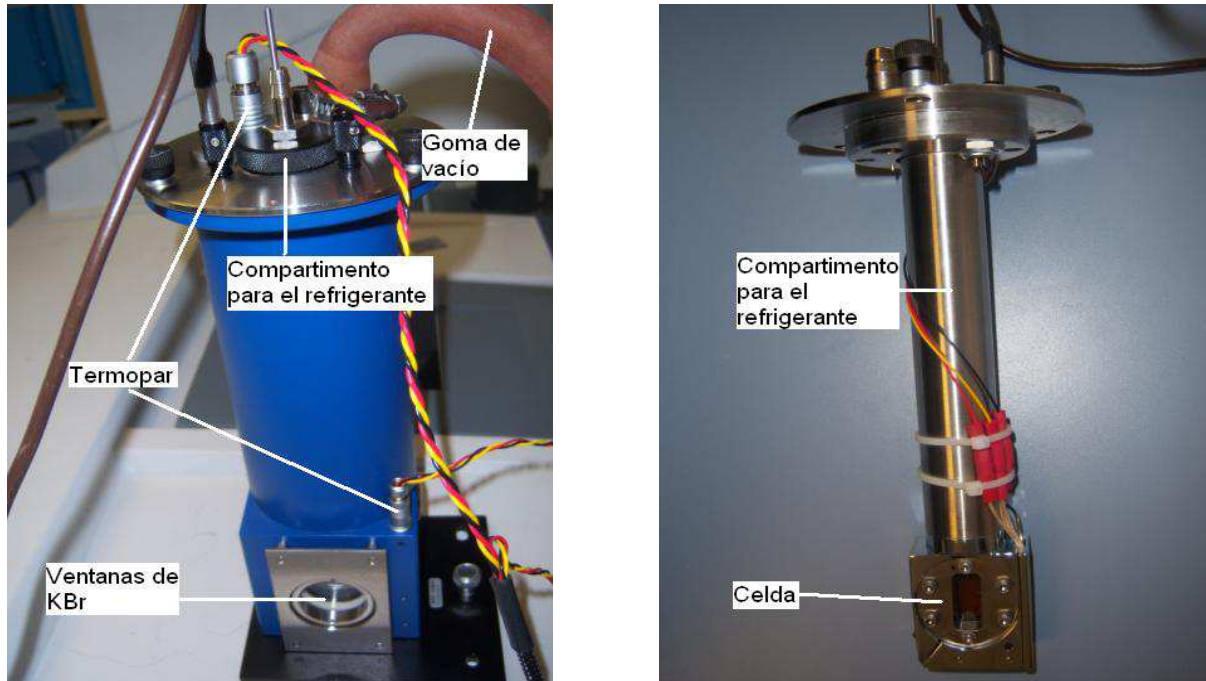


**Figura 7. Celda de líquido**

Una vez introducida la muestra en el compartimento de análisis, se refrigera. La elección del refrigerante depende de la naturaleza del crudo sometido a ensayo. En este estudio se optó por empleo de hielo puesto que no se requería alcanzar temperaturas inferiores a 5°C. Tras el análisis de los resultados se comprobó que el empleo de hielo no proporcionaba los resultados a esperar cuando se trabaja a bajas temperaturas por lo que se empleó hielo seco.

El sistema permite regular la temperatura de la muestra mediante un controlador. A partir de los resultados obtenidos en estudios previos se determinó que la rampa de calentamiento fuese 5°C/min ya que se ha comprobado que trabajar a esta velocidad de calentamiento proporciona mejores resultados.

Para establecer las temperaturas de operación, se lleva a cabo un ensayo previo en el que se obtiene datos desde 5°C-50°C a intervalos de 5°C. Una vez analizados los resultados se determinan las temperaturas de operación acotando el intervalo de calentamiento en temperaturas próximas a la WAT.



**Figura 8. Sistema de temperatura regulable.**

#### 4.2 Determinación de resultados

Como resultado se obtiene un espectro que representa la absorbancia frente a la longitud de onda para cada temperatura de operación.

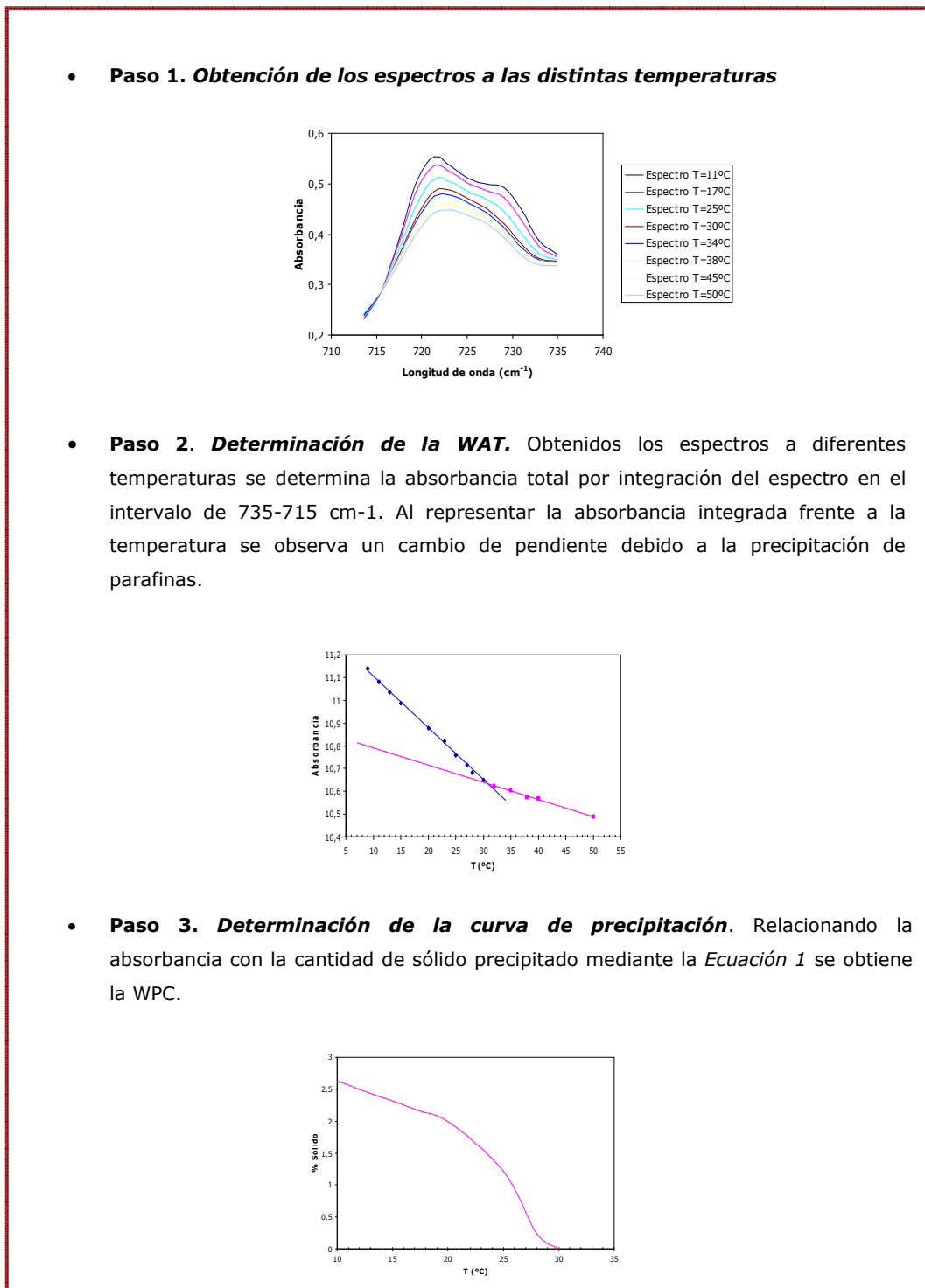
Obtenidos los espectros a diferentes temperaturas se determina la absorbancia total por integración del espectro en el intervalo de 735-715  $\text{cm}^{-1}$ . Como resultado del tratamiento de datos se obtiene un gráfico absorbancia total frente a temperatura. En dicho gráfico se observa un cambio de pendiente consecuencia de la aparición de parafinas precipitadas

Relacionando la absorbancia con la cantidad de sólido precipitado mediante la *Ecuación 1* se obtiene la WPC.

$$\text{Sólido precipitado (\% peso)} = C \cdot [(A_{\text{total}} - A_{\text{ext. Liq.}}) / A_{\text{total}}] \cdot 100 \quad [1]$$

Donde C es una constante que toma el valor de 1,  $A_{\text{total}}$  es la absorbancia integrada obtenida a una temperatura determinada y  $A_{\text{ext. Liq.}}$  es la absorbancia integrada de la fase líquida extrapolada [12].

En la figura 9 se muestra el proceso de obtención de la temperatura de precipitación de parafinas y de la curva de precipitación de forma esquemática.



**Figura 9. Determinación de la WAT y WPC**

## **5. RESULTADOS**

---

## **5. RESULTADOS**

### **5.1 DETERMINACIÓN DE LA WAT**

La determinación de la temperatura de precipitación de parafinas es uno de los parámetros más importantes que ha determinar para poder prevenir y solucionar los problemas derivados de la precipitación de parafinas.

Varios modelos han sido propuestos para la determinación de la WAT y poder así anticipar los problemas de deposición de parafinas. Sin embargo, dada la escasez de información experimental, su aplicación es limitada.

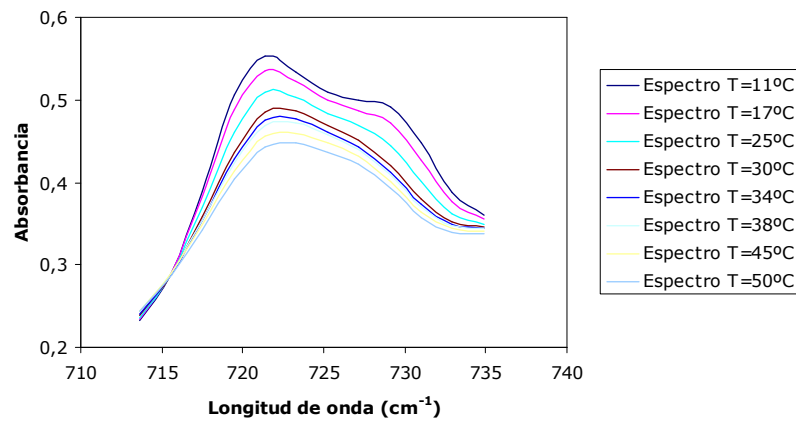
La obtención de datos experimentales fiables es vital a la hora de conocer el comportamiento del crudo a bajas temperaturas y así poder predecir sus efectos. En este sentido, en el presente trabajo se determinó la WAT mediante FTIR para una serie de crudos de distinta naturaleza.

#### **5.1.1 Determinación de la WAT mediante FTIR**

Para la determinación de la WAT mediante FTIR es necesario calcular la absorbancia integrada en la región correspondiente a las longitudes de onda entre  $715\text{-}735\text{ cm}^{-1}$  a distintas temperaturas.

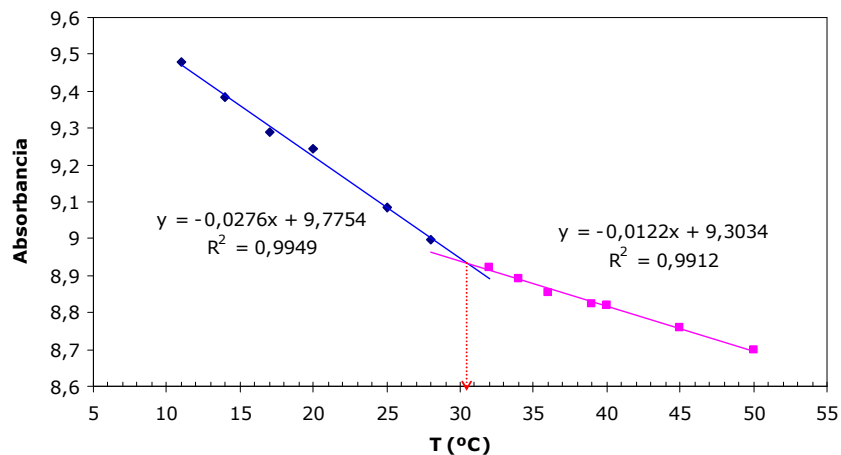
Por tanto, en primer lugar, se obtuvieron los espectros a distintas temperaturas. La velocidad de calefacción fue de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ya que trabajos previos muestran que ésta rampa proporciona mejores resultados.

En la figura 10 se muestran los espectros obtenidos a distintas temperaturas de operación. Puede observarse como al aumentar la temperatura la absorbancia registrada disminuye. Este efecto es debido a la desaparición de la fase sólida.



**Figura 10. Espectros obtenidos mediante FTIR**

En la figura 11 se ha representado la absorbancia integrada frente a la temperatura para determinar la relación existente entre ambos parámetros.



**Figura 11. Determinación de la WAT mediante FTIR**

Tal y como determinaron Snyder y col. [19] la relación existente entre absorbancia y temperatura puede asumirse lineal de manera, que al aumentar la temperatura disminuye la absorbancia integrada. Además, se observa un cambio de pendiente que corresponde a la temperatura de precipitación de la fase sólida.



## A. Estudio de reproducibilidad

Con el objetivo de determinar la reproducibilidad del método para determinación de la WAT, se ensayó varias veces un mismo crudo. Con el fin de aislar la influencia de la naturaleza parafínica o nafténica del crudo se tomó como objeto de ensayo un crudo parafínico y otro de naturaleza nafténica. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

### I. Crudos parafínicos

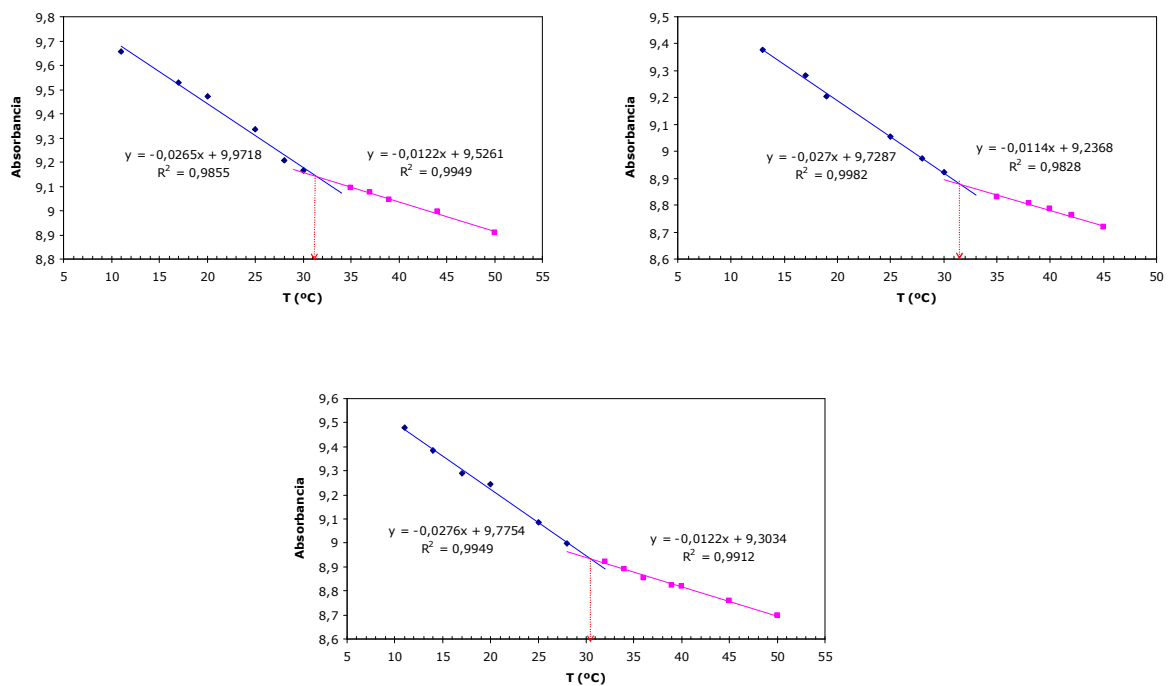
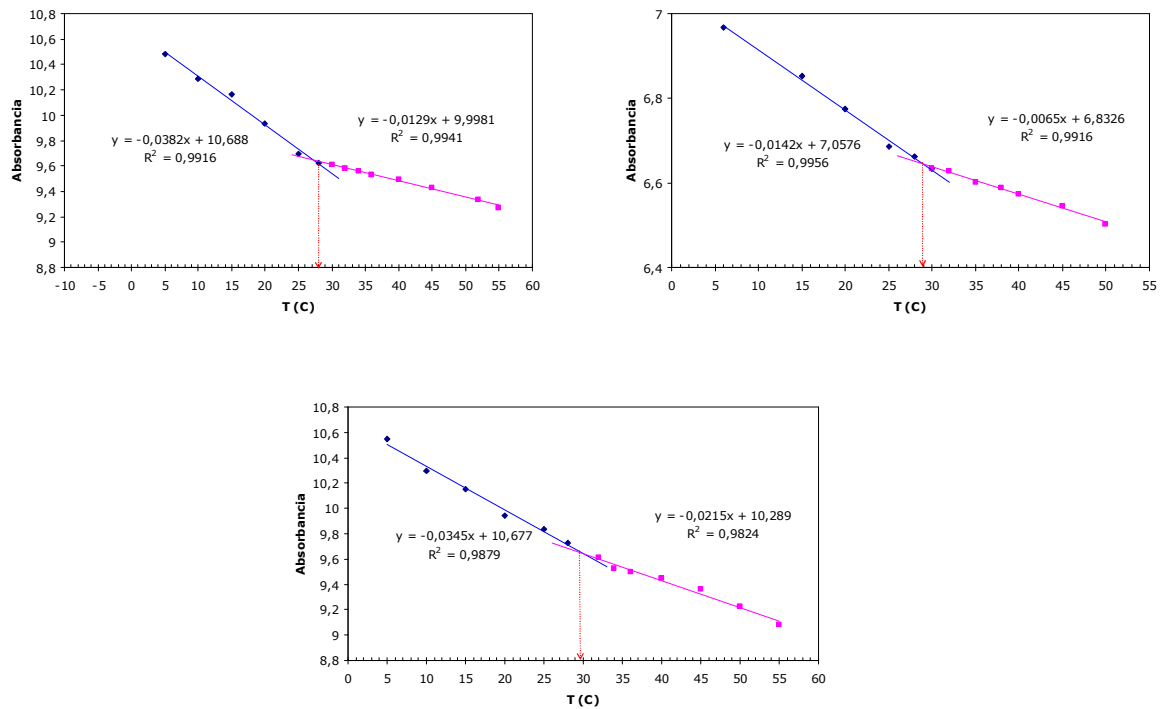


Figura 12. Estudio de reproducibilidad del CP3

Como puede observarse en la figura 12, no se obtuvieron desviaciones significativas para el cálculo de la WAT en los tres ensayos.

## II. Crudos nafténicos

Para realizar el estudio de reproducibilidad en crudos nafténicos se operó del mismo modo obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 13.



**Figura 13. Estudio de reproducibilidad del CN4**

Tal y como se observa en la figura 13, no se obtuvieron desviaciones significativas en los tres ensayos.

En la tabla que se muestra a continuación se recogen los valores de la WAT y la desviación estándar para el crudo parafínico y nafténico empleados en el ensayo de reproducibilidad.

**Tabla 1. Estudio de reproducibilidad**

	Crudo parafínico	Crudo nafténico
	WAT CP3 (°C)	WAT CN4 (°C)
<b>Ensayo 1</b>	31	28
<b>Ensayo 2</b>	31,5	29
<b>Ensayo 3</b>	30,5	29,5
	<b>31±0,5</b>	<b>28±0,8</b>

Tal y como se observa en la tabla 1 y considerando la desviación estándar se puede afirmar que la determinación de la WAT mediante FTIR proporciona resultados reproducibles.

## B. Determinación de la WAT para distintos crudos

Una vez comprobada la reproducibilidad del método basado en FTIR para la obtención de la WAT, se procedió a su cálculo para los crudos seleccionados en este trabajo.

Para ello, es necesario calcular la absorbancia integrada en la región correspondiente a las longitudes de onda entre  $715\text{-}735\text{ cm}^{-1}$  frente a la temperatura tal y como se ha indicado en apartados anteriores. A la temperatura correspondiente a la precipitación de parafina se observa un cambio de pendiente siendo esta temperatura la WAT.

Los resultados obtenidos para algunos crudos parafínicos empleados en este trabajo se muestran en la figura 14.

### I. Crudos parafínicos

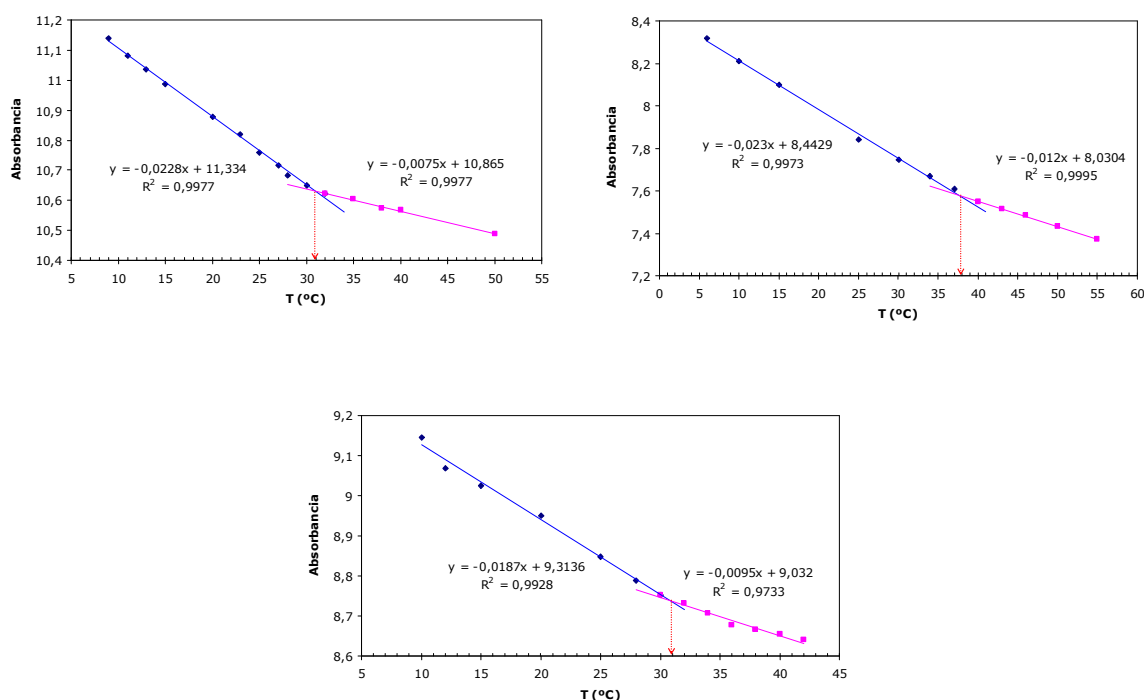
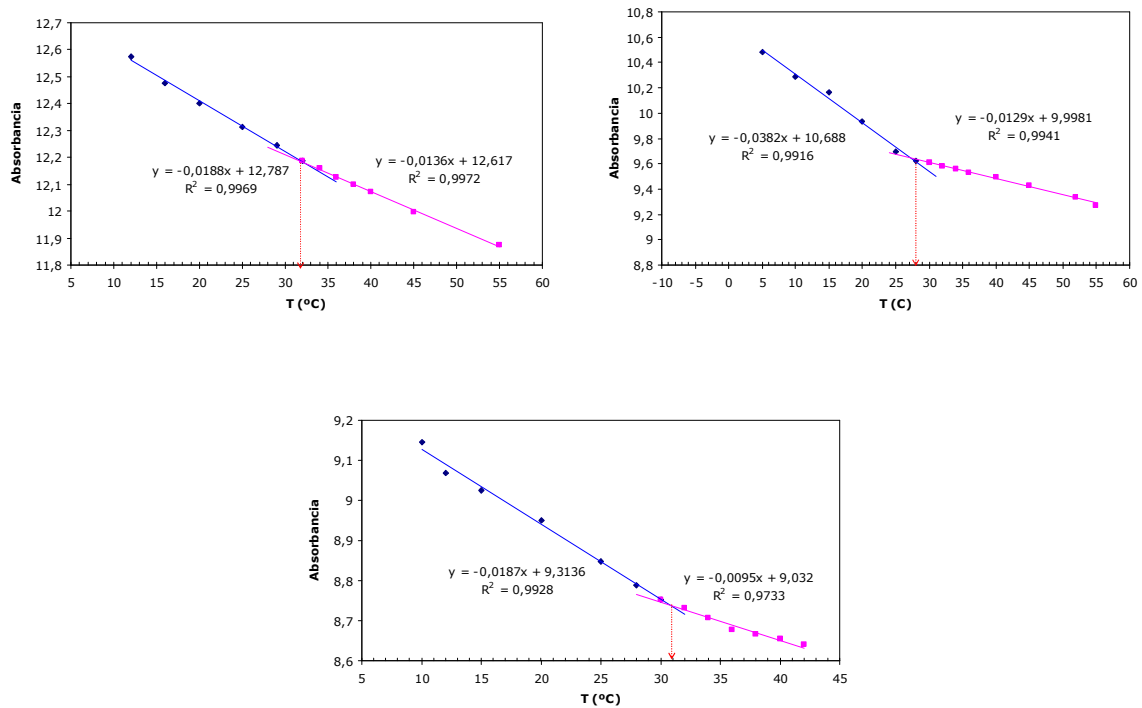


Figura 14. Determinación de la WAT en crudos parafínicos

En la figura 14 puede observarse la dependencia lineal entre la absorbancia integrada y la temperatura de forma nítida. Del mismo modo, puede apreciarse el cambio de pendiente que permite determinar la temperatura de aparición de parafinas.

## II. Crudos nafténicos

La determinación de la WAT para alguno de los crudos nafténicos seleccionados se muestra en la figura 7.



**Figura 15. Determinación de la WAT en crudos nafténicos**

Al igual que en el caso de crudos parafínicos, en la figura 15 se observa la tendencia lineal y el cambio de pendiente que permite determinar la WAT de forma nítida.

A modo de resumen en la tabla 2 se muestran todos los valores calculados para la WAT por FTIR.

**Tabla 2. Determinación de la WAT para diferentes crudos**

<b>Crudos parafínicos</b>		<b>Crudos nafténicos</b>	
	<b>WAT (°C)</b>		<b>WAT (°C)</b>
CP1	31,0	CN1	32,0
CP2	42,0	CN2	22,0
CP3	30,0	CN3	19,0
CP4	25,0	CN4	28,0
CP5	34,0	CN5	31,0

La Wax Apparition Temperature (WAT) es la temperatura a la que aparece el primer cristal estable de parafina. La WAT es una propiedad del crudo dependiente tanto del contenido como del tipo de parafinas del crudo.

Las parafinas de cadena larga, precipitan a una mayor temperatura por lo que los crudos con alto contenido en parafinas de cadena larga presentarán una WAT mayor y viceversa. Por tanto, si se atiende a la WAT que presentan el CP2 y el CP4 puede afirmarse que las n-parafinas del CP2 son de cadena más larga que las n-parafinas que contiene el CP4.

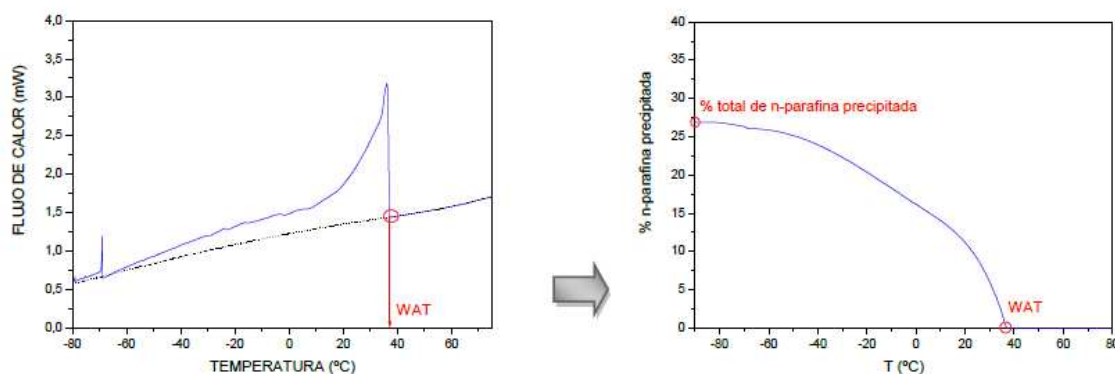
En general, los crudos parafínicos precipitan en un intervalo mayor de temperaturas debido a su naturaleza parafínica y suelen presentar mayores WAT que los crudos nafténicos. No obstante, tal y como se ha explicado la WAT dependerá del tipo de parafinas que contiene en crudo.

### 5.1.2 Determinación de la WAT mediante DSC

El DSC es una técnica ampliamente utilizada y aceptada para la determinación de las propiedades de frío de crudos y fracciones petrolíferas. [7]

El análisis por DSC para la determinación de la WAT se basa en el registro continuo de la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia, o bien la potencia de calefacción o enfriamiento necesaria para igualar dichas temperaturas. En todo caso, el resultado de estos análisis es la obtención de un termograma, que es la representación del flujo de calor frente a la temperatura. Por integración del termograma se obtiene la curva de precipitación.

En la figura 16 se muestra a modo de ejemplo un termograma y la curva de precipitación obtenida por integración.



**Figura 16. Obtención de la WAT y la curva de precipitación mediante DSC**

A continuación se recoge en forma de tabla la WAT obtenida para los distintos crudos mediante DSC disponibles de trabajos previos.

**Tabla 3. Obtención de la WAT mediante DSC**

Crudos parafínicos		Crudos nafténicos	
WAT (°C)		WAT (°C)	
CP1	32,0	CN1	31,0
CP2	38,0	CN2	22,5
CP3	31,0	CN3	18,5
CP4	26,0	CN4	29,5
CP5	39,0	CN5	31,0

### 5.1.3 Análisis comparativo de resultados

En las tablas 4 y 5 se recogen los valores de la WAT obtenidos mediante las FTIR y DSC. Así mismo, se muestra el error absoluto entre los valores calculados tomándose como valor de referencia el obtenido mediante DSC.

**Tabla 4. Análisis comparativo en crudos parafínicos**

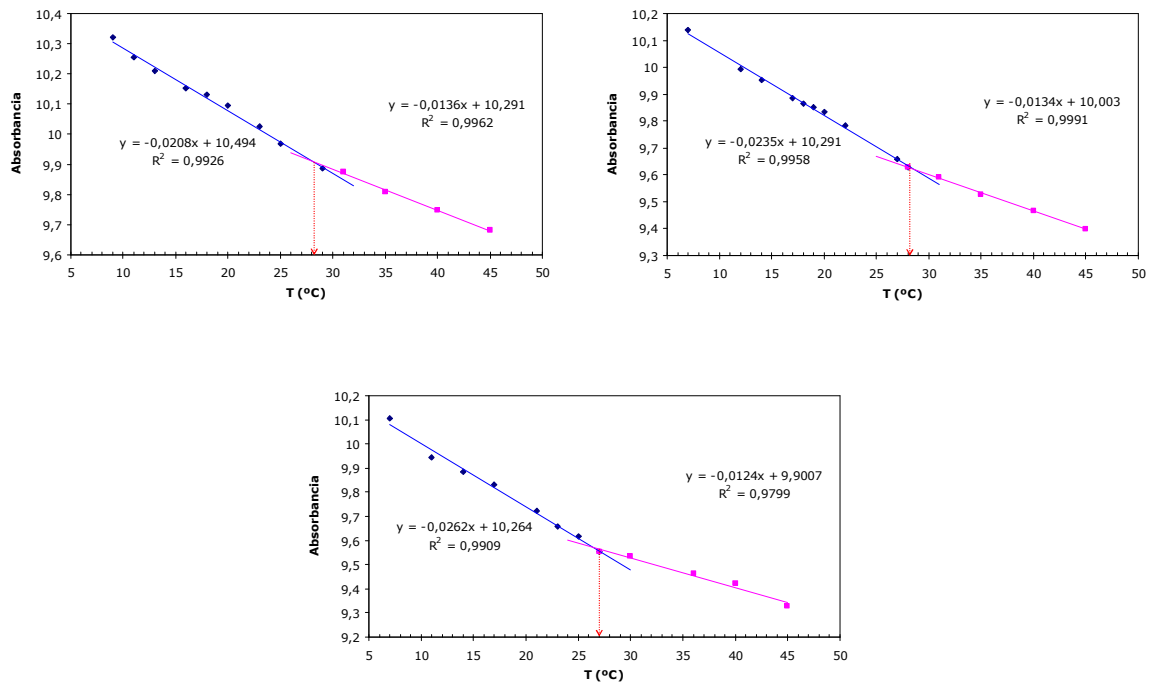
<b>Crudos parafínicos</b>			
	<b>WAT<sub>DSC</sub> (°C)</b>	<b>WAT<sub>FTIR</sub> (°C)</b>	<b>Error absoluto (°C)</b>
CP1	32,0	31,0	1
CP2	38,0	38,0	0
CP3	31,0	30,5	0,5
CP4	26,0	25,0	1
CP5	39,0	28,0	11,0

**Tabla 5. Análisis comparativo en crudos nafténicos**

<b>Crudos nafténicos</b>			
	<b>WAT<sub>DSC</sub> (°C)</b>	<b>WAT<sub>FTIR</sub> (°C)</b>	<b>Error absoluto (°C)</b>
CN1	31,0	31,5	0,5
CN2	22,5	22,0	0,5
CN3	18,5	19,0	0,5
CN4	29,5	29,0	0,5
CN5	31,0	30,0	1,0

Tal y como puede observarse los resultados obtenidos por ambas técnicas son similares e independientes de la naturaleza del crudo a excepción del crudo CP5.

Para tratar de explicar esta desviación, se analizó en mayor detalle dicho crudo. En primer lugar se llevó a cabo la determinación de la WAT por FTIR con el fin de determinar su reproducibilidad. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 17.



**Figura 17. Estudio de reproducibilidad del crudo CP5**

En la tabla 6 se recogen los valores de la WAT calculados en los 3 ensayos para el crudo CP5 y el valor de la WAT expresado como media y desviación estándar.

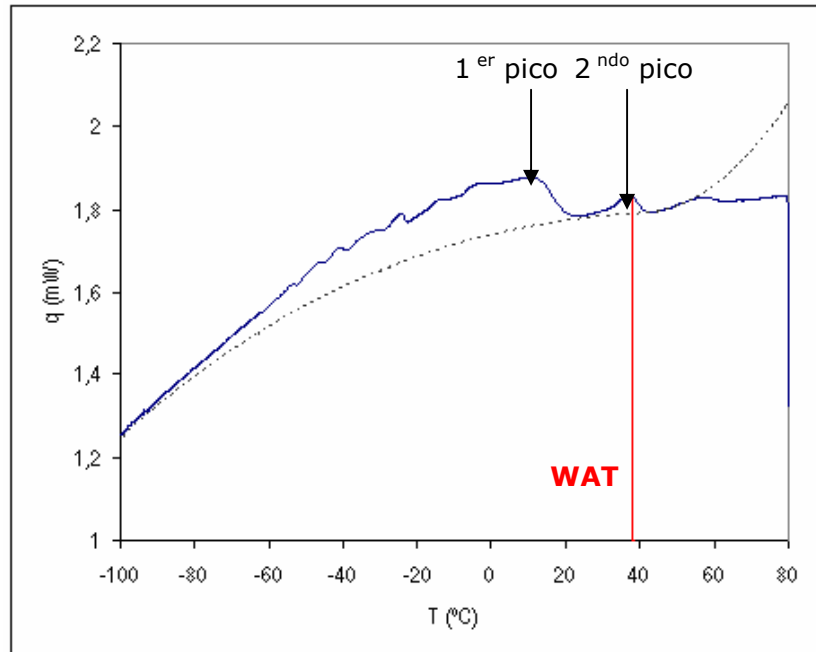
**Tabla 6. Determinación de la WAT del crudo CP5**

<b>Crudo CN5</b>	
<b>WAT (°C)</b>	
<b>Ensayo 1</b>	28,0
<b>Ensayo 2</b>	28,0
<b>Ensayo 3</b>	27,0
<b>27,7±0,6</b>	

De acuerdo con los resultados obtenidos, el valor de la WAT calculado mediante FTIR es fiable.



Para determinar posibles anomalías en los valores obtenidos por DSC se analizó en detalle en correspondiente termograma. El termograma obtenido mediante DSC para el crudo CP5 se muestra en la figura 18.



**Figura 18. Determinación de la WAT para el crudo CP5 mediante DSC**

Como puede observarse, el termograma del crudo CP5 presenta un doble pico debido las parafinas precipitables presentan dos distribuciones diferenciadas. De manera que el primer pico, obtenido a temperaturas más bajas, corresponde a las parafinas más ligeras, que precipitan a una menor temperatura y el segundo, obtenido a temperaturas más altas, a las más pesadas.

Por tanto, la razón de las desviaciones encontradas entre los valores de la WAT obtenidos por FTIR y DSC son debidos a que la técnica de FTIR no es sensible para determinar valores de dobles WAT en crudos que presentan distribución de parafinas mientras que DSC si lo es.

A pesar de ésta limitación de la técnica FTIR, los crudos que presentan doble WAT no son habituales.

## 5.2 DETERMINACIÓN DE LA CURVA DE PRECIPITACIÓN

### 5.2.1 Determinación de la curva de precipitación mediante FTIR

Como ya se ha comentado, la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier permite obtener la curva de precipitación de crudos de petróleo. Para ello, una vez obtenido el espectros, se relaciona la absorbancia integrada con la cantidad de sólido.

La absorbancia y la cantidad de sólido pueden relacionarse mediante la Ecuación 1.

$$\text{Sólido precipitado (\%peso)} = C \cdot [(A_{\text{total}} - A_{\text{ext. Liq.}}) / A_{\text{total}}] \cdot 100 \quad [1]$$

Donde:

- C es una constante de valor 1 [19]
- $A_{\text{total}}$  es la absorbancia integrada obtenida a cada temperatura de operación.
- $A_{\text{ext,liq}}$  es la absorbancia de la fase líquida extrapolada.

En la figura 19 se ilustra el cálculo de los parámetros descritos:

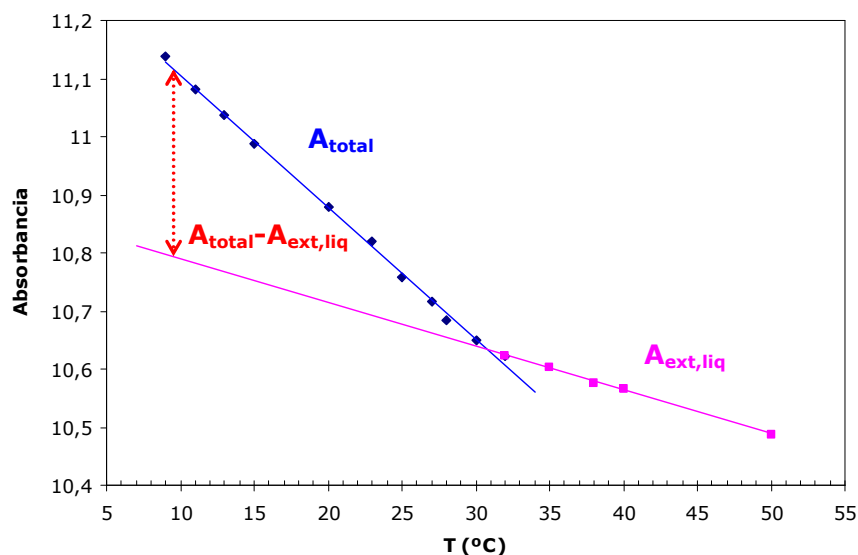
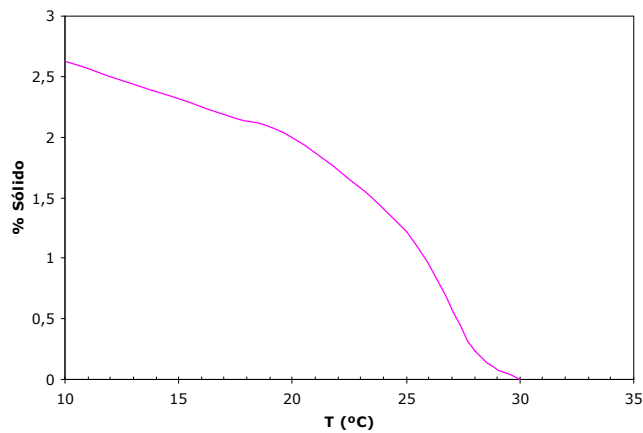


Figura 19. Determinación de la WAT mediante FTIR

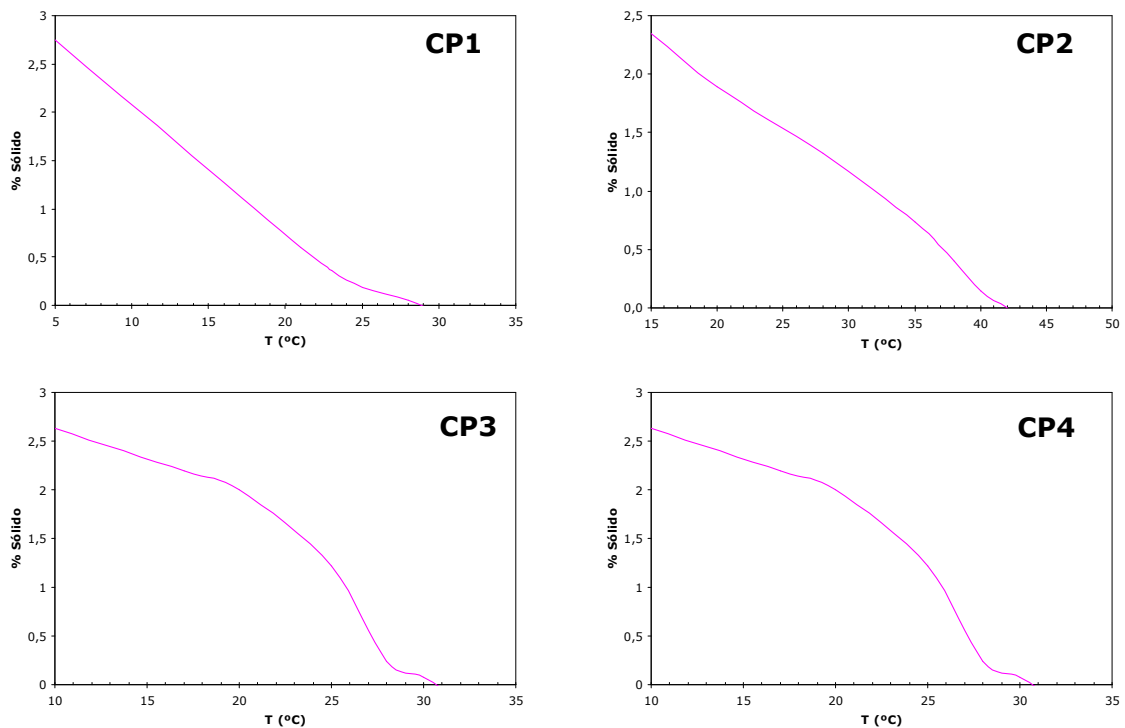
La WPC o curva de sólido precipitado es la representación del porcentaje de sólido frente a la temperatura de ensayo. En la figura 20 se muestra un ejemplo.



**Figura 20. Determinación de la WPC mediante FTIR**

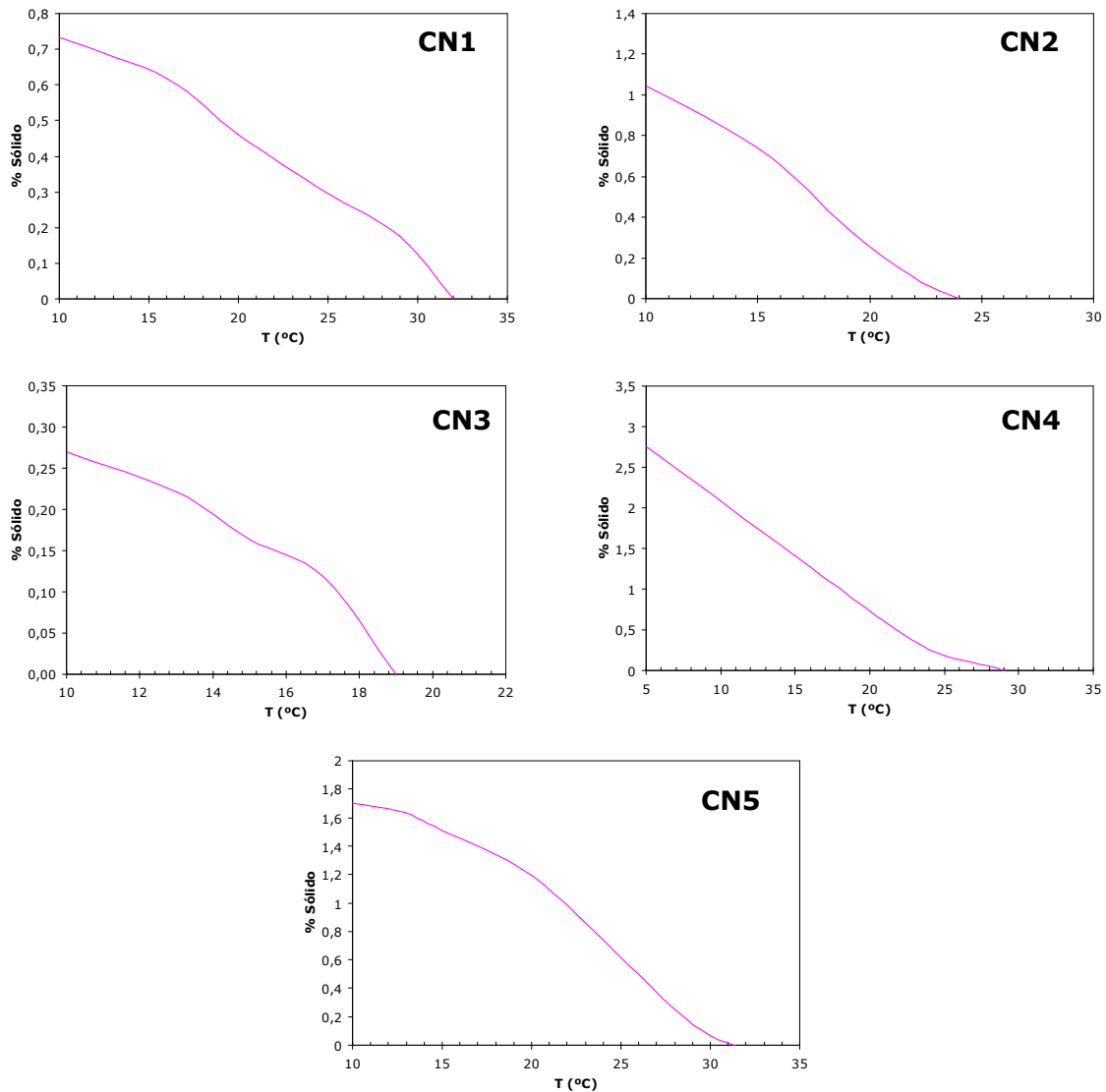
Siguiendo la misma metodología, se determinó la curva de precipitación de los crudos seleccionados para este trabajo. Los resultados obtenidos se recogen a continuación.

### **I. Crudos parafínicos**



**Figura 21. Determinación de la WPC en crudos parafínicos**

## II. Crudos nafténicos



**Figura 22. Determinación de la WPC en crudos nafténicos**

Tal y como puede observarse, al aumentar la temperatura la cantidad de sólido precipitado disminuye tal y como era de esperar. La temperatura a la que el porcentaje de sólido precipitado es cero corresponde a la WAT.

Del mismo modo, puede apreciarse que los crudos parafínicos presentan mayor porcentaje de sólido. Este resultado se explica debido a la propia naturaleza del crudo.

### 5.2.2 Determinación de la curva de precipitación mediante DSC

Las curvas de precipitación en función de la temperatura también se pueden determinar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) tal y como se ha comentado anteriormente.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los distintos crudos objeto de éste trabajo.

#### I. Crudos parafínicos

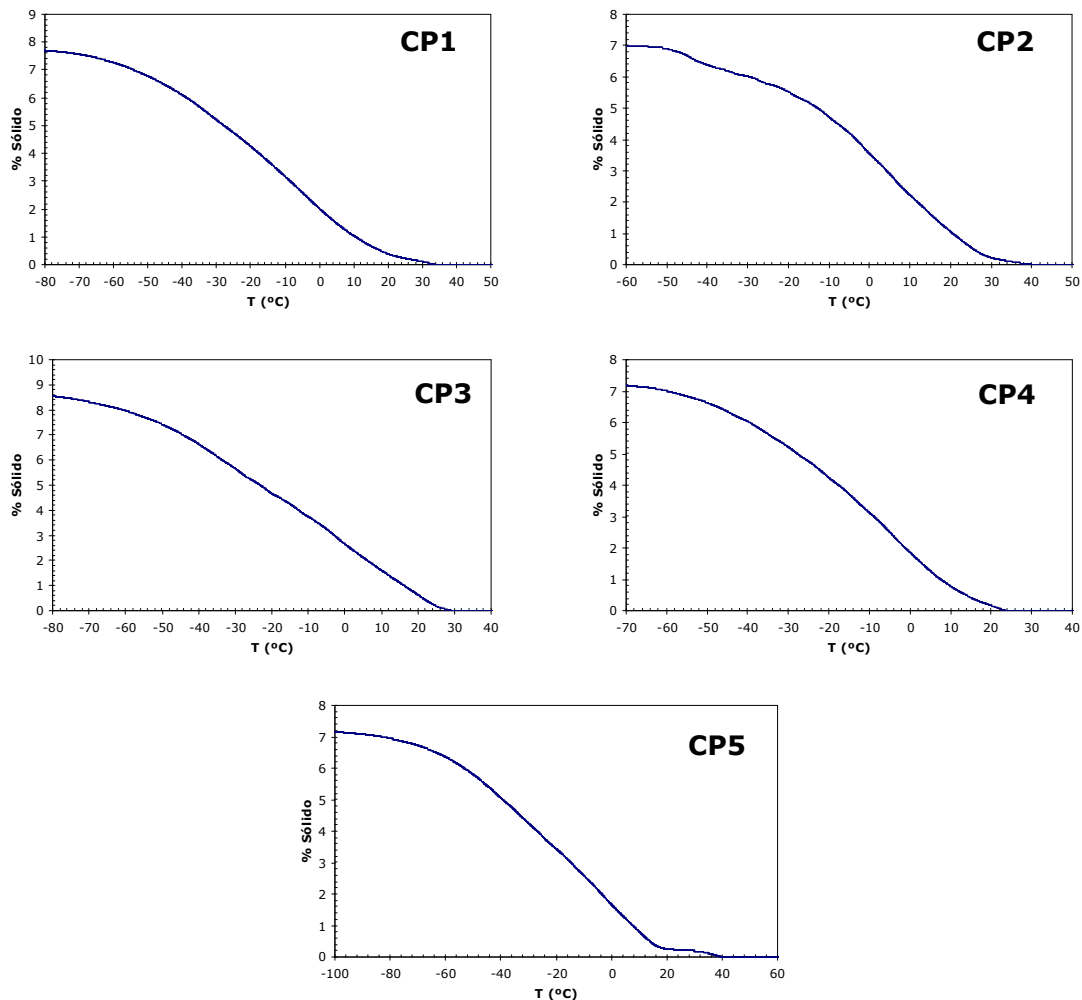
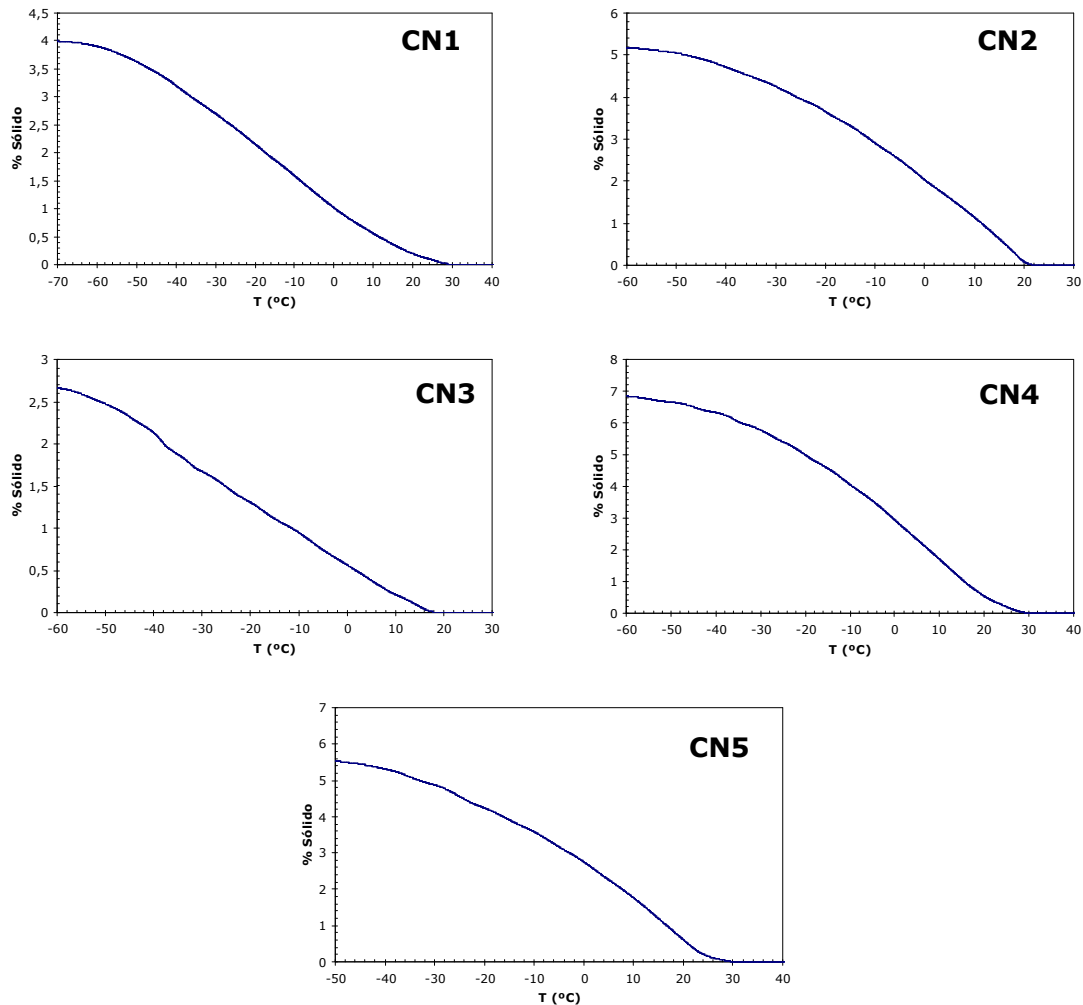


Figura 23. Obtención de la WPC mediante DSC de crudos parafínicos

En la curva de sólido del CP5 (figura 23) se observa nítidamente la cola que corresponde a la distribución de parafinas que precipitan a mayor temperatura.

## II. Crudos nafténicos

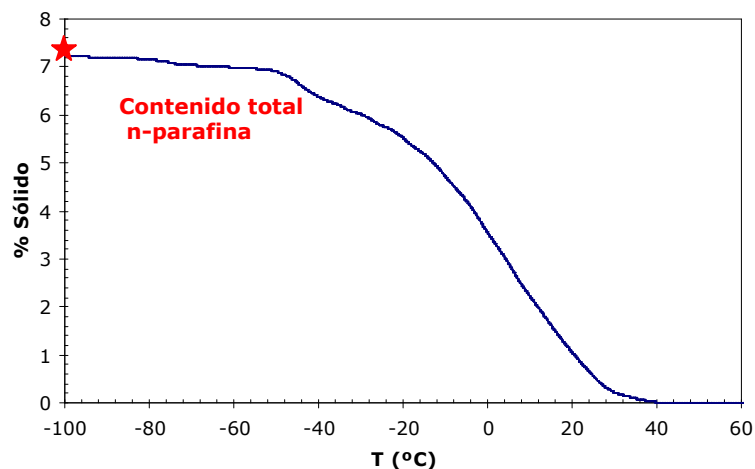


**Figura 24. Obtención de la WPC mediante DSC en crudos nafténicos**

A partir de las curvas de sólido obtenidas mediante DSC puede comprobarse que la naturaleza del crudo afecta a la cantidad de parafina precipitada. A la vista de las figuras mostradas, puede observarse como los crudos parafínicos presentan menor pendiente que los nafténicos, es decir, que los crudos parafínicos precipitan en un rango mayor de temperaturas debido a la presencia de parafinas ligeras y pesadas.

Si se observan los porcentajes de sólido precipitado obtenido en cada crudo, se aprecia que a una misma temperatura el porcentaje de sólido obtenido para crudos parafínicos es mayor que en el caso de los crudos nafténicos como cabía esperar.

Mediante DSC se puede determinar el contenido total de parafinas presentes en el crudo. En la figura 25 se muestra como se determina gráficamente dicho parámetro a partir de la curva de sólido.



**Figura 25. Determinación del contenido total de parafinas**

En la tabla 7 se recoge el contenido total de parafina de los distintos crudos empleados en este trabajo.

**Tabla 7. Contenido total de n-parafina de los distintos crudos**

<b>Crudos parafínicos</b>		<b>Crudos nafténicos</b>	
<b>% Sólido total</b>		<b>% Sólido total</b>	
CP1	7,7	CN1	4,0
CP2	7,0	CN2	5,2
CP3	8,5	CN3	2,7
CP4	7,2	CN4	6,8
CP5	7,2	CN5	5,5

Tal y como era de esperar, los crudos parafínicos presentan mayor porcentaje de parafinas precipitables debido a su propia naturaleza.

En la tabla 8 se muestra la WAT calculada para cada crudo y el porcentaje de n-parafina total precipitable.

**Tabla 8. Caracterización de los crudos**

	<b>Crudos parafínicos</b>		<b>Crudos nafténicos</b>		
	<b>% Sólido total</b>	<b>WAT (°C)</b>	<b>% Sólido total</b>	<b>WAT (°C)</b>	
CP1	7,7	32,0	CN1	4,0	31,0
CP2	7,0	38,0	CN2	5,2	22,5
CP3	8,5	31,0	CN3	2,7	18,5
CP4	7,2	26,0	CN4	6,8	29,5
CP5	7,2	39,0	CN5	5,5	31,0

Si se comparan los crudos CP4 y CP5, se observa que aunque el contenido en parafina total precipitable es el mismo, la WAT en el caso del crudo CP5 es mayor que en el caso CP4 esto es debido a que las parafinas del crudo CP5 son más ligeras y por tanto, precipitan a temperaturas más altas. Si se comparan dos crudos nafténicos de similar contenido en parafinas como por ejemplo CN2 y CN3 se puede afirmar que el CN2 contiene parafinas más pesadas puesto que presenta una menor WAT.

Al comparar el crudo CP3 y CN1 se observa que el valor de la WAT calculado es el mismo aunque son dos crudos de distinta naturaleza. Esto es debido a que WAT depende del tipo de parafinas que contiene el crudo de forma que en crudos que contiene parafinas más ligeras presentarán WAT más bajas.

### **5.2.3 Análisis comparativo de resultados**

En este apartado se comparan las curvas de precipitación obtenidas mediante FTIR, DSC y las curvas de sólido obtenidas experimentalmente que están disponibles de trabajos previos.

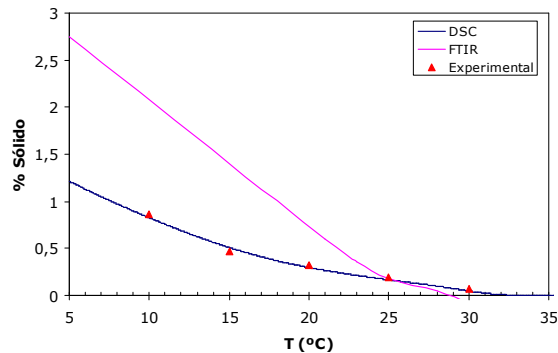
Las curvas de sólido experimentales que han sido obtenidas mediante precipitación fraccionada no se pueden comparar directamente con las obtenidas mediante DSC y FTIR debido a que los cristales de parafina recogidos en cada fracción contienen crudo embebido en su estructura. Por lo tanto, es necesario calcular el crudo embebido para corregir los resultados experimentales y poder llevar a cabo la comparación [21].



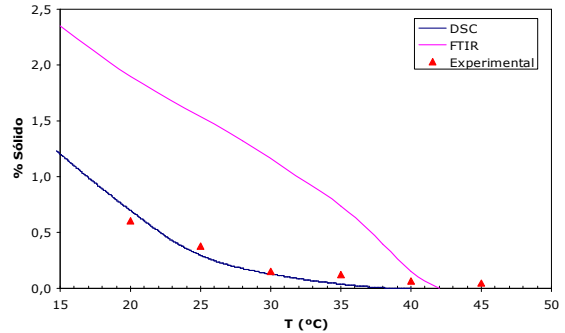
A continuación se muestran las curvas de precipitación obtenidas mediante FTIR, DSC y la curva experimental corregida.

### I. Crudos parafínicos

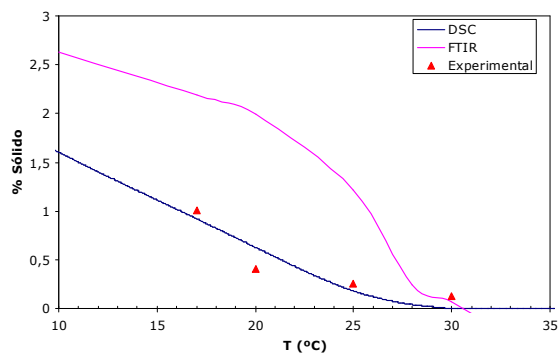
**CP1**



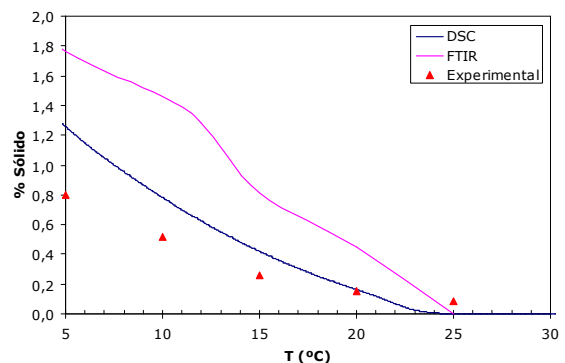
**CP2**



**CP3**



**CP4**



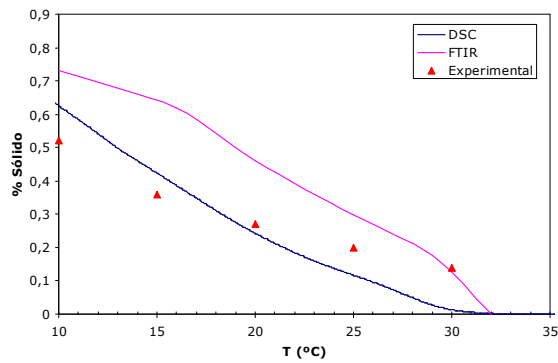
**Figura 26. Obtención de la curva de precipitación de crudos parafínicos**

A la vista de las figuras mostradas anteriormente, se puede observar mayor correspondencia entre la curva experimental y la obtenida mediante DSC. Por tanto, DSC es una técnica válida para obtener la curva de precipitación de crudos de naturaleza parafínica ya que se aproximan en gran medida a la curva experimental corregida. El análisis por FTIR no resulta una técnica apropiada para el cálculo de la curva de precipitación ya que sobreestima la cantidad parafina precipitada.

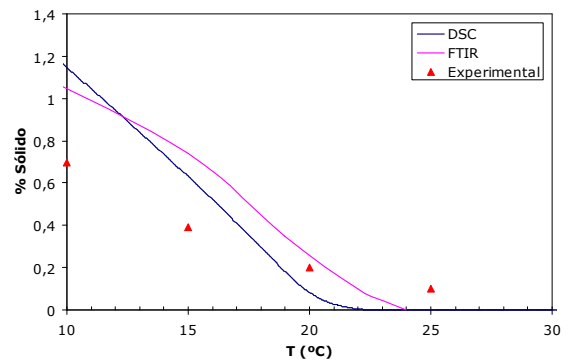
## II. Crudos nafténicos

A continuación se muestran las curvas de precipitación obtenidas mediante FTIR, DSC y la curva experimental corregida en el caso de crudos nafténicos.

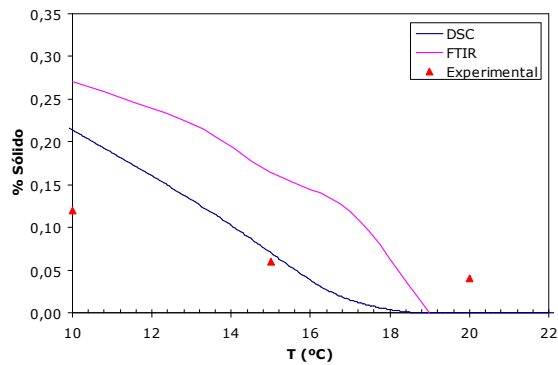
**CN1**



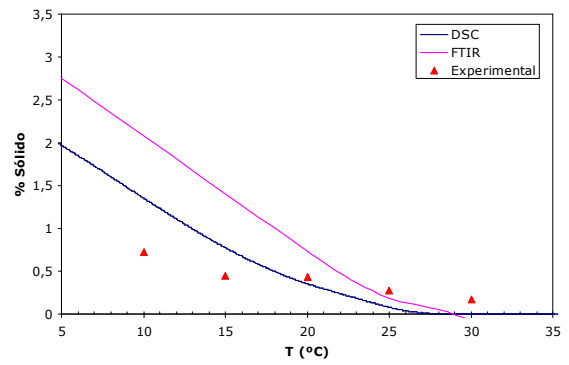
**CN2**



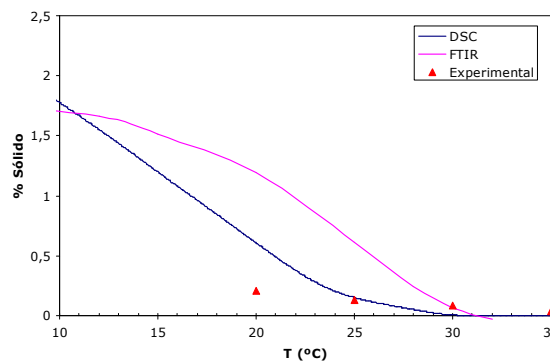
**CN3**



**CN4**



**CN5**



**Figura 27. Obtención de la curva de precipitación de crudos nafténicos**

En el caso de los crudos de naturaleza nafténica, ninguna de las técnicas estudiadas reproduce los resultados obtenidos experimentalmente. No obstante, DSC proporciona mejores resultados.

## **6. CONCLUSIONES**

---

## 6. CONCLUSIONES

- La determinación de la temperatura de precipitación mediante FTIR proporciona resultados reproducibles en crudos de naturaleza parafínica y nafténica.
- Los valores de la WAT obtenidos mediante FTIR son fiables tanto en crudos de naturaleza parafínica como nafténica.
- La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier no es sensible a crudos que presentan distribución doble de parafinas precipitables, por lo que en crudos que presenten dicha peculiaridad, se recomienda el empleo de otras técnicas como puede ser la calorimetría diferencial de barrido.
- Aunque potencialmente la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se puede emplear para determinar la curva de precipitación, los resultados obtenidos en este trabajo no son fiables.

### 6.1 Recomendaciones futuras

- Profundizar en el estudio de la reproducibilidad y fiabilidad de la técnica de FTIR en crudos que presenten alto contenido en parafinas para comprobar si la curva de precipitación obtenida en este tipo de crudos proporciona buenos resultados con el fin de determinar el rango de aplicación de la técnica.
- Determinación de la WAT y la WPC utilizando distintos refrigerantes y sistemas de refrigeración con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos por FTIR

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

---

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ángel Vian Ortuño. **Introducción a la Química Industrial.** Editorial Reverté S.A. *Capítulo 12: El Petróleo y el Gas Natural, materias primas para la Industria Química.*
- [2] M.A. Ramos Carpio. **Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica.** Editorial: Fundación Fomento Innovación Industrial. ISBN: 84-605-6755-9.
- [3] Juan Miguel Moreno. **Apuntes de Tecnología del Petróleo.**
- [4] Jacinto Monge Gutierrez. **Apuntes de Química Industrial.**
- [5] Wauquier, J. P. **El Refino del Petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación.** Editorial: Díaz Santos.
- [6] Juan Carlos Sotomayor. **Las Fases Sólidas Orgánicas en la Explotación de Petróleo y Gas - Una Contribución al Análisis de sus Causas.** GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL 2008.
- [7] Carmen Martos, Baudilio Coto, Juan J. Espada, María D. Robustillo, Susana Gómez and José L. Peña. **Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature.** *Energy & Fuels.* Vol 22, pp.708-714, 2008.
- [8] Ahmed Hammami, John Ratulowski, and Joao A.P. Coutinho. **Cloud Points: Can We Measure or Model Them?** *Petroleum Science and Technology.* Vol. 21, Nos. 3 &4, pp. 345-358, 2003.
- [9] C.Lira-Galeana, A. Firoozabadi, John M. Prausnitz. **Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures.** *Aiche Journal,* Vol. 42, No.1, pp.239-248. 1996.
- [10] João A.P. Coutinho, Véronique Ruffier-Meray. **A New Method for Measuring Solid-Liquid Equilibrium Phase Diagrams Using Calorimetry.** *Fluid Phase Equilibria* Vol.148, pp. 147-160.1998.

- [11] Huang Qiyu, Wang Jifeng and Zhang Jinjum. **Physical properties of wax deposits on the wall of crude pipelines.** *Pet.Sci.*(2009)6:64-68
- [12] UOP Method 46-85. **Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts.**
- [13] E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Stringler. **Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline.** *Journal of Petroleum Technology.* 1981
- [14] Baudilio Coto, Carmen Martos, Jose L. Pena, Juan J. Espada, Maria D. Robustillo. **A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation.** *Fuel, Vol. 87, pp. 2090–2094.*2008.
- [15] Karen S. Pedersen and Hans P. Ronningsen. **Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils.** *Energy & Fuels* 2003, 17, 321-328.
- [16] <http://www.paraffincleaner.com>
- [17] Walther B. Pedersen, Asger B. Hansen, Elfinn Larsen, and Anne B. Nielsen **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR.** *Energy & Fuels. Vol.5, pp. 908-913.*1991.
- [18] Barbara J. Musser and Peter K. Kilpatrick. **Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils.** *Energy & Fuels. Vol. 12, pp. 715-725.*1998.
- [19] Roehner, R., Hanson, F. **Determination of Wax Precipitation Temperature and Amount Precipitated Solid Wax versus Temperature for Crude Oils Using FT-IR Spectroscopy.** *Energy & Fuels* 15,756-763 (2001).
- [20] Asier B. Hansen, Elfinn Larsen, Walter B. Pedersen, and Anne B. Nielsen. **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Disolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry.** *Energy & Fuels Vol.5, pp. 914-923.* 1991.



[21] Ana Greño Cano. **Fraccionamiento de crudos por enfriamiento.** *Proyecto de Fin de Carrera, Universidad Rey Juan Carlos (2008-2009)*

[22] Raquel Vázquez Rodríguez. **Precipitación fraccionada de parafinas en crudos de petróleo.** *Proyecto de Fin de Carrera, Universidad Rey Juan Carlos (2008-2009).*